

N° d'ordre : 3794

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de recherche : CERNE2D

Structure de recherche : LS3MN2E

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie analytique et environnement

Présentée et soutenue le : 26/06/2023 par :

EL BARAMOUSSI EL MEHDI

**Caractérisation et analyse des propriétés physico-chimiques des polluants
particulaires atmosphérique à Orléans (France) et étude de dégradation de
cétones dans l'atmosphère**

Jury

Lahcen EL MAIMOUNI	PES, Faculté Polydisciplinaire Ouarzazate	Président/ Rapporteur
Rajaâ CHERKAoui EL MOURSli	PES, Université Mohammed V Rabat	Rapporteuse/Examinatrice
Najoua LABJAR	PH, Université Mohammed V Rabat	Rapporteuse/Examinatrice
Yangang REN	Professeur au RCEES-CAS - Pékin	Examinateur
Mimoun HARNAFI	PES, Université Mohammed V Rabat	Examinateur
Abdelwahid MELLOUKI	Directeur de recherche au CNRS - Orléans	Co-encadrant
Souad ELHAJJAJI	PES, Université Mohamed V Rabat	Directrice de thèse

Année universitaire : 2023/2024

DEDICACE

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

- **À ma famille, elle qui m'a doté d'une éducation digne, son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui :**
- **À l'homme, ma précieuse offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon Cher Père Ali.**
- **À la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureux : mon adorable mère Amina.**
- **À vous mes frères et sœurs (Youssef, Salima, Reda, Zakaria, Ibrahim) qui m'avaient toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études.**
- **Je dédie cet événement marquant de ma vie à la mémoire de mon grand-père Abdou Rabih et ma grande mère Khadija disparus au cours de cette thèse. Qui m'ont toujours encouragé à faire et à terminer cette thèse. Puisse Dieu, le tout-puissant, les avoirs en sa sainte miséricorde**

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire ICARE du CNRS à Orléans.

Au terme de ce mémoire, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à toutes celles et ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier très chaleureusement, mon premier directeur de thèse Monsieur **HARNAFI Mimoun**, Professeur d'encadrement supérieur pour tout ce qu'il m'a appris tout au long de ce travail de recherche, pour son encadrement précieux et ses précieux conseils, sa disponibilité, et pour la grande rigueur scientifique. Je le remercie du fond de cœur pour ces années de thèse au sein de l'Institut Scientifique de Rabat.

Je voudrais dans un premier temps remercier très chaleureusement, ma directrice de thèse Madame. **EL HAJJAJI Souad**, Professeur d'encadrement supérieur pour ses précieux conseils, et sa disponibilité pour avoir repris le relais après le départ à la retraite de mon Directeur de thèse le Professeur

M. HARNAFI Mimoun.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury, d'être intéressés à mon travail de recherche. Et plus particulièrement Monsieur **Lahcen EL MAIMOUNI**, (PES) Doyen de la Faculté Polydisciplinaire Ouarzazate, président du jury pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail de recherche, et également un grand connaisseur dans ce domaine, d'avoir accepté d'être président de ce manuscrit et d'avoir pris du temps pour le lire.

Madame **CHERKAoui EL MOURSLI Rajaâ**, Professeur d'encadrement supérieur pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail de recherche, et le soutien qui m'a beaucoup aidé en mobilisant tous les moyens possibles pour l'avancement dans la deuxième partie de recherche, en tant que responsable de la contribution de l'Université Mohammed V au projet MARSU. Veuillez trouver ici l'expression de mon entière gratitude d'avoir accepté d'être un membre de jury en tant que rapporteur, je vous remercie d'avoir pris du temps pour le lire.

Madame **LABJAR Najoua**, Professeure d'habilitation à l'ENSAM de Rabat, qui a accepté de faire partie de mon jury de thèse en tant que rapporteur, veuillez trouver ici mon entière gratitude.

Mes plus vifs remerciements à Monsieur **MELLOUKI Abdelwahid**, Directeur de recherche au CNRS d'Orléans, Laboratoire ICARE, groupe Réactivité Atmosphérique (RA), de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour conduire mes recherches pendant un an dans le cadre du projet MARSU. Avec lui j'ai eu de nombreux échanges fructueux. Ces discussions scientifiques, toujours intéressantes m'ont beaucoup aidé à voir plus large et à faire une auto évaluation dans le domaine de la recherche atmosphérique.

Monsieur **REN Yangang**, Professeur au RCEES-CAS à Pékin, pour ses conseils et les discussions que j'ai eues avec lui et qui m'ont aidé et facilité mon avancement lors de mon séjour au sein de l'équipe Réactivité Atmosphérique en France.

Monsieur **Abderrazak YAHYAOU**, Responsable service études à Lig'Air, avec qui j'ai eu la chance de pouvoir travailler. Sa rigueur, sa capacité d'analyse et ses très nombreuses connaissances m'ont permis de progresser et ont répondu à plusieurs de mes préoccupations.

La Faculté des Sciences et l'Institut Scientifique sont deux piliers de la recherche au Maroc, ils m'ont donné l'honneur de bénéficier de leurs infrastructures ; à cet effet, je remercie respectivement Messieurs le Doyen et le Directeur de ces deux établissements.

Ce travail a été réalisé en grande partie à l'Institut Scientifique avec l'équipe OSST. La FSR et tout son personnel chercheur m'ont toujours accueilli et simplifié les procédures administratives. Le CeDOC de la Faculté exerce un rôle facilitateur, ainsi je remercie le directeur du CeDOC pour sa disponibilité et son suivi.

Grâce à l'appui du Ministère de l'enseignement supérieur, j'ai pu bénéficier de la bourse d'état durant trois années. Merci.

Je suis très reconnaissant au programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne, pour le financement de mon séjour au laboratoire ICARE-CNRS (Orléans, France).

Enfin, un grand merci à ma grande famille ainsi que mes amis qui ont égayé mon séjour à Orléans, je cite le groupe RA à l'ICARE ainsi que mes collègues au de l'équipe Ondes sismiques et structures de la terre au Maroc pour leurs encouragements.

RESUME

L'étude des concentrations des particules et des gaz en employant l'ambient ion moniteur AIM au Supersite CNRS d'Orléans. Nous a permis de fournir des mesures en temps réel de la concentration massique de la composition inorganique des particules et des gaz dans l'air à une résolution temporelle d'une heure. Pour l'AIM, nous nous intéressons aux composés les plus dominants dans les phases particulaires. Nous présentons également la concentration atmosphérique de carbone noir (BC) sur une période de près de 5 ans (mi-2017 - 2021) à l'aide d'un Aéthalomètre AE33. Nous avons comparé la concentration massique AIM+BC avec le compteur d'aérosols LOAC. Une étude de la trajectoire atmosphérique rétrograde d'une période de pollution utilisant le modèle (Hysplit) a été effectuée. Le comportement du niveau atmosphérique de BC avec le verrouillage du COVID-19 a également été analysé. Cette étude fournit une entrée de base de données de mesure du BC à long terme pour les modèles de qualité de l'air et de climat. Le deuxième chapitre rapporte de nouvelles informations cinétiques et mécaniques sur la chimie atmosphérique des cétones. Des méthodes de vitesse absolue et relative ont été utilisées pour déterminer les constantes de vitesse des réactions OH avec la 2-méthyl-3-pentanone (2M3P), la 3-méthyl-2-pentanone (3M2P) et la 4-méthyl-2-pentanone (4M2P), trois composés largement utilisés dans l'industrie. Ce travail constitue la première étude de dépendance à la température des réactions de l'OH avec 2M3P et 3M2P. Des études de produits à partir des réactions d'OH avec les cétones étudiées ont été menées dans une chambre de simulation de 7,3 m³ en utilisant PTR-ToF-MS, UHPLC-MS et GC-MS. Une série de composés carbonylés à chaîne courte comprenant le formaldéhyde, l'acétone, l'acétaldéhyde, le 2-butanone et le 2-méthylpropanal ont été observés comme produits. En combinant les rendements en carbonyles mesurés avec ceux estimés à partir de la méthode SAR, nous proposons différents schémas de dégradation mécaniste des cétones étudiées initiées par réaction avec des radicaux OH.

Mots-clefs : concentration massique, carbone noir, cétones, chambre de simulation.

ABSTRACT

The study of the concentrations of particles and gases using the ambient ion monitor AIM at the CNRS Supersite in Orléans. Enabled us to provide real-time measurements of the mass concentration of inorganic composition of particles and gases in the air at a time resolution of one hour. For AIM, we are interested in the most dominant compounds in the particulate phases. We also present the atmospheric concentration of black carbon (BC) over a period of almost 5 years (mid-2017 - 2021) using an Aethalometer AE33. We compared the AIM+BC mass concentration with the LOAC aerosol counter. A study of the retrograde atmospheric trajectory of a pollution period using the model (Hysplit) was carried out. The behavior of the BC atmospheric level with the COVID-19 lockdown was also analyzed. This study provides a long-term BC measurement database input for air quality and climate models. The second chapter reports new kinetic and mechanical information on the atmospheric chemistry of ketones. Absolute and relative rate methods were used to determine the rate constants of OH reactions with 2-methyl-3-pentanone (2M3P), 3-methyl-2-pentanone (3M2P), and 4-methyl-2-pentanone (4M2P), three compounds widely used in industry. This work constitutes the first study of the temperature dependence of the reactions of OH with 2M3P and 3M2P. Product studies from the reactions of OH with the studied ketones were conducted in a 7.3 m³ simulation chamber using PTR-ToF-MS, UHPLC-MS and GC-MS. A series of short-chain carbonyl compounds including formaldehyde, acetone, acetaldehyde, 2-butanone, and 2-methylpropanal were observed to be produced. By combining the carbonyl yields measured with those estimated from the SAR method, we propose different mechanistic degradation schemes of the studied ketones initiated by reaction with OH radicals.

Key Words : mass concentration, black carbon, ketones, simulation chamber.

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 Variation typique de la pression et de la température avec l'altitude, A base des divisions de l'atmosphère en diverses régions	6
Figure I. 2 Concentration de SO ₂ et de fumée ainsi que le taux de mortalité pendant l'épisode de smog de 1952.	8
Figure I. 3 Bilan moyen mondial du rayonnement et de l'énergie par unité de surface terrestre Unité Wm ⁻² . Figure adapter de Wild avec quelques modifications.....	11
Figure I. 4 Le système de pollution atmosphérique	13
Figure I. 5 5 Emission annuel de COV en Europe pour l'année 1990	19
Figure I. 6 Distribution typique de la taille (A) et de la masse des particules (B) atmosphériques et des compositions chimiques dans différentes gammes de tailles de particules.	22
Figure I. 7 Schéma de principe d'un impacteur en cascade	29
Figure I. 8 Schéma du spectromètre de masse en aérosol.....	31
Figure I. 9 État de mélange des espèces secondaires sur divers types de particules simples ATOFMS échantillonnés dans une section industrielle/résidentielle de Mexico. L'échelle de couleur représente la fraction de particules au sein d'un seul type de particules.....	37
Figure II. 1 Pénétration pulmonaire des particules. [Source : © Encyclopédie de l'Environnement].....	41
Figure II. 2 Capture d'écran du Super-site d'échantillonnage à Orléans en France au sein du campus CNRS (Centre National de Recherche Scientifique).	44
Figure II. 3 Schéma du système d'ambient ion moniteur - chromatographe ionique (AIM - IC) dans la configuration d'origine	46
Figure II. 4 Schéma de la configuration d'étalonnage des particules externes.	51
Figure II. 5 Moyennes journalières des concentrations massiques de BC et de PM ₁₀ mesurées par l'Aethalomètres AE33 et BAM 1020 de 2017 à 2020 dans le Super Site Orleans. Les moyennes journalières ont été calculées de 0h00 à 0h00.....	57
Figure II. 6 Moyenne quotidienne des variations saisonnières des concentrations de BC et de PM ₁₀ du septembre 2017 au juillet 2020.	62
Figure II. 7 Les concentrations massiques horaires des principales compositions chimiques mesurées par AIM (Ambient Ion Monitor) en 2018 à Orléans.	63
Figure II. 8 Série chronologique de la concentration massique des espèces PM ₁₀ (ammonium, chlorure, nitrate, sulfate, matières organiques), BC au Super-site; la partie sélectionnée (couleur jaune) présente la période polluée étudiée.....	65
Figure II. 9 Série chronologique des données météorologiques (température, pression, humidité, direction du vent, vitesse du vent) avec une petite boussole météorologique.....	65
Figure II. 10 Concentration massique saisonnière moyenne de PM ₁₀ et la composition chimique correspondante mesurée par l'AIM en 2018.....	68
Figure II. 11 Composition massique moyenne de PM ₁₀ (approximée comme AIM+BC) pour le Super-site pendant cette période	69

Figure II. 12 Panel (a): Comparaison des séries chronologiques de l'AIM + BC avec le BAM PM10. Panel (b): Nuages de points et ajustements linéaires pour les comparaisons données AIM + BC et BAM PM10 en périodes de 1h.	71
Figure II. 13 Des captures de trajectoire arrière de 120 heures à différentes altitudes (120, 500 et 1000 m A.G.L) pour les trois périodes de pollution du 22 au 25 février, du 18 au 22 mars et du 18 au 21 mai 2018.....	73
Figure II. 14 Tendances sur quatre ans du BC au supersite pour la période 2018-2021.	74
Figure II. 15 Variations diurnes moyennes de BC au cours des différentes saisons pour la période 2017-2021.	75
Figure II. 16 Profils diurnes moyens de BC, BC _{wb} et BC _{ff} pendant les week-ends et les jours de semaine	77
Figure II. 17 Séries temporelles des concentrations BC, BC _{ff} et BC _{wb} pour les trois confinements en France, Séries temporelles des concentrations BC, BC _{ff} et BC _{wb} pour les trois confinements en France, (a) 1er confinement: avant confinement (6 mars–26 mars 2020), pendant confinement (27 mars–10 mai 2020) et après confinement (11 mai– 10 juin 2020); (b) 2eme confinement: avant le confinement (29 septembre-28 octobre 2020), pendant le confinement (29 octobre-15 décembre 2020) et après le confinement (16 décembre 2020-16 janvier 2021) ; (c) 3eme confinement : avant le confinement (17 février-16 mars 2021), pendant le confinement (17 mars-3 mai 2021) et après le confinement (4 mai-3 juin 2021)	78
Figure II. 18 Graphiques en colonnes du BC moyen, du BC _{ff} et du BC _{wb} pour les trois confinements en France, (a) 1er confinement : avant le confinement (6 mars–26 mars 2020), pendant le confinement (27 mars–10 mai 2020) et après le confinement (11 mai– 10 juin 2020)	79
Figure II. 19 Moyennes mensuelles de BC _{wb} et BC _{ff} dans la ville d'Orléans	81
Figure III. 1 Schéma du montage expérimental de la photolyse laser pulsée-fluorescence induite par laser[227]	94
Figure III. 2 Tracés de données cinétiques relatives de la réaction de 2M3P (a), 3M2P (b) et 4M2P (c) avec des radicaux OH en utilisant le propane, le n-butane, le n-hexane et le cyclohexane comme composés de référence. 4 exp. = 4 courses. réf. = référence	99
Figure III. 3 Graphique de la concentration ($k'-k_0'$) par rapport à 2M3P et 3M2P à température ambiante (296-303 K). Les lignes représentent l'ajustement linéaire des moindres carrés. Remarque : $k' = k_{\text{ketone}} \times [\text{ketone}] + k_0'$, k_{ketone} est la constante de vitesse de la réaction radicalaire OH avec les cétones. $k_0' = k_{\text{H}_2\text{O}_2} \times [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{\text{diff}}$, $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ est la constante de vitesse de la réaction du radical OH avec H ₂ O ₂ et k_{diff} est la vitesse de désintégration du radical OH due à la perte de diffusion.....	103
Figure III. 4 Tracés de $k_{2\text{M3P}}$ et $k_{3\text{M2P}}$ vs $1000 / T$. Les lignes pleines représentent les ajustements des moindres carrés du paramètre d'Arrhenius aux points de données individuels à différentes températures. L'incertitude de chaque point est de 2σ . Les données de dépendance à la température pour la réaction des radicaux OH avec 4M2P proviennent de Le Calvé et al. (1998).....	104

- Figure III. 5 Tracés des quantités de produits formés par rapport aux 2M3P (a) et 3M2P (b) et 4M2P (c) consommés, respectivement La concentration des produits est corrigée par leur formation à partir de la photolyse (254 nm) de 2M3P, 3M2P, 4M2P et leur consommation par réaction avec le radical OH, photolyse (irradiation 254 nm), dilution (taux de décroissance du SF₆). L'acétone, l'acétaldéhyde, le 2-butanone, le 2,3-butanedione, le 2-méthylpropanal ont été contrôlés par PTR-ToF-MS et HCHO a été suivi par le moniteur Aerolaser 4021. Exp. = expérience108
- Figure III. 6 (a-d): Réaction des radicaux OH avec 2M3P: mécanisme proposé conduisant à la formation des produits de réaction observés. Les composés en bleu représentent des produits observés expérimentalement. L'importance relative attendue des voies possibles de réaction RO· est indiquée par les flèches: $\rightarrow > \nrightarrow$; les intermédiaires de RO·/RO₂·sont indiqués par $\rightarrow$115
- Figure III. 7 (a-d): Réaction des radicaux OH avec 3M2P: mécanisme proposé conduisant à la formation des produits de réaction observés. Les composés en bleu représentent des produits observés expérimentalement. L'importance relative attendue des voies possibles de réaction RO· est indiquée par les flèches: $\rightarrow > \nrightarrow$; les intermediaires de RO·/RO₂·sont indiqués par $\rightarrow$116
- Figure III. 8 (a-c) Réaction des radicaux OH avec 4M2P: mécanisme proposé conduisant à la formation des produits de réaction observés. Les composés en bleu représentent des produits observés expérimentalement. L'importance relative attendue des voies possibles de réaction RO· est indiquée par les flèches : $\rightarrow > \nrightarrow$; les intermediaires de RO·/RO₂·sont indiqués par $\rightarrow$117

LISTES DES TABLEAUX

Tableau I. 1 Estimations des taux d'émissions mondiales de COV.....	19
Tableau II. 1 Variations saisonnières de BC, BC _{wb} , BC _{ff} et PM ₁₀ de 2017 à 2020 collecter au Super-Site Voltaire d'Orléans, France.....	58
Tableau II. 2 Concentration moyenne massique des Particules et ses principales compositions sur différents sites en France (OM: matière organique, IS: inorganique secondaire).....	60
Tableau III. 1 Classification des principaux COV atmosphériques en catégories en fonction de leurs structures chimiques et quelques exemples des composés.	86
Tableau III. 2 Conditions expérimentales et constantes de taux de cétone + OH en utilisant la méthode RR.....	100
Tableau III. 3 Conditions expérimentales et formation de produits pour la réaction de 2M3P, 3M2P et 4M2P avec un radical OH à T = 296 ± 2 K et pression atmosphérique	105
Tableau III. 4 Résumé des constantes de vitesse de réaction des radicaux OH avec les cétones étudiées obtenues dans ce travail et dans des études antérieures.	109

TABLE DES MATIERES

DEDICACE.....	i
REMERCIEMENTS	iii
RESUME	v
ABSTRACT.....	vii
LISTE DES FIGURES	ix
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART.....	5
I.1 Chimie de l'atmosphère	6
I.1.1 Caractéristique de l'atmosphère	6
I.1.2 La pollution de l'air et la chimie de l'atmosphère.....	8
I.1.3 Changement climatique	10
I.2 Système de l'atmosphère.....	12
I.2.1 Emissions	14
I.2.2 dioxyde de soufre	15
I.2.3 Acide nitreux.....	16
I.2.4 Acide nitrique.....	16
I.2.4 Ammoniac.....	17
I.2.5 Monoxyde de carbone	18
I.2.6 Composés organiques volatils (COV)	18
I.2.7 Particules atmosphérique	20
I.3 Météorologie.....	24
I.3.1 Transport des polluants dans la troposphère et dispersion	24

I.3.1 Impact de la météorologie sur le transport et la dispersion des aérosols	24
I.4 Méthodes analytiques typiques pour les concentrations des gaz et particules atmosphériques	25
I.4.1 Analyse hors ligne	25
I.4.2 Techniques d'analyse des prélèvements hors ligne	30
CHAPITRE II.....	39
CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE.....	39
II.1 Introduction	40
II.2 Matériel & Méthodes	45
II.2.1 Ambiant Ion Moniteur- Chromatographie Ionique (AIM-IC)	45
II.2.1.1 Calibration de l'AIM - IC pour la collecte et l'analyse des traces de gaz atmosphériques.....	49
II.2.1.2 Calibration de l'AIM-IC pour la collecte et l'analyse des particules atmosphériques.....	50
II.2.2 Carbone Noir (Black Carbon, BC)	52
II.2.3 Autres instruments.....	53
II.2.3.1 Light Optical Aerosols Counter (LOAC)	53
II.2.3.2 Moniteur de particules PM ₁₀ (BAM10- 1020)	53
II.2.3.3 Moniteur de gaz	54
II.2.3.4 Météorologie	56
II.3 Résultat & discussion.....	56
II.3.1 Niveaux des PM & BC	56
II.3.2 Variation Journalière PM ₁₀ et BC.....	61
II.3.3 Composition chimique	62
II.3.4 Variations temporelles des ions PM ₁₀ et des traces de gaz avec le système en ligne AIM 64	64
II.3.5 Variations saisonnières	66
II.3.6 Concentration massique moyenne et composition de l'aérosol.....	69
II.3.7 Comparaison entre les composés AIM et BC avec les mesures de PM ₁₀ totales	70
II.3.8 Analyses de trajectoire	72
II.3.9 Tendance de 5 ans du BC à Orléans	73
II.3.10 Variations saisonnières	74
II.3.11 Effets week-end	75
II.3.12 Impact du confinement COVID-19	77
II.3.13 Chauffage au bois par rapport aux combustibles fossiles	79

II.4 Conclusion	81
CHAPITRE III	84
CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES	84
REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL 3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE	84
III.1 Introduction générale	85
III.1.1 Définitions	85
III.1.2 Une multitude de composés aux propriétés variées	85
III.1.3 Sources de composés organiques volatils et dégradation dans l'atmosphère	89
III.1.4 Les cétones et leur réaction avec les radicaux OH.....	90
III.2 Méthodes expérimentales.....	92
III.2.1 Méthode relative (Relative rate méthode)	92
III.2.2 Photolyse laser pulsée - Fluorescence induite par laser (PLP-LIF)	94
III.2.3 Etudes de produits	96
III.2.3.1 FTIR et PTR-ToF-MS.....	97
III.2.3.2 GC-MS	97
III.2.3.3 UHPLC-MS	97
III.2.3.4 GC-FID.....	98
III.2.4. Produits chimiques	98
III.3 Résultats	99
III.3.1 Mesure des constantes de vitesse de réaction : méthode RR.....	99
III.3.2 Mesures des constantes de vitesse de réaction : méthode AR	103
III.3.3 Formation de produits à partir des cétones + OH	105
III.3.3.1 2M3P + OH	107
III.3.3.2 3M2P + OH	108
III.3.3.3 4M2P + OH	108
III.4 Discussion	109
III.4.1 Comparaison avec les données de la littérature	109
III.4.2 Tendances des constantes de vitesse des réactions cétones + OH	110
III.4.3 Dépendance à la température des réactions cétone + OH.....	112
III.4.4 Mécanismes de réaction des OH + 2M3P, 3M2P et 4M2P	112
III.4.4.2 Mécanisme de réaction 3M2P + OH.....	118
III.4.4.3 Mécanisme de réaction 4M2P + OH.....	118
III.5 Implications atmosphériques et conclusion	119

INTRODUCTION

La pollution de l'air constitue l'une des préoccupations majeures des pouvoirs publics. Selon des études récentes en France [1], environ 72% des citoyens français perçoivent la pollution atmosphérique comme une menace pour la santé. Cette pollution transite par nos voies respiratoires et nos poumons. Le citoyen est alors à la fois victime et acteur de la pollution de l'air. Le droit d'accéder à l'information sur la qualité de l'air qu'il respire et ses effets potentiels existent en France. Partout dans le monde, cette pollution est due majoritairement aux gaz, et de façon significative aux particules qui demandent encore un niveau de compréhension scientifique. En effet, la nécessité d'étudier à la fois la nature et la taille des aérosols rend l'échantillonnage et l'analyse de cette phase plus complexe. De nombreux travaux ont porté sur les aérosols et en particulier sur la fraction la plus fine qui a une influence sur la santé humaine telle que l'asthme et les maladies cardiovasculaires. Les particules ont aussi un impact sur le climat. L'enjeu est donc de travailler à une meilleure déconvolution des sources d'aérosols afin de pouvoir mettre en place des programmes de réduction des émissions adéquats permettant de protéger les populations tout en préservant les activités des régions concernées. Ces problèmes de pollution sont plus fortement sensibles en milieu urbain, notamment les immenses agglomérations. L'étude de la chimie des aérosols dans ces grandes villes est une nécessité pour répondre aux enjeux environnementaux, sanitaires et économiques sans oublier l'étude de la chimie atmosphérique des polluants dans les sites de fond (loin des sources de pollution).

C'est dans ce contexte que se situe ce travail de thèse qui vise à une meilleure connaissance de la composition chimique des PM₁₀ et de leurs principales sources dans une zone semi urbaine. En mettant sur place un ensemble instrumental permettant d'appréhender en ligne la composition chimique de l'aérosol pour en capturer la variabilité intrinsèque. D'autres part, compte tenu de l'importance des composés organiques volatils (COV) et plus particulièrement les cétones dans la chimie atmosphérique, il est important d'étudier les processus de dégradation des cétones ayant différentes structures chimiques.

Réunissant un grand nombre de sources d'émissions encore mal caractérisées et une photochimie très active favorisant la transformation de ces émissions, le Maroc, plus précisément Michlifén située à 20 km à l'Ouest d'Ifrane, en pleine montagne de l'Atlas, représente un environnement stratégique pour étudier la composition

chimique de l'aérosol et mieux appréhender les sources d'émissions. Une partie du travail mené au cours de mes années de thèse s'inscrit pleinement dans cette problématique pour une meilleure connaissance de la composition chimique des PM_{2.5} et de leurs principales sources dans cette zone rurale qui a servi comme site de fond. Pour répondre à ces besoins, une campagne de mesure d'un mois conduite sur trois sites : (1) « AtlasM5 » à Michlifen, (2) site dans un parc en plein centre de la ville de Fès et (3) site à l'extrémité de la ville de Fès au sein du campus de la présidence de l'Université de Fès, au cours de la période Septembre – Octobre 2019, avec pour principaux objectifs de :

- ✚ Déterminer et de caractériser la composition chimique des particules fines PM_{2.5} ;
- ✚ D'identifier les principales sources d'émissions de PM_{2.5} et de quantifier la contribution relative de chacune de ces sources,
- ✚ De comparer les différents prélèvements des différents sites afin d'améliorer nos connaissances et d'établir un bilan critique des lacunes.

Dans le premier chapitre, on présente un état de l'art de la chimie atmosphérique, la composition physico-chimique des particules et de leurs sources d'émissions ainsi que l'influence de la météorologie sur le transport et la dispersion des polluants. Les méthodologies de prélèvements et d'analyses utilisées pour caractériser chimiquement les PM sont détaillées à la fin de la première partie.

Le deuxième chapitre est reparti sur deux grandes études dont la première représente une étude des PM₁₀ prélever et des ions PM₁₀ hydrosolubles pour une période de 4 ans. Le deuxième axe est une étude détaillée du Black Carbon sur une période de 5 ans effectuée au Super-Site Voltaire situé sur le campus du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) à Orléans, France.

Le troisième chapitre présente une étude expérimentale des réactions des radicaux OH avec trois cétones ramifiées. Les valeurs de constante de vitesse de ces réactions et les produits formés à partir des réactions de 2M3P, 3M2P et 4M2P avec des radicaux OH ainsi fournir la première détermination de la constante de vitesse de la réaction OH avec 2M3P et la seconde pour celle avec 3M2P. Les mécanismes d'oxydation de

Introduction

2M3P et 3M2P initiés par OH n'ont pas été étudiés auparavant, c'est pourquoi nous présentons dans ce travail les premières études mécanistiques.

CHAPITRE I ETAT DE L'ART

I.1 Chimie de l'atmosphère

La chimie atmosphérique est un domaine de recherche passionnant et relativement nouveau. Il englobe la chimie des régions polluées aux régions propres et éloignées. Les processus chimiques et physiques se produisant à la surface de la terre : émissions, transport, durée de vie et le sort de certains produits chimiques anthropiques et biogéniques peuvent dépasser la troposphère et avoir un impact sur la stratosphère. Même si, dans certaines premières études, la tropopause était perçue comme une « barrière » entre les atmosphères inférieure (troposphère) et supérieure (stratosphère), il est apparu clairement que la troposphère et la stratosphère sont intimement liées.

Bien que la chimie atmosphérique soit parfois considérée en tant que science "appliquée", ses fondements reposent sur des recherches dans divers domaines de la chimie. Celles-ci incluent les aspects théoriques et expérimentaux de la spectroscopie, la photochimie, la cinétique et les mécanismes de réactions des matières homogènes et hétérogènes organiques et inorganiques.

I.1.1 Caractéristiques de l'atmosphère

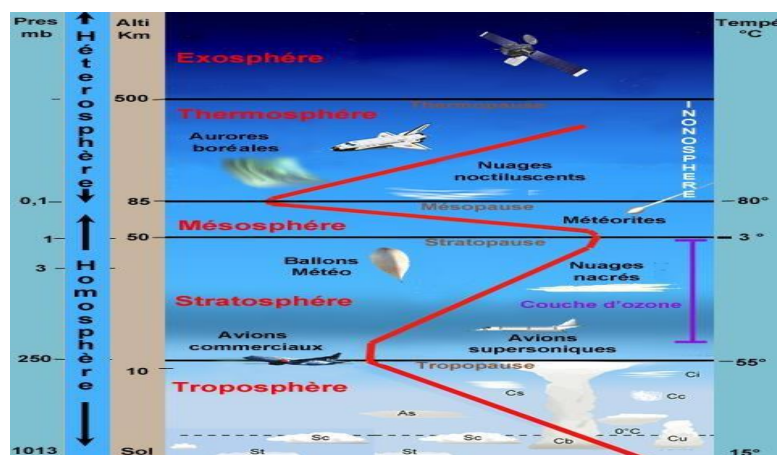


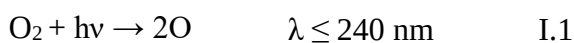
Figure I.1 Variation typique de la pression et de la température avec l'altitude, à base des divisions de l'atmosphère en diverses régions

La figure I.1 montre les différentes régions de l'atmosphère. Dans la troposphère, la température baisse généralement avec l'augmentation de l'altitude. Cela est dû au fort effet de l'absorption du rayonnement à la surface. Après l'air chaud monte, les espèces

CHAPITER I : ETAT DE L'ART

émises à la surface de la terre peuvent atteindre la tropopause (région séparant la troposphère de la stratosphère) ce qui provoque un fort mélange vertical, en quelques jours ou moins, selon les conditions météorologiques. La vapeur d'eau, les nuages et les précipitations se trouvent dans troposphère, qui fournit un mécanisme important pour piéger les polluants de l'atmosphère.

Cependant, à la tropopause, le profil de température change, augmentant avec l'altitude dans toute la stratosphère. La raison de cette augmentation est une série de réactions photochimiques exothermiques impliquant l'ozone et l'oxygène moléculaire. Les réactions (1)-(4) du « cycle de Chapman » dans les années 1930 par Sydney Chapman, explique la génération de la concentration en régime permanent de O_3 dans la stratosphère.



L'ozone stratosphérique est essentiel à la vie sur terre telle que nous la connaissons car il absorbe fortement la lumière ayant des longueurs d'ondes $\lambda < 290 \text{ nm}$. En conséquence, la lumière du soleil atteignant la troposphère est celles avec des longueurs d'onde supérieures à 290 nm , communément appelé rayonnement actinique. Cette coupure des courtes longueurs d'ondes fixe les limites à la photochimie troposphérique ; donc seulement les molécules qui absorbent le rayonnement aux longueurs d'onde supérieures à 290 nm peuvent subir une photodissociation et d'autres processus photochimiques primaires dans la troposphère.

Dans la mésosphère, de ~ 50 à $\sim 85 \text{ km}$, la température baisse à nouveau avec l'altitude et se produit un mélange vertical dans la région. Cette tendance de température est due à la diminution de la concentration de O_3 avec l'altitude.

À environ 85 km , la température recommence à augmenter en raison de l'augmentation de l'absorption du rayonnement solaire des longueurs d'onde $< 200 \text{ nm}$ par O_2 et N_2 ainsi que par les espèces atomiques.

I.1.2 La pollution de l'air et la chimie de l'atmosphère

Les préoccupations concernant la pollution de l'air ont été bien documentées [2]. Les impacts de la pollution atmosphérique sur la santé humaine et l'environnement remontent à plusieurs siècles. Par exemple, un important traité sur la pollution de l'air à Londres, causée par l'utilisation domestique généralisée de charbon à haute teneur en soufre a été publié par John Evelyn au XVIIe siècle. Dans ce document, des effets non seulement sur les matériaux mais aussi sur la santé ont été mentionnés.

Plus récemment, un certain nombre d'épisodes de pollution atmosphérique ont été assez dramatiques. Au cours de ces épisodes, il y avait généralement de forts brouillards et de faibles niveaux d'inversion qui concentraient les polluants dans un volume relativement faible. Une prédiction particulièrement intéressante a été faite par Firket et al. [3]. Elle était basée sur un épisode de smog dévastateur survenu du 1er au 5 décembre 1930, le long de la vallée de la Meuse en Belgique. En examinant la combinaison des émissions et des conditions météorologiques qui ont conduit à 63 décès supplémentaires, ainsi qu'à plusieurs centaines de personnes souffrant de graves problèmes respiratoires, il a déclaré que sa prédiction s'est avérée remarquablement précise et prophétique, alors que quelque 16 ans plus tard, il y avait 4000 décès supplémentaires dans l'épisode de Londres en 1952.

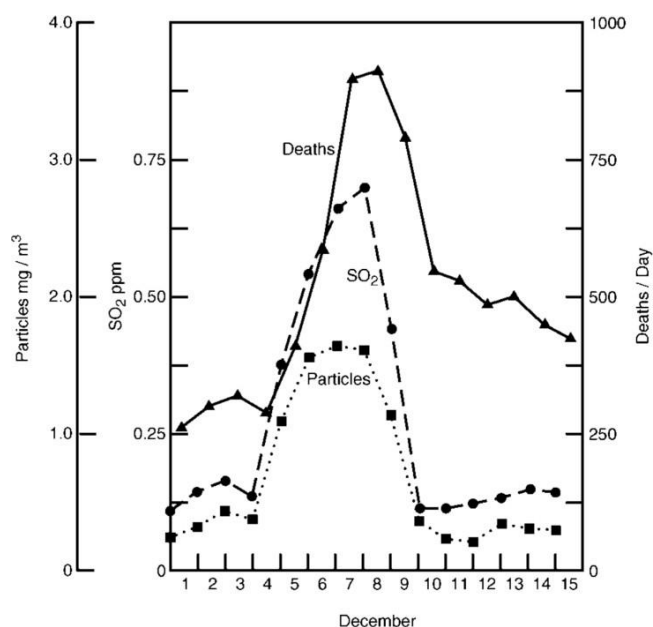


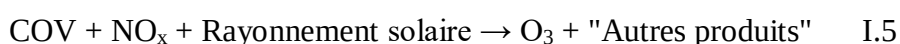
Figure I. 2 Concentration de SO₂ et de fumée ainsi que le taux de mortalité pendant l'épisode de smog de 1952 [4].

CHAPITER I : ETAT DE L'ART

Les polluants ou la combinaison de polluants responsables des décès excessifs à Londres n'ont pas été identifiés, bien que dans tous les cas il y ait eu des niveaux considérablement accrus de SO₂ et de particules en présence de brouillard dense et de fortes inversions météorologiques. La figure I.2 montre les concentrations de SO₂ et de «fumée», c'est-à-dire de particules, au cours de l'épisode de 1952 [4]. Il est important de mentionner que le taux de mortalité suit ces deux polluants. C'est cette combinaison de fumée et de brouillard couramment appelé « smog » qui a été à l'origine de cette épisode de pollution mortelle.

À la fin des années 40, un phénomène remarquable de pollution de l'air a commencé à toucher la région de Los Angeles. Contrairement au smog Londonien, l'air ambiant contenait des polluants fortement oxydants, irritants pour les yeux et destructeurs de plantes et se produisait par temps chaud avec un rayonnement solaire intense. Les phytopathologistes de l'Université de Californie, à Riverside, ont observé un type unique de dommages aux cultures agricoles dans les zones du bassin de Los Angeles touchées par cette "peste" et ont signalé qu'il s'agissait d'une toute nouvelle forme de pollution atmosphérique «Los Angeles smog» [5].

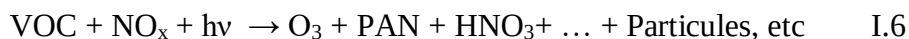
Peu de temps après, dans une série de documents classiques au début des années 1950, Arie Haagen-Smit et ses collègues ont rapporté que ces symptômes de dommages pouvaient être reproduits en laboratoire en irradiant les plantes avec la lumière du soleil et en les exposant simultanément à l'air synthétique pollué contenant des alcènes et du dioxyde d'azote :



Des effets similaires ont été observés avec l'irradiation solaire, auto-échappement dilué, qui contient des NO_x (NO_x = NO + NO₂) et une variété d'hydrocarbures (HC). Depuis, des niveaux élevés d'ozone ont également été mesurés dans le monde entier. Ainsi, bien que la pollution photochimique de l'air ait été reconnue pour la première fois dans la région de Los Angeles, il est désormais reconnu qu'il s'agit d'un problème mondial dans les régions où les émissions de composés organiques volatils (COV) et de NO_x des principales sources mobiles et fixes sont "piégées" par des inversions

thermiques et irradiées par la lumière du soleil pendant le transport vers les régions sous le vent.

Aujourd'hui, dans de nombreuses grandes zones urbaines du monde, la pollution de l'air se caractérise davantage par la formation d'ozone et d'autres oxydants que par le SO₂, les particules et l'acide sulfurique. Dans ces régions, les principaux polluants sont les NO_x (principalement NO) et les composés organiques volatils (COV), qui subissent des réactions photochimiques sous irradiation solaire pour former une multitude de polluants secondaires dont O₃. Certains de ces polluants sont des polluants critères pour lesquels des normes de qualité de l'air ont été fixées, tels que O₃, SO₂, CO, NO₂, PM₁₀ et PM_{2,5} (matière particulaire dont le diamètre est inférieure à 10 ou 2,5 µm, respectivement). D'autres sont des polluants dits "trace", par exemple le nitrate de peroxyacétyle gazeux (CH₃C(O)OONO₂, PAN), l'acide nitrique (HNO₃ ou HONO₂), le formaldéhyde (HCHO) et l'acide formique (HCOOH). La réaction globale pourrait être représentée par :



I.1.3 Changement climatique

La destruction de l'ozone stratosphérique causée par des concentrations atmosphériques relativement faibles de chlorofluorocarbures a illustré de façon frappante la capacité de l'activité humaine à impacter notre atmosphère d'une manière qui a des effets importants et inquiétants. Il existe une préoccupation similaire concernant les effets des gaz à effet de serre sur le climat de la Terre. Le rayonnement solaire fournit de l'énergie à la terre.

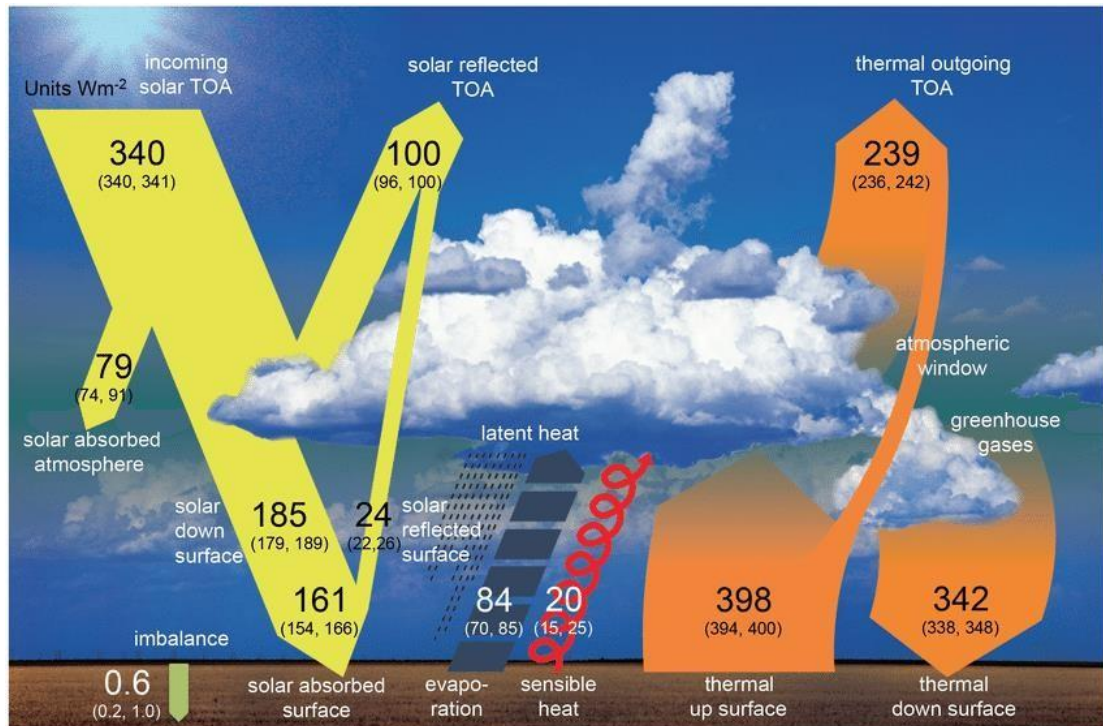


Figure I. 3 Bilan moyen mondial du rayonnement et de l'énergie par unité de surface terrestre Unité Wm^{-2} . Figure adaptée de Wild et al. [6] avec quelques modifications.

L'équilibre radiatif est obtenu grâce à une combinaison de processus résumés dans la figure I.3. Un processus majeur est la réémission de rayonnement dans l'infrarouge par la surface de la terre, ce qu'on appelle le « rayonnement terrestre ». Ce rayonnement infrarouge est absorbé et réémis par un certain nombre de gaz atmosphériques, durant lesquels une partie de l'énergie est convertie en énergie thermique. Le résultat de l'équilibre dans le rayonnement entrant et sortant est une troposphère relativement «chaude», par rapport à ce qu'elle serait sans cet «effet de serre» naturel. Les mesures montrent que les concentrations atmosphériques d'un certain nombre de gaz à effet de serre ont considérablement augmenté depuis le début de la révolution industrielle. Il s'agit non seulement du CO_2 bien reconnu, mais aussi d'une foule d'autres traces de gaz, dont O_3 , N_2O et CH_4 dont les principales sources sont biogéniques. L'augmentation de ces gaz modifie l'équilibre du rayonnement en piégeant davantage le rayonnement infrarouge terrestre, ce qui se traduit par une plus grande quantité d'énergie convertie en énergie thermique dans la troposphère.

Les impacts des particules d'aérosol sont plus complexes. Ceux-ci ont un impact sur les propriétés radiatives de la Terre à la fois par des effets directs tels que la diffusion

et dans une moindre mesure par l'absorption du rayonnement solaire, et par des effets indirects en modifiant les propriétés des nuages. Les prévisions de l'impact des activités humaines sur le climat mondial résultent de l'analyse des qualités des feedbacks, qui peuvent être positives ou négatives. En conséquence, il existe actuellement de grandes incertitudes sur les prévisions du changement climatique dues aux activités humaines, et c'est un domaine de recherche très actif.

I.2 Système de l'atmosphère

Une grande partie de notre compréhension de la chimie de notre atmosphère est basée sur les premières études de la pollution atmosphérique, celles-ci sont souvent traitées dans le contexte d'un « système » global. Cette approche commence par les différentes sources d'émissions anthropiques et naturelles et suit les polluants résultants à travers leur transport atmosphérique, leurs transformations et leurs concentrations ambiantes aux échelles locale, régionale et mondiale jusqu'à leur destin chimique et physique ultime, y compris leurs impacts sur notre santé et environnement.

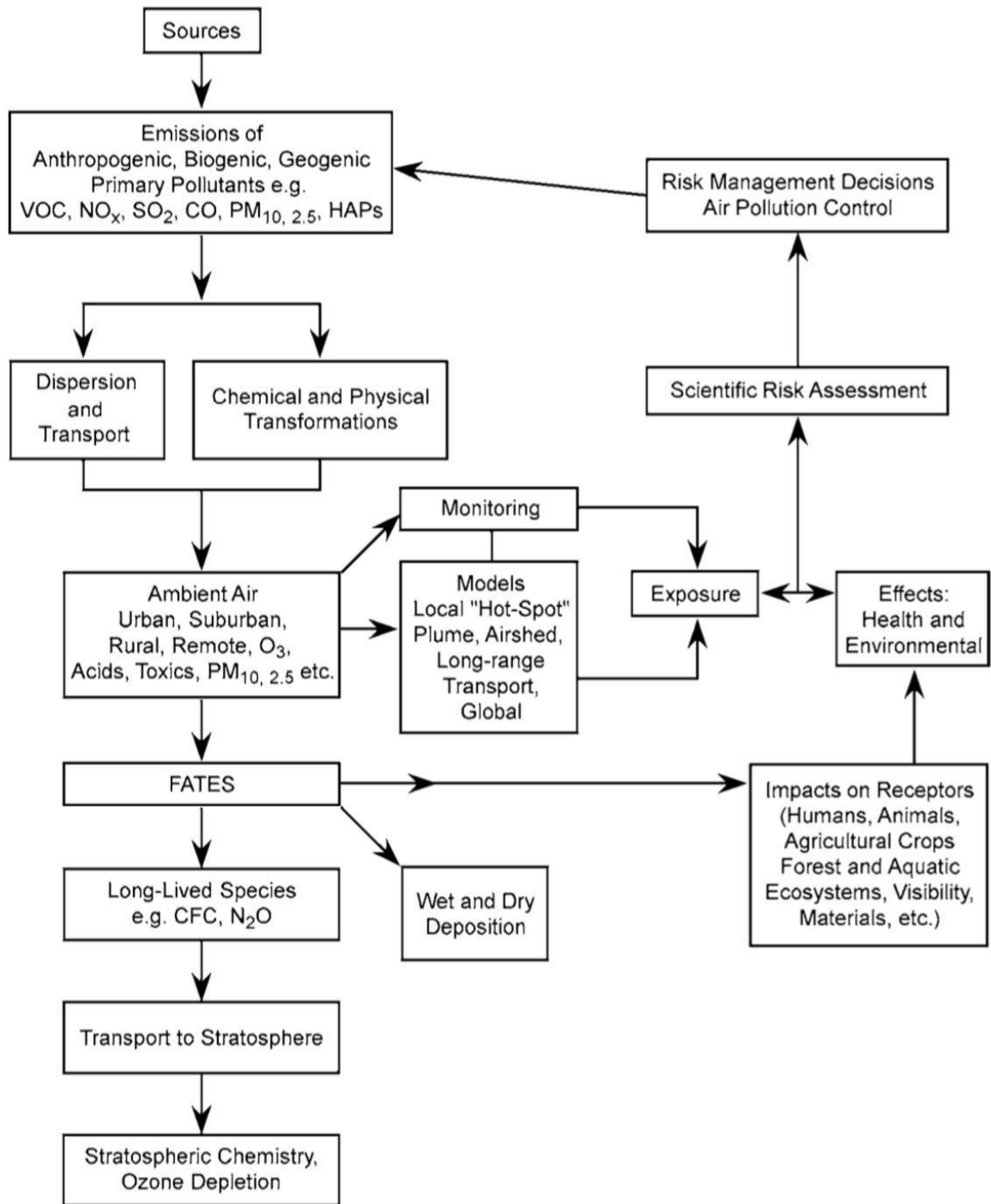


Figure I. 4 Le système de pollution atmosphérique [7]

La figure I.4 est un diagramme simplifié illustrant les principaux éléments. Les polluants primaires sont définis comme ceux émis directement dans l'air, par exemple SO₂, NO, CO, Pb, les matières organiques [y compris les HAPS (polluants atmosphériques dangereux)] et les particules générées par la combustion (PM). Les sources peuvent être anthropiques, biogéniques, géogéniques ou une combinaison de

celles-ci. Une fois dans l'atmosphère, ils sont soumis à la dispersion et au transport, c'est-à-dire à la météorologie, et simultanément à des transformations chimiques et physiques en polluants gazeux et particulaires secondaires, ces derniers sont définis comme ceux formés à partir des réactions des polluants primaires dans l'air. Les polluants primaires et secondaires sont éliminés à la surface de la terre par dépôt humide ou sec et dans les processus de transport, de transformation et de dépôt peuvent avoir un impact sur une variété de récepteurs, par exemple : les humains, les animaux, les écosystèmes aquatiques, les forêts et les cultures agricoles et matériaux.

À partir d'une connaissance détaillée des émissions, de la topographie, de la météorologie, de la chimie et des processus de dépôt, des modèles mathématiques ont pu être développés qui prédisent les concentrations de polluants primaires et secondaires en fonction du temps à divers endroits. Grâce à des mesures législatives et administratives, des décisions de protection et de gestion des risques rentables peuvent être prises et des mesures réglementaires mises en œuvre qui affectent directement le point de départ de notre système atmosphérique, à savoir les émissions primaires et leurs sources.

I.2.1 Emissions

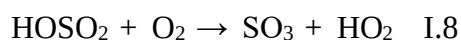
Pour décrire une masse d'air donnée et les réactions chimiques qui s'y produisent, il faut tenir compte des sources naturelles et anthropiques des émissions primaires et évaluer leur importance relative. Ainsi, l'impact sur la qualité de l'air des émissions naturelles peut être un problème important car les stratégies de contrôle rentables doivent prendre en compte les forces relatives des émissions de toutes les sources, pas seulement celles d'origine anthropique. Cependant, ce ne sont pas seulement les quantités relatives des émissions totales qui doivent être prises en compte, mais aussi la nature chimique des émissions, par exemple : leurs réactivités et leurs distributions temporelles et spatiales. Les inventaires des émissions sont généralement obtenus en combinant le taux d'émissions de diverses sources « facteurs d'émission » avec le nombre de chaque type de source et la durée pendant laquelle les émissions se produisent. Les inventaires sont compilés dans différents formats. Par exemple : ils peuvent être assemblés pour divers processus anthropogènes individuels tels que le raffinage, ou des processus naturels tels que les éruptions volcaniques, dans lesquels

les émissions de toutes les espèces pertinentes associées à cet événement sont estimées.

I.2.2 dioxyde de soufre

En plus des sources naturelles telles que les volcans [8], la combustion de combustibles fossiles contenant du soufre, par exemple : les installations de chauffage, les raffineries de pétrole, l'industrie, les navires [9], [10] et la combustion du bois [11] émettent du dioxyde de soufre qui, avec les oxydes d'azote, est le principal composé contribuant aux dépôts d'acides. Depuis la signature en 1985 du premier protocole de réduction des émissions de soufre (le protocole d'Helsinki sur la réduction des émissions de soufre ou de leurs flux transfrontières d'au moins 30%), les concentrations de SO₂ dans l'air en Europe ont nettement diminué [12].

En phase gazeuse, le radical OH (hydroxyle) oxyde le SO₂ [13]. Le produit d'addition résultant réagit rapidement avec O₂ pour former SO₃ qui à son tour réagit rapidement avec H₂O pour former de l'acide sulfurique :



Le radical HO₂ formé dans la réaction I.8 réagit davantage en oxydant NO pour produire le radical OH. Le jour, le radical OH est l'oxydant le plus important de SO₂, mais la nuit lorsque les concentrations de radicaux OH sont plus faibles, les biradicaux de Criegee (issus des réactions des alcènes et l'ozone) contribuent à l'oxydation du SO₂ [14]. La durée de vie du SO₂ par rapport aux radicaux OH en phase gazeuse est d'environ 13 jours, donc les réactions en phase aqueuse dominant. Dans les gouttelettes aqueuses, le SO₂ se dissout facilement pour former des ions bisulfite et sulfite [7].

En phase aqueuse, H₂O₂ est le principal contributeur à l'oxydation rapide du S (IV) [15]. De plus, dans les solutions aqueuses à pH proche du neutre, O₂ oxyde lentement S(IV). La réaction est cependant plus rapide en présence de Fe³⁺ et Mn²⁺ [7]. À des valeurs de pH plus élevées comme dans les particules de sel de mer, le SO₂ est également oxydé par l'ozone [16].

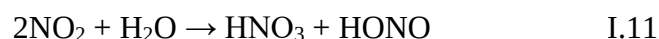
L'acide sulfurique a une très faible pression de vapeur ($1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa, à 23°C) et existe donc principalement en phase condensée [17]. Une solution d'acide sulfurique partiellement neutralisée avec NH_3 a une pression de vapeur encore plus faible, ce qui améliore la formation de particules [18].

I.2.3 Acide nitreux

En raison de sa photolyse rapide, HONO est une source importante des radicaux OH dans l'atmosphère [19]:

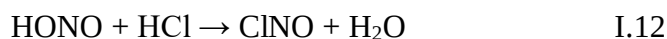


Au cours de la journée, HONO peut se former à partir de la réaction d'un radical OH avec NO mais, lors d'une exposition au soleil, il sera facilement photodissocié. HONO se forme également dans des réactions hétérogènes de NO_2 et d'eau sur des surfaces telles que les particules de suie [20]:



Des sources anthropiques de HONO existent également dans différents systèmes de combustion, tels que les voitures, les fours à gaz et les chauffages au kérosène, tout comme les sources naturelles, telles que la couverture terrestre ou la végétation [21].

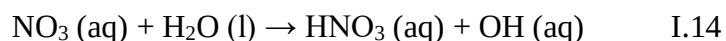
HONO subit à la fois une phase gazeuse et une réaction hétérogène avec HCl [22], [23]:



L'acide nitreux/nitrite peut être oxydé dans la phase aqueuse par O_2 dissout, en particulier à froid [24].

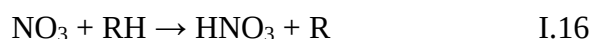
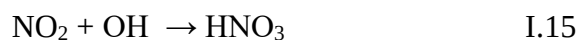
I.2.4 Acide nitrique

La plupart de HNO_3 formé dans la troposphère se produit dans des réactions hétérogènes [25]:



CHAPITER I : ETAT DE L'ART

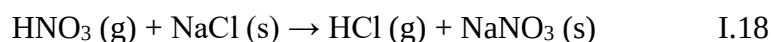
L'acide nitrique se forme également dans la réaction diurne du NO_2 avec le radical OH, réaction qui rivalise avec la réaction de photodissociation du NO_2 , et dans la réaction du NO_3 avec les hydrocarbures pendant la nuit [7]:



L'acide nitrique a une pression de vapeur faible ($6,4 \times 10^{-3}$ Pa, à 20°C), il est présent dans l'atmosphère en phase gazeuse dans des conditions troposphériques. Cependant, HNO_3 se fixe facilement aux surfaces et s'élimine rapidement de l'atmosphère par dépôt humide et sec. Le HNO_3 réagit facilement avec l'ammoniac pour former un état d'équilibre avec le nitrate d'ammonium [26]:



HNO_3 réagit avec le NaCl du sel marin pour former NaNO_3 :



D'autre part, il a été suggéré que HNO_3 réagit également avec les particules minérales et les particules provenant de la combustion de la biomasse pour former du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [27].

I.2.4 Ammoniac

Les activités agricoles, y compris l'élevage et l'utilisation d'engrais à base de NH_3 , sont les principales sources d'ammoniac dans l'atmosphère, représentant environ 94% de toutes les émissions en Europe (<https://www.citepa.org/fr/2020-nh3/>). De plus, les industries, les humains, les animaux domestiques, les animaux sauvages, les décharges et les produits ménagers [28], ainsi que les véhicules équipés de convertisseurs catalytiques [29] constituent d'autres sources. Outre les sources anthropiques telles que les processus industriels et les émissions des véhicules, il y a aussi les émissions naturelles de NH_3 des sols [30] et des océans [31], [32].

L'ammoniac, la base la plus abondante de l'atmosphère, joue un rôle majeur dans la neutralisation des acides en formant des nitrates tels que NH_4NO_3 (I.17), NH_4HSO_4 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ainsi que dans la formation de nouvelles particules [33], [34]. Dans l'atmosphère, l'ammoniac peut également réagir lentement avec le radical hydroxyle, pour former le radical amidogène (NH_2), qui à son tour réagit avec le dioxyde d'azote

(NO₂) pour former du protoxyde d'azote (N₂O) [35], l'un des les principaux gaz à effet de serre dans l'atmosphère [36].

I.2.5 Monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone est produit par la combustion incomplète de combustibles fossiles, et une source majeure dans les principales zones urbaines dans les pays développés. Les sources naturelles de CO comprennent le CO provenant de la combustion de la biomasse et de l'oxydation de matières organiques telles que le méthane et l'isoprène, le CO provenant de processus biologiques dans les sols, le CO provenant de la végétation et des termites et le CO provenant de l'océan.

I.2.6 Composés organiques volatils (COV)

Historiquement, les composés organiques dans la troposphère ont été mesurés en tant qu'hydrocarbures non méthaniques (NMHC). Le méthane s'oxyde relativement lentement dans la troposphère et ne contribue pas de manière significative à la formation d'ozone comparé à d'autres composés organiques volatils plus réactifs.

Par conséquent, en termes de formation de smog dans les zones urbaines et régionales, le méthane n'est pas pris en compte, et les contrôles se sont concentrés sur les autres composés organiques volatils. Cependant, sachant qu'une variété de composés organiques (e.g. les aldéhydes) et pas seulement les hydrocarbures sont importants dans la troposphère, des terminologies alternatives ont été utilisées pour décrire les matières organiques autres que le méthane. Il s'agit notamment des termes COV (composés organiques volatils) les plus couramment utilisés ainsi que ROG (gaz organiques réactifs) et NMOC (composés organiques non méthaniques). Nous utilisons le terme COV, reconnaissant que certaines espèces volatiles telles que les CFC ne sont pas incluses.

CHAPITER I : ETAT DE L'ART

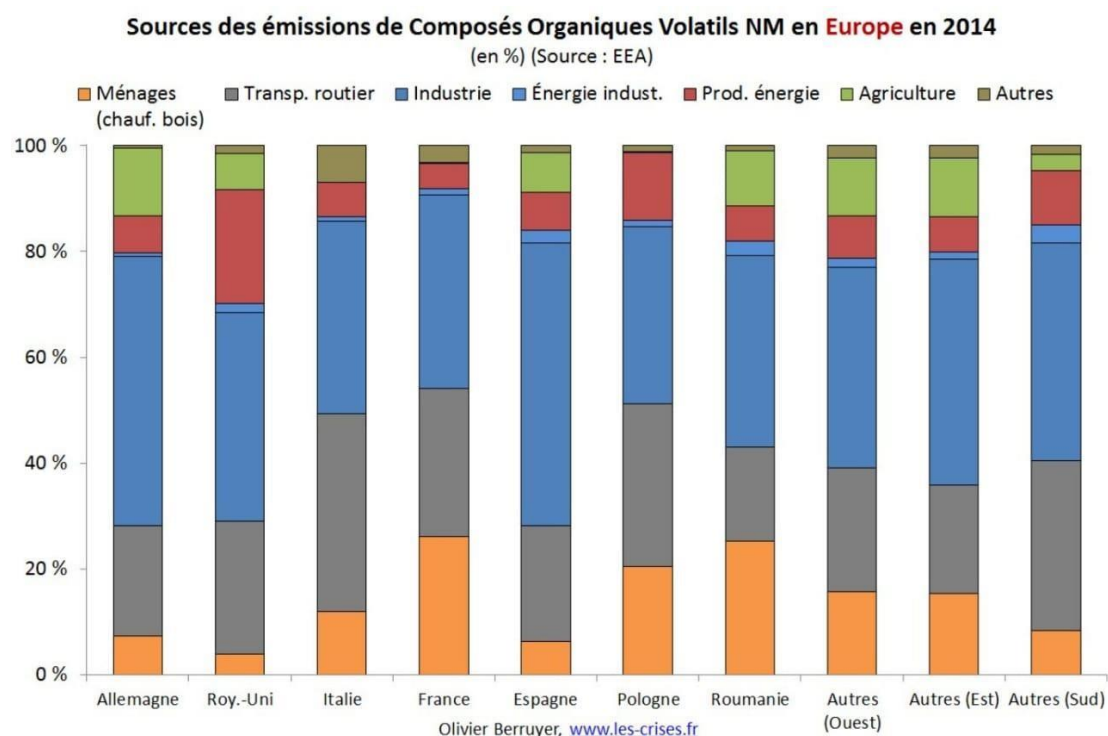


Figure I. 5 Emission annuel de COV en Europe pour l'année 2014

La figure I.5 montre les émissions de COV en Europe [37]. Au cours de la dernière décennie, il est devenu clair qu'à l'échelle mondiale, les processus biogéniques libèrent également des quantités substantielles d'hydrocarbures réactifs tels que l'isoprène et l' α -pinène en plus du méthane et d'autres substances organiques, y compris des espèces oxygénées telles que le méthanol, 2-méthyl-3-butène-2-ol, hexénol, acétone et acides formique et acétique [38]–[42].

Tableau I. 1 Estimations des taux d'émissions mondiales de COV[42]

Sources	Isoprène	Mono terpène	Autre réactif organique ^A	Autre réactif organique ^B	Total COV
Bois	372	95	177	177	821
Cultures	24	6	45	45	120
Arbustes	103	25	33	33	194

CHAPITER I : ETAT DE L'ART

Océan	0	0	2,5	2,5	5
Autres	4	1	2	2	9
Total	503	127	260	260	1150
^A durée de vie < 1j dans des conditions troposphériques typiques. ^B durée de vie > 1j dans des conditions troposphériques typiques.					

Le tableau I.1 présente une estimation des émissions organiques annuelles mondiales provenant de sources biogéniques et océaniques et de la combustion de la biomasse. Ces estimations sont très incertaines car les facteurs contrôlant les émissions biogéniques sont complexes, entraînant de grandes variations tel que l'heure de la journée, la saison, la situation géographique, etc. [40], [43], [44].

I.2.7 Particules atmosphérique

I.2.7.1 Distribution des particules atmosphériques

Les aérosols atmosphériques sont des particules solides ou liquides en suspension dans l'air. La caractéristique la plus importante est la taille des particules, elle affecte le transport et le dépôt des particules. Les impacts les plus importants des particules varient selon leur taille, tels que les risques pour la santé respiratoire, la réduction de la visibilité et les effets climatiques. Les particules sont généralement classées selon leur taille dans les principales classes : particules ultrafines (diamètre des particules (D_p) < 0,1 μm), particules fines (D_p < 1 μm ou D_p < 2,5 μm) et particules grossières (D_p > 1 μm ou D_p > 2,5 μm), ainsi que d'autres classes discutées ci-dessous. Les limites de ces classes dans la littérature sont quelque peu ambiguës. De plus, les particules atmosphériques peuvent être divisées en fonction de leur mécanisme de formation: (i) des particules primaires qui sont émises dans l'air directement par les sources, tandis que (ii) les particules formées à partir des transformations chimiques de gaz dans l'air sont appelées particules secondaires [45].

Les plus petites particules atmosphériques, en termes de taille des particules et de concentration massique, forment le mode de nucléation (D_p < 20 nm). Les particules

CHAPITER I : ETAT DE L'ART

en mode de nucléation résultent généralement de réactions photochimiques de gaz précurseurs atmosphériques, mais peuvent également être émises par des sources de combustion. Des études montrent que le soufre joue un rôle dominant dans la formation et la croissance des particules de nucléation [34]. La durée de vie des particules en mode de nucléation est plutôt courte car les particules ont tendance à coaguler avec d'autres particules ou à croître par condensation. Ils peuvent également diffuser sur les surfaces ou servir de sites de nucléation pour les gouttelettes [45].

Les particules en mode Aitken ($D_p \sim 20-100$ nm) se forment à partir de particules en mode de nucléation par condensation de divers gaz inorganiques et organiques sur des particules en mode de nucléation. Les gaz de condensation peuvent être soit naturels, tels que les composés organiques émis par les forêts [46] ou des composés contenant du soufre émis par les algues dans les océans [47], ou anthropiques. Les processus de combustion, tels que les incendies de forêt, le trafic et la production d'énergie, émettent souvent des particules primaires dans cette gamme de tailles [48]. La combustion de combustibles fossiles produit des gaz contenant des composés oxydés d'azote et de soufre en plus des matières organiques. Ces composés réagissent davantage dans des processus complexes d'oxydation atmosphérique, conduisant à des particules contenant du sulfate et du nitrate d'ammonium [49].

La majeure partie de masse de particules fines en mode d'accumulation ($D_p \sim 0,1-1$ μm) est constituée de particules provenant à la fois de sources naturelles et anthropiques. Le mode se forme par condensation de gaz inorganiques et organiques sur des particules en mode Aitken, par traitement en nuage de particules en mode Aitken [50], et par émission directe de particules primaires, telles que le sel de mer [47], et les particules émises par la combustion dans la production d'énergie [48] et les incendies de forêt [51]. Le nom du mode d'accumulation reflète les processus: l'élimination par diffusion, la coagulation, le piégeage des précipitations et la sédimentation qui est la plus faible dans cette gamme de tailles, de sorte que les particules s'y accumulent [45], [52]. En raison des faibles processus d'élimination, les particules en mode d'accumulation peuvent rester dans l'atmosphère pendant des semaines et peuvent être transportées même des milliers de kilomètres; dans les régions éloignées, le transport à longue distance est l'une des principales sources de

particules [53]. Enfin, les particules du mode d'accumulation sont également retirées de l'atmosphère par dépôt humide et sec [45].

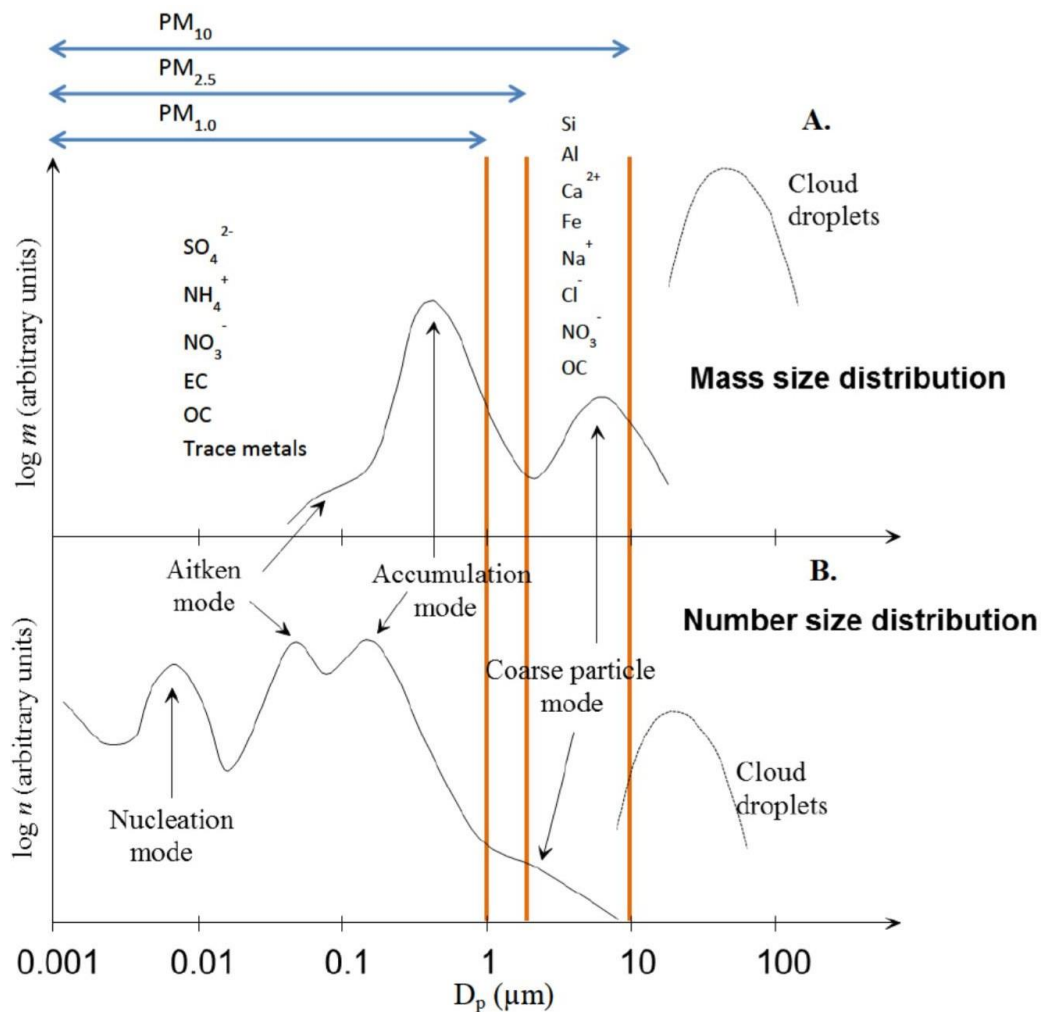


Figure I. 6 Distribution typique de la taille (A) et de la masse des particules (B) atmosphériques et des compositions chimiques dans différentes gammes de tailles de particules [54].

Les particules grossières ($D_p > 1 \mu\text{m}$) sont généralement constituées de particules minérales provenant du sol, de la poussière des routes générée par les véhicules, de particules biologiques telles que le pollen et de particules grossières de sel marin [49]. Les particules grossières sont éliminées de l'atmosphère par sédimentation et piégeage sous les nuages par précipitation [55].

La figure I.6 présente un résumé de la distribution typique de la masse et de la taille des particules atmosphériques, ainsi que les compositions chimiques des particules dans différentes gammes de tailles.

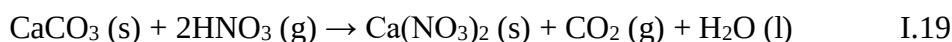
I.2.7.2 Composition chimique des particules

La composition chimique des particules dépend en général de la façon dont elles se sont formées et des sources qui les émettent. La composition des aérosols varie également en fonction de l'environnement. Les particules ultrafines ($<0,1 \mu\text{m}$) sont principalement des composés organiques et des sulfates [56]. Les particules fines sont généralement acides ou neutres [57] et se composent de sulfate, d'ammonium, de nitrate, de carbone élémentaire et organique (EC / OC) et d'eau [58]. Les particules grossières sont généralement basiques et se composent principalement de particules grossières de sel marin et de matériaux crustaux [57], [59]. Le nitrate, l'OC et les traces des métaux se trouvent dans les fractions fines et grossières [60].

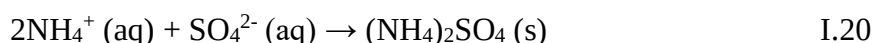
Le carbone élémentaire (carbone noir, suie) ne provient que des processus de combustion, tandis que le carbone organique est un mélange complexe de différents composés organiques provenant à la fois de sources naturelles (par exemple, pollen, microbes, cire foliaire) et anthropiques (par exemple, véhicules, cheminées, pavés poussière de route, cuisine) [61], [62]. Le carbone organique est émis soit directement à partir de la sources (carbone organique primaire), soit se forme dans l'atmosphère à partir du gaz précurseurs (carbone organique secondaire). Plusieurs centaines de composés organiques ont été identifiés dans des particules atmosphériques telles que les alcènes, les HAP, les acides carboxyliques et aromatiques et un grand groupe de composés macromoléculaires organiques [63].

La fraction inorganique des particules fines est dominée par des ions secondaires tels que l'ammonium, le sulfate et le nitrate, selon l'emplacement [64]. Dans les particules fines, le nitrate d'ammonium résulte généralement de la réaction de l'acide nitrique gazeux et de l'ammoniac (réaction 17). L'équilibre réactionnel dépend de la température et de l'humidité ; à basse température, le nitrate d'ammonium est solide, mais commence à se dissocier à mesure que la température augmente. Le nitrate d'ammonium existe également sous forme d'ions dans les gouttelettes aqueuses.

Cependant, dans les particules grossières, le nitrate se forme à partir d'une réaction avec les sel marin (réaction 18) ou des matières crustales telles que le carbonate de calcium [7] :



Dans une abondance d'ammoniac, la réaction ci-dessous convertit l'acide sulfurique en sulfate d'ammonium [45]:



Les métaux traces dans les particules proviennent principalement de différents processus de combustion tels que la combustion du pétrole, du charbon et du bois, ainsi que des chaudières, des fours en acier, des fonderies et de l'incinération des déchets [45]. Les sources locales influencent fortement les niveaux de concentration des traces de métaux, mais à certains endroits, le transport à longue distance domine [60]. Le matériau lié au sol est l'une des principales fractions des particules grossières contenant du Si, Ca, Fe, Al, K et Mn [58], [65], tandis que V et Ni sont des traceurs de la combustion de pétrole , et As et Se, de la combustion du charbon [66].

I.3 Météorologie

I.3.1 Transport des polluants dans la troposphère et dispersion

Le mouvement de la pollution de sa source vers un récepteur (dépôt et d'autres sources) est désigné par le terme « transport ». Lors du transport de la pollution, la composition de la masse d'air est susceptible d'être affectée par des réactions des polluants sous les effets du rayonnement solaire et sur la surface de la Terre, la topographie, la rotation de la Terre, la météorologie et la nature de la surface. Ce qui rend la trajectoire exacte des polluants est généralement difficile à prévoir, même à proximité des sources.

I.3.1 Impact de la météorologie sur le transport et la dispersion des aérosols

La météorologie est étroitement liée à la qualité de l'air et participe aux niveaux de concentration des polluants primaires émis localement, à la formation de polluants secondaires, à leur transport vers d'autres zones et à leur élimination de l'atmosphère. Le comportement des polluants dans l'atmosphère est déterminé par la stabilité atmosphérique. Plus généralement, la dispersion des polluants dépend de la turbulence

atmosphérique d'origine à la fois mécanique et thermique. La météorologie est un facteur clé pour déterminer l'ampleur, l'emplacement et l'évolution d'un événement de pollution qui sera causé par des émissions anthropiques.

La température atmosphérique peut en effet augmenter ou diminuer avec l'altitude dans les premières couches et le taux de mélange des polluants dépendant fortement du profil vertical de la température atmosphérique. La température d'une parcelle d'air qui monte adiabatiquement diminue typiquement avec un gradient de température de 5 à 10 ° C / km en fonction de sa teneur en vapeur d'eau. Si la température atmosphérique diminue plus rapidement avec la hauteur que la température du colis d'air, alors l'atmosphère est instable avec de fortes ascensions verticales à la fois vers le haut et vers le bas. Au contraire, l'atmosphère est stable, si la température atmosphérique diminue plus lentement ou même augmente avec la hauteur que la température d'air. Si la température d'une couche atmosphérique augmente réellement avec l'altitude, on parle de couche d'inversion. Une inversion se produit lorsque l'air chaud se trouve au-dessus de l'air froid et que cette condition est extrêmement stable.

La convection du chauffage solaire de la surface de la Terre, de la convergence ou de la divergence des flux horizontaux et de la tendance au flottement causée par la libération de chaleur latente lorsque l'eau se condense attribuent au mouvement vertical de l'air.

L'échauffement de surface est le phénomène moteur de la stabilité de la couche atmosphérique reliée au sol. Sur le plan, la journée d'été produit les meilleures conditions météorologiques pour la dispersion et une matinée d'hiver froide avec une forte inversion entraîne les pires conditions de dispersion, mais les phénomènes météorologiques locaux doivent également être pris en compte.

I.4 Méthodes analytiques typiques pour les concentrations des gaz et particules atmosphériques

I.4.1 Analyse hors ligne

L'analyse traditionnelle des propriétés physiques et chimiques des particules atmosphériques requiert quelques étapes, les premières étapes sont l'échantillonnage (l'obtention d'un échantillon représentatif sur la plage de taille souhaitée), et la collecte (séparation des particules de l'air). Les paramètres tels que l'humidité, la

température et les concentrations doivent être contrôlés pendant l'échantillonnage et la collecte pour maintenir l'intégrité de l'échantillon. L'échantillonnage des particules présente des considérations différentes par rapport à l'échantillonnage des gaz. La plus grande masse de particules entraîne une inertie beaucoup plus grande, de sorte que lorsque le flux de gaz se courbe fortement, les particules ont tendance à aller droit devant. Les lignes d'échantillonnage doivent être aussi courtes que possible pour minimiser la perte de particules par sédimentation gravitationnelle et dépôt turbulent. Des pertes peuvent également se produire sur les surfaces d'échantillonnage si une charge électrostatique peut s'accumuler.

Étant donné que ce sont les particules de plus petite taille $<2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$) qui présentent le plus grand intérêt en ce qui concerne les effets sur la santé, des systèmes d'entrée sont normalement utilisés qui excluent les particules plus grosses. Ces entrées d'exclusion de taille sont généralement basées sur des filtres, des collecteurs de cyclones ou des impacteurs.

I.4.1.1 Filtres

Les échantillons d'aérosol sont généralement obtenus en aspirant l'air ambiant à travers un matériau filtrant à l'aide d'une pompe. La masse de particules collectée sur les filtres est utilisée pour la quantification ultérieure de ses composants chimiques par analyse en laboratoire hors ligne. L'échantillonnage par filtre est une technique de mesure très développée qui s'applique à la quantification d'une grande variété de composants chimiques dans les particules en suspension dans l'air. Les filtres collectent les particules liquides et solides par des mécanismes tels que la diffusion, l'impaction, l'interception, l'attraction électrostatique et la sédimentation sur le filtre tout en laissant passer le gaz. Les types couramment utilisés dans la collecte des particules atmosphériques sont les membranes, les tapis fibreux ou les feuilles poreuses. Différents matériaux filtrants sont utilisés en fonction du type particulier de mesure effectué, notamment le téflon, la fibre de quartz, le nylon, l'argent, les filtres en cellulose, les fibres de verre et le polycarbonate. [67].

Les caractéristiques des filtres varient selon leurs types, l'efficacité de collecte change en fonction de la taille des particules, la chute de pression à un débit donnée et les types de réactions qui se produisent sur les surfaces des filtres. La principale action de

filtrage est due aux forces qui mettent les particules en contact avec la surface du filtre où elles peuvent coller, il s'agit notamment de l'impaction, de l'interception, de la diffusion, de la sédimentation et de l'attraction électrostatique. Aux diamètres de particules plus grands et aux débits élevés, l'impaction est efficace, tandis qu'aux diamètres et écoulements plus petits, la collecte par diffusion à la surface est importante.

Pour une analyse chimique de la variation diurne de divers composants chimiques de l'aérosol ainsi que pour minimiser les artefacts d'échantillonnage à un débit d'air plus élevée, la collecte des particules doit se faire dans des périodes de temps relativement courte (2h). [68].

Deux types de filtres à membrane sont les filtres Nucleopore et Millipore. Les filtres nucléopores sont des films minces avec des surfaces lisses et des pores cylindriques droits et uniformes fabriqués en irradiant une mince feuille de plastique polycarbonate en contact avec une feuille d'uranium à neutrons lents. Les filtres Millipore ont des pores torsadés et interconnectés qui sont beaucoup plus complexes que ceux des filtres Nucleopore. Ils sont disponibles dans différents matériaux tels que le téflon, le polycarbonate, le quartz, l'argent et l'acétate de cellulose.

Les filtres à membrane sont particulièrement utiles lorsqu'on utilise après la collecte des techniques analytiques de surface, telles que la microscopie optique et électronique et l'analyse par fluorescence X, car la plupart des particules restent à la surface du filtre [69].

Des artefacts positifs et négatifs peuvent être observés lors de l'échantillonnage des particules de l'air en raison du comportement semi-volatil de certaines espèces organiques [70], [71]. Certaines des espèces organiques en phase vapeur peuvent s'adsorber sur le filtre, donnant un artefact positif. Un artefact négatif peut résulter de la volatilisation d'espèces organiques semi-volatiles en phase particulaire, déjà capturées par le filtre. La dégradation chimique de certains composés en phase particulaire par les oxydants contribue également à des artefacts d'échantillonnage négatifs [71]. Cependant, ces artefacts ont été surmontés par l'introduction de techniques d'échantillonnage par dénudage au lieu d'échantillonneurs conventionnels. La phase gazeuse est piégée sur un sorbant enrobé à la surface d'un piège dénudeur

avant le filtre [72]. Un épurateur d'agents oxydants comme l'ozone peut également être utilisé de la même manière pour éviter la dégradation chimique (artefact négatif).

I.4.1.2 Impacteurs

Les impacteurs sont basés sur le principe que les particules dans un courant d'air auront tendance à continuer en ligne droite en raison de leur inertie, si une surface à laquelle ils peuvent adhérer est présente, ils auront un impact sur elle et peuvent coller. Une plaque collectrice est placée dans le flux d'air, provoquant le flux de gaz autour de l'obstacle. Des particules peuvent cependant heurter la plaque et coller. Plus la particule est grande, plus son inertie est grande et plus l'impaction sur la plaque est importante.

L'efficacité d'impaction (η) pour les particules dépend directement du diamètre des particules (D), de la vitesse d'écoulement de l'air (V) et de la densité des particules (ρ); elle varie inversement avec la viscosité du gaz (μ) et avec un paramètre (D_b) qui est représentatif des dimensions physiques de l'impacteur (par exemple, le diamètre de la buse d'entrée) et qui est lié à la courbure du courant d'air.

$$\eta = D^2 V \rho / 18 \mu D_b \quad \text{I.21}$$

Ainsi, l'efficacité d'impaction doit être plus grande pour des particules plus grosses, plus denses et un écoulement plus rapide. Les facteurs impliqués dans l'impaction des particules sur les surfaces sont discutés en détail par John [73].

Il existe deux types globaux d'impacteurs largement utilisés : les impacteurs en cascade et virtuels.

Les impacteurs en cascade sont des impacteurs utilisés pour obtenir différentes fractions de tailles de particules ambiantes dans la gamme de diamètres $\sim 0,5\text{-}30\mu\text{m}$. La plage peut être étendue jusqu'à $0,05\mu\text{m}$ en opérant certains des derniers stades à des pressions réduites [74].

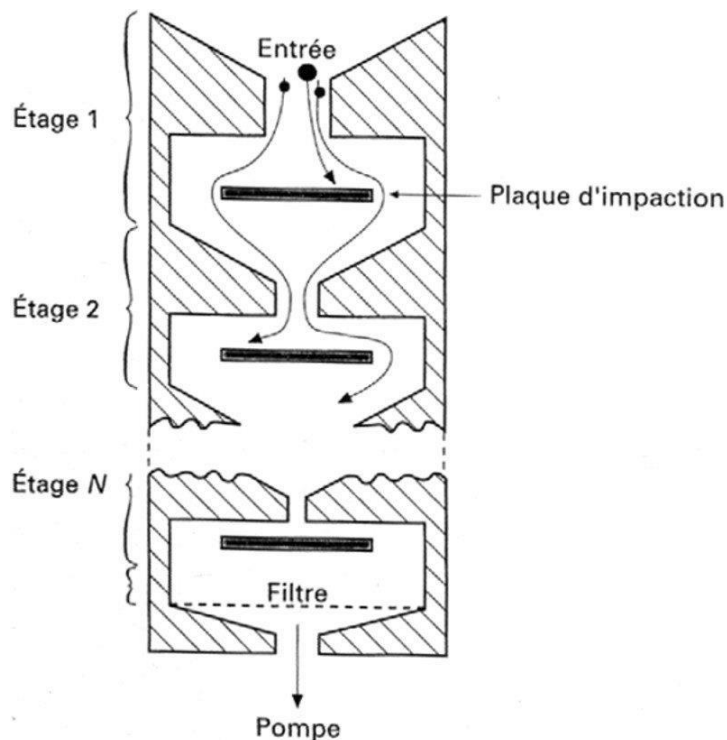


Figure I.7 Schéma de principe d'un impacteur en cascade [75]

L'impacteur en cascade, comme son nom l'indique, est une série de plaques d'impacteur connectées en série ou en parallèle (Figure I.7). Les diamètres des fentes au-dessus de chaque plaque d'impacteur deviennent de plus en plus petits, de sorte que l'air se déplace de plus en plus rapidement à travers ces orifices et que des particules de plus en plus petites impactent les plaques (Equation (I.21)). Des impacteurs de différentes conceptions ainsi que différents types de surfaces d'impaction sont utilisés [69].

Il y'a deux problèmes avec la collecte de particules par les impacteurs, le rebond et la réentraînement [73]. Le réentraînement est la remise en suspension d'une particule précédemment collectée de la surface dans le flux de gaz due soit au mouvement de l'air sur la surface, soit à l'impact d'une particule entrante. Lorsqu'une particule frappe une surface, si elle ne colle pas, elle peut rebondir dans la vapeur de gaz, se briser en fragments ou provoquer le rejet d'une particule précédemment adsorbée dans le flux de gaz. Dans les trois cas, l'efficacité de la collecte est réduite et l'effet net est appelé rebond. Pour minimiser ces problèmes, la surface de l'élément de frappe est souvent recouverte d'une substance douce absorbant l'énergie telle que l'huile, l'eau, la graisse,

la résine ou la paraffine, qui aide à absorber l'énergie cinétique de la particule frappante [76]–[78].

L'impacteur virtuel est un type d'impacteur modifié. Couramment utilisé est connu sous le nom d'échantillonneur dichotomique. La base des impacteurs virtuels est que le courant d'air frappe contre une masse d'air relativement calme plutôt que contre une plaque. L'inertie des particules les transporte dans la masse d'air immobile, qui est lentement retirée à travers un filtre pour collecter les particules. Ce type d'impacteur évite le problème de réentraînement des particules de la surface d'impaction provoqué par le mouvement de l'air sur les particules collectées ou par délogement dû aux collisions de particules entrantes avec la surface de l'impacteur. Elle évite également le problème du rebond ou de l'utilisation de graisses susceptibles d'interférer avec l'analyse chimique ultérieure.

I.4.2 Techniques d'analyse des prélèvements hors ligne

I.4.2.1 Analyse en ligne

I.4.2.1.1 Le spectromètre de masse des aérosols Aerodyne (AMS)

L'AMS permet des mesures en temps réel des distributions de la taille et de la composition chimique des particules d'aérosol [79]. L'AMS fonctionne en utilisant une lentille aérodynamique [80], [81] pour échantillonner des particules submicroniques dans le vide où elles sont dimensionnées de manière aérodynamique, vaporisées thermiquement sur une surface chauffée, et analysé chimiquement par impact d'électrons d'ionisation avec spectrométrie de masse à temps de vol. L'AMS est un instrument en évolution rapide qui a fait l'objet d'améliorations dans le matériel, le contrôle des instruments et les logiciels de traitement et d'analyse du signal depuis sa création.

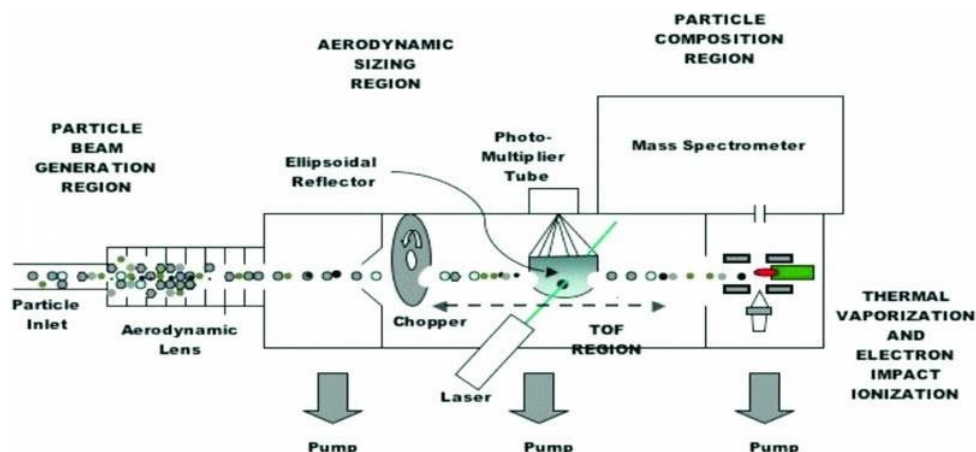


Figure I.8 Schéma du spectromètre de masse en aérosol [82]

L'AMS a été décrit en détail dans la littérature [79], [83]–[85] donc seul un bref aperçu est donné ici. L'AMS échantillonne les particules dans un vide poussé, dimensionne les particules de manière aérodynamique via le temps de vol des particules (PToF) et analyse la composition des particules avec MS haute résolution après vaporisation thermique des particules. L'instrument comprend trois sections principales: (1) une chambre d'échantillonnage d'aérosol (entrée + lentille aérodynamique), (2) chambre de dimensionnement aPTToF, et (3) une chambre de détection de composition de particules (vaporisation, ionisation et détection), comme le montre la figure I.8. Chaque chambre est séparée par de petites ouvertures, qui sont pompée de manière différentielle. La quantification de la masse d'aérosol non réfractaire est possible grâce à l'utilisation d'une ionisation par impact électronique standard et à la séparation des étapes de vaporisation et d'ionisation dans la zone de détection.

L'AMS a été utilisé pour caractériser les rendements et les mécanismes de formation de SOA dans des expériences en chambre de simulation. L'AMS est utilisé dans de nombreuses chambres de photoréaction dans le monde, y compris les chambres de laboratoire Teflon [86]–[89]. Des études récentes ont tenté de comparer directement les résultats de laboratoire et les observations ambiantes d'OA, en utilisant les composants spectraux de masse de l'AMS comme référence [90], [91].

L'incorporation d'un spectromètre de masse à temps de vol dans l'AMS (ToF-AMS) représente une avancée instrumentale significative par rapport à l'instrument AMS quadripôle précédent (Q-AMS) en raison de sa sensibilité accrue, de sa capacité à

fournir des spectres de masse complets sur une base de particule unique, et sa capacité à fournir des distributions de taille pour tous les m/z (ou alternativement des spectres de masse résolus en taille complets). La version haute résolution (HR-ToF-AMS) est capable d'une résolution de masse allant de 3000 (en mode V) à 4500–5000 (en mode W) [84], avec les détecteurs les plus récents réalisant ci-dessus cette gamme publiée. La haute résolution de masse permet de séparer chaque pic de masse unitaire en contributions distinctes pour des compositions élémentaires spécifiques (c.-à-d. Contenu en C, H, O, N et S) en fonction de petites différences [92]. Les informations sur les compositions élémentaires des particules contenant des matières organiques fournissent des informations précieuses sur ses sources ainsi que sur les transformations [93]–[95].

Bien que les spectres de masse AMS organiques puissent être utilisés pour quantifier la masse organique, ils sont trop complexes pour permettre l'identification de la plupart des molécules organiques individuelles. Des méthodes multivariées ont été développées qui permettent une meilleure séparation du composant organique des aérosols ambiants en classes chimiques distinctes[96], [97].

I.4.2.1.2 Spectromètre de masse à faisceau de particules de désorption thermique

Le spectromètre de masse à faisceau de particules de désorption thermique (TDPBMS), développé par Tobias et al. (2000), utilise également un système de lentilles aérodynamiques pour la collimation des particules, suivi d'une vaporisation thermique, d'une ionisation électronique et d'un spectromètre de masse quadripolaire. De manière significative, le TDPBMS utilise la désorption thermique programmée en température, permettant la mesure des pressions de vapeur des aérosols organiques à faible volatilité lors de l'analyse de la composition chimique en temps réel [98]. Ces dernières années, le TDPBMS a été utilisé dans plusieurs études en chambre sur les réactions hétérogènes et la formation de SOA pour élucider les mécanismes et les produits de réaction [99]–[103]. Pour les premières mesures des rendements SOA de l'hydroxynitrate b, du dihydroxynitrate et du trihydroxynitrate, Matsunaga et Ziemann [103] ont utilisé la désorption thermique programmée en température pour examiner la volatilité du produit et couplé la chromatographie liquide à haute performance au TDPBMS pour l'analyse hors ligne des extraits de filtre.

I.4.2.1.3 Chromatographie en phase gazeuse de l'aérosol par désorption thermique / spectrométrie de masse (TAG)

Le détecteur de désorption par chromatographie en phase gazeuse par aérosol/détecteur d'ionisation de flamme par spectrométrie de masse, ou TAG, a été récemment développé par Williams et al. (2006) pour les mesures horaires des composés organiques spécifiques dans les aérosols atmosphériques (0,06– 2,5 µm). Lors de l'échantillonnage automatisé in situ, les aérosols sont collectés dans une cellule de désorption thermique pendant 30 min par humidification et impaction inertielle [104].

Après la purge à 50°C, les matières organiques sont désorbées thermiquement par chauffage à 300°C avec de l'hélium utilisé comme gaz vecteur pour transférer les espèces désorbées dans la colonne de chromatographie en phase gazeuse (GC) [104]. Après la séparation GC, un spectromètre de masse quadripolaire est utilisé pour l'identification spectrale de masse avec analyse simultanée par un détecteur à ionisation de flamme pour la quantification[104]. Une cellule de collecte et de désorption thermique a été développée pour intégrer un orifice d'injection pour les étalonnages in situ avec des mélanges liquides standard [105].

La résolution temporelle élevée du TAG a permis d'utiliser des composés organiques spécifiques pour identifier les contributions relatives de différentes sources d'aérosols organiques: anthropiques, produits d'oxydation d'isoprène, produits d'oxydation de terpènes locaux, aérosols contenant des alcanes produits localement et une source marine ou laitière[106]. De cette façon, les données du TAG ont également été utilisées pour répartir le carbone noir à Pittsburgh, en Pennsylvanie, entre la combustion diesel, la combustion d'essence et une source industrielle/régionale [107]. Pour les particules d'aérosol dans une forêt de pins ponderosa, Bouvier-Brown et al [108] ont utilisé le TAG pour mesurer le méthyl chavicol, un composé aromatique oxygéné biogénique, et ses produits d'oxydation. Récemment, Williams et al [109] ont démontré l'utilisation de mesures TAG pour surveiller la séparation gaz/particules de nombreux composés organiques semi-volatils dans des aérosols ambiants à haute résolution temporelle.

I.4.2.2 Ionisation chimique

I.4.2.2.1 Spectromètre de masse à ionisation chimique par désorption thermique (TDCIMS)

Un spectromètre de masse à ionisation chimique par désorption thermique (TDCIMS) a été développé par Voisin et al [110] pour l'analyse de la composition chimique des particules d'aérosols ultrafines. Les particules ultrafines jusqu'à un diamètre minimum de 4 nm sont d'abord chargées et sélectionnées avec un analyseur de mobilité différentielle en aérosol nanométrique (nano-DMA) avant d'être collectées par dépôt électrostatique sur un filament métallique [110], [111]. Les particules sont ensuite vaporisées thermiquement à 100°C, chimiquement ionisées par des réactions avec NH_4^+ , H_3O^+ ou O^{2-} désagrégées dans une cellule de dérive et analysées en masse à l'aide d'un spectromètre de masse à triple quadripôle [110], [111]. Smith et Rathbone [112] ont examiné des quantités en picogrammes d'aérosols purs et multicomposants de 8 à 40 nm d'acides monocarboxyliques et dicarboxyliques pour caractériser la sensibilité et les incertitudes associées au TDCIMS. Le TDCIMS a été utilisé pour signaler les premières mesures chimiques en ligne de particules ambiantes de 6 à 20 nm [111]. Récemment, des particules de 10 à 33 nm, formées par nucléation à Tecamac (Mexique), se sont révélées être composées de matières organiques contenant de l'azote, d'acides organiques et d'hydroxy acides organiques, en plus d'espèces de nitrate et de soufre [113]. Basé sur la conception du TDCIMS, Held, Rathbone et Smith [112] ont récemment incorporé un spectromètre de masse à piège à ions dans une version modifiée de l'instrument. Ce TD-CI-IT-MS utilise un DMA radial pour la sélection de la taille afin de réduire le temps de séjour des aérosols et les pertes par diffusion et intègre la désorption thermique programmée en température [112].

I.4.2.2.2 Spectromètre de masse à ionisation chimique - aérosol (CIMS aérosol)

Le CIMS-aérosols, développé par Hearn et Smith [114], a été principalement utilisé pour l'analyse détaillée des aérosols organiques dans les réactions hétérogènes en laboratoire. L'instrument utilise la désorption thermique à des températures allant jusqu'à 480°C, suivi d'un CI et d'un spectromètre de masse quadripolaire [114]. Les

CIMS-aérosols peuvent utiliser une gamme d'ions réactifs positifs ($H^+(H_2O)_2$, $H^+(CH_3OH)_2$, NO^+ , O_2^+) et négatifs (O_2^- , F^- , SF_6^-) pour une flexibilité dans la sensibilité et la spécificité de détection [114]. Pour déterminer les vitesses de réaction hétérogènes, Hearn et Smith [115] ont utilisé l'aérosol CIMS pour surveiller les espèces de gaz et de particules pour les réactions entre les particules d'oléate de méthyle et l'ozone, le sébacate de bis (2-éthylhexyle) et les radicaux Cl, et les bis (2-éthylhexyle)) sebacate et radicaux OH. De même, Hearn et Smith [116] ont étudié la cinétique de réaction de l'ozone avec des particules mixtes d'acide oléique / n-docosane pour examiner les rôles de la phase des particules, de la morphologie et des états métastables. Le CIMS-aérosol a également été utilisé pour mesurer les concentrations de sulfate dans les particules ambiantes en temps réel [117]. Pour concentrer l'aérosol et faire la différence entre les substances organiques semi-volatiles et non volatiles, le CIMS-aérosol a été exécuté en mode hors ligne avec désorption thermique après la collecte d'échantillons hors ligne pour examiner les particules de la combustion de la cigarette, du chêne blanc et du pin, produits en phase particulaire de l'ozonolyse du R-limonène et des composés volatils de la peau d'orange, des aérosols pour la cuisson de la viande et des aérosols ambiants [117].

I.4.2.2.3 Spectromètre de masse à ionisation chimique par dérive ionique et désorption thermique (TD-ID-CIMS)

Le spectromètre de masse à ionisation chimique par dérive ionique et désorption thermique (TD-ID-CIMS) comprend un dispositif de décharge luminescente sur mesure pour produire des ions réactifs, un tube de dérive pour les réactions des molécules ioniques et un Q-MS [118]. L'instrument permet un meilleur contrôle des temps de réaction des molécules ioniques par rapport à l'approche CIMS conventionnelle, similaire à la spectrométrie de masse à réaction de transfert de protons (PTR-MS), tout en permettant l'utilisation d'ions réactifs positifs et négatifs [118]. Semblable à la méthode TD-CIMS, les nanoparticules chargées sont collectées sur un fil de platine chargé via une précipitation électrostatique, après quoi le fil est inséré dans le tube de dérive/région de source d'ions, le chauffage à 300°C vaporise les particules pour l'analyse dans le TD-ID-CIMS [119]. Des études de laboratoire utilisant le TD-ID-CIMS ont examiné la nucléation et la croissance de nanoparticules

formées d'acide sulfurique et d'acide cis-pinonique [120]. De même, Wang et al. [119] ont examiné la croissance de nanoparticules d'acide sulfurique dans des études de laboratoire à partir de l'absorption de gaz organiques, constatant que les oligomères, les polymères et/ou les sulfates d'alkylaminium peuvent contribuer à la croissance des nanoparticules dans l'atmosphère.

I.4.2.3 Ionisations laser

I.4.2.3.1 Analyse des particules par spectrométrie de masse au laser (PALMS)

Développé par Murphy et Thomson [121], l'instrument d'analyse de particules par spectrométrie de masse au laser (PALMS) a été utilisé pour de nombreuses mesures d'aérosols dans la haute troposphère et la stratosphère. Un PALMS fixé sur une avion, décrit par Thomson, Schein et Murphy [122], a utilisé une entrée capillaire et un réflectron TOF-MS pour examiner les particules de plus de 200 nm. Les particules diffusent la lumière d'un faisceau laser de 532 nm, qui est utilisé pour fournir la taille et le temps approximatifs des particules pour déclencher le laser excimer fonctionnant à 193nm pour le LDI [122]. Cet instrument PALMS a été utilisé par Murphy et al [122] pour examiner les aérosols stratosphériques contenant du mercure lors d'une analyse en ligne à bord de l'avion WB-57F de la NASA. Pour augmenter la transmission des particules et la précision du dimensionnement des particules, Cziczo et al [123] ont remplacé l'entrée capillaire par une entrée aérodynamique isobare basée sur la conception de Schreiner et al [124]. De plus, un faisceau laser à plus haute énergie de 532 nm a été divisé en deux faisceaux de diffusion pour fournir la vitesse des particules et, le diamètre des particules [123]. Cet instrument PALMS amélioré a été utilisé dans l'étude de la composition chimique des particules troposphériques pendant les campagnes aériennes et terrestres [123], les matières carbonées dans les particules de la basse stratosphère et de la tropopause [125], le plomb dans les particules atmosphériques [125] et la composition chimique des poussières minérales [126].

I.4.2.3.2 Spectromètre de masse à temps de vol d'aérosol (ATOFMS)

Pour l'analyse des particules de 0,2 à 3,0 μm , l'ATOFMS, initialement développé par Prather, Nordmeyer et Salt [127], utilise une entrée de buse convergente, deux lasers de 532 nm pour le déclenchement et le dimensionnement des particules, un rayonnement de 266 nm pour le LDI et un réflectron à double polarité TOF-MS pour l'analyse de masse [128]. Pour l'étude de l'état de mélange de particules simples, cet ATOFMS a été utilisé dans de nombreuses campagnes sur le terrain et sur les bateaux. À bord du N/R Roger Revelle au large de la côte sud de la Californie, Furutani et al [129] ont observé du carbone organique (OC), du carbone élémentaire (EC), du sel marin et des particules de poussière mélangés en interne avec du nitrate et du sulfate, les masses d'air les plus âgées ont montré les activités de noyaux de condensation des nuages les plus élevées.

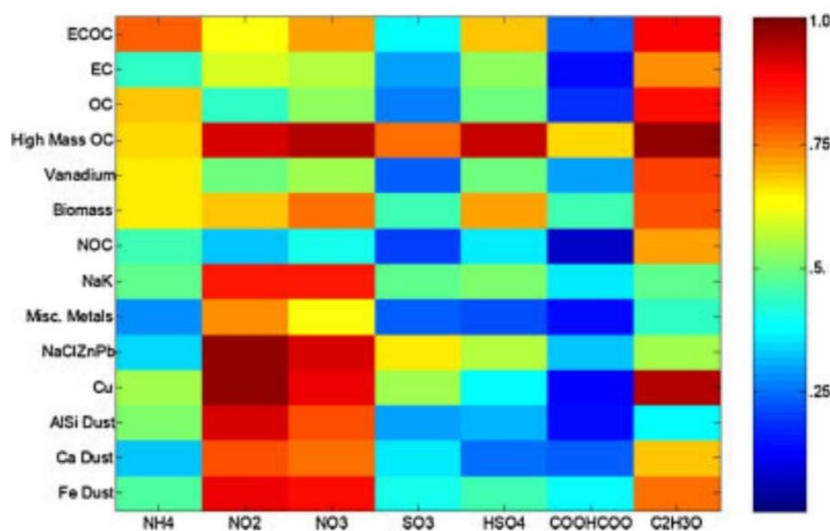


Figure I.9 État de mélange des espèces secondaires sur divers types de particules simples ATOFMS échantillonnés dans une section industrielle/résidentielle de Mexico. L'échelle de couleur représente la fraction de particules au sein d'un seul type de particules [130].

À titre d'exemple, la figure I.9 montre une matrice d'état de mélange chimique illustrant le mélange d'espèces secondaires sur divers types de particules simples ATOFMS pendant MCMA-2006 [131]. Pour les mesures ATOFMS à San Diego (Californie), Ault et al [132] ont observé des contributions importantes de particules submicroniques (0,5 à 1 μm) provenant de sources de pétrole résiduelles (principalement des navires et des raffineries) près de Los Angeles et de la région du

port de Long Beach. Une version similaire de cet ATOFMS, commercialisé par TSI, Inc. (modèle 3800), a été utilisée pour examiner la chimie des particules ambiantes au cours de plusieurs études au sol. Lors d'une étude à New York, Zhou, Hopke et Venkatachari [133] ont observé que les principaux types de particules étaient le sel de mer et les émissions de combustions anthropiques. Il a également été utilisé dans des études sur l'exposition humaine à de fines particules ambiantes concentrées [134], la formation d'oligomères à partir de la photooxydation du 1,3,5-TMB avec NO_x [135], et les sources de particules intérieures [136]. Pour augmenter la transmission des particules et réduire la plus petite taille des particules échantillonnées, un système de lentilles aérodynamiques a été incorporé dans l'ATOFMS pour l'introduction des particules [137].

TSI, Inc. a commercialisé un ATOFMS avec une entrée de lentille aérodynamique (modèle 3800-100) avec transmission de particules de 100 nm à 3,0µm [138].

Pour fournir une détection accrue des particules de 50 à 300 nm, le ultrafin (UF) - ATOFMS incorpore un impacteur de dépôt uniforme à micro-orifices (MOUDI) avant l'entrée de la lentille aérodynamique pour éliminer les particules de plus de 250 nm [137]. L'UF-ATOFMS a été utilisé dans l'étude des particules ultrafines émises par les concentrateurs de particules pour les études d'exposition humaine [139], les émissions des véhicules diesel lourds [140] et les incendies de forêt [141].

Pour l'étude par avion de particules de 70 à 1000 nm, un avion (A)-ATOFMS utilisant une entrée de lentille aérodynamique a été développé et a montré un taux d'acquisition de données plus rapide avec une transmission ionique et une résolution de masse améliorées, ainsi qu'une taille physique réduite et consommation d'énergie [142]. Les mesures au sol A-ATOFMS au cours de l'étude de 2005 sur les aérosols organiques à Riverside, en Californie (SOAR) ont abouti à la première détection d'oligomères dans les particules ambiantes individuelles [143]. Des mesures aériennes des profils verticaux de la chimie des particules simples dans le Wyoming et le nord du Colorado ont montré que la combustion de la biomasse, le CO et les particules de suie étaient fréquemment mélangés en interne avec de l'ammonium, du nitrate et du sulfate à des altitudes plus basses, passant au sulfate et au sulfurique des mélanges acides au-dessus de la couche limite [144].

CHAPTER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS
SUPER-SITE VOLTAIRE

CHAPITRE II

**CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS
SUPER-SITE VOLTAIRE**

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

II.1 Introduction

Les particules sont omniprésentes dans l'atmosphère, elles peuvent être sous forme liquides et solides en suspension dans l'air. Deux types de particules coexistent : celles qui sont directement émises dans l'atmosphère (PM primaires) et celles qui sont formées suite à des transformations physico-chimiques (PM secondaires). En général, la taille, la forme et la composition chimique des particules dépendent des sources et de la situation météorologique. Les particules très fines sont formées à partir de sources anthropiques ou biogéniques et peuvent rester longtemps dans l'atmosphère ainsi que les grosses particules formées par l'action mécanique des vagues et du vent (source naturelle) [7], [145],[146].

Les aérosols atmosphériques jouent un rôle important sur le bilan radiatif de la Terre. Les mécanismes par lesquels ils influencent le climat sont extrêmement complexes et moins connus que ceux des gaz, les aérosols peuvent avoir des effets sur la santé, directs et indirects sur le climat. Ils entraînent un forçage radiatif par distribution et absorption de toutes les composantes du rayonnement solaire [147],[148],[149]. De plus, les aérosols influencent directement la circulation atmosphérique des masses d'air, et leur dépôt sous forme de pluies acides peut entraîner des perturbations de la flore, de la faune et nuire à la santé de l'être humain.[145], [146], [150]. Des études ont démontré que l'on peut distinguer deux catégories: les effets à court terme comme les allergies, et les effets à long terme comme les maladies cardiovasculaires et respiratoires [150]. L'impact sanitaire des aérosols atmosphériques dépend de leur quantité, mais aussi de leur taille et de leur composition chimique. Le PM₁₀ est principalement arrêté par les voies respiratoires supérieures tandis que le PM_{2.5} descend vers les poumons et les bronchioles où les échanges physico-chimiques entre les aérosols et le corps sont facilités [151].

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

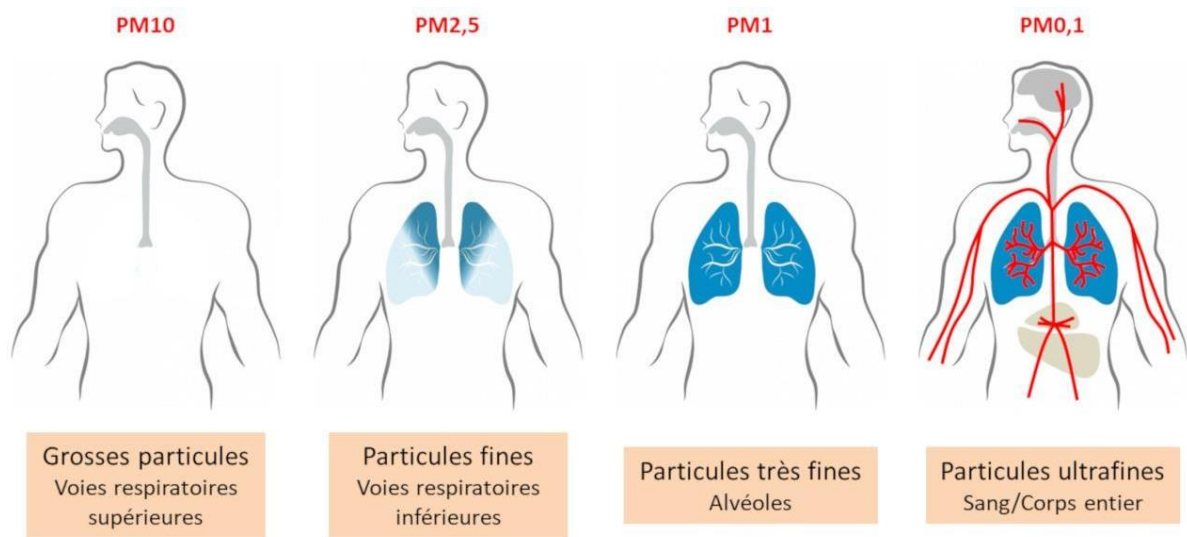


Figure II.1 Pénétration pulmonaire des particules. [Source : © Encyclopédie de l'Environnement]

La Figure II.1 montre de façon très schématique que seules les $PM_{2,5}$ et plus petites vont pénétrer profondément dans les poumons, jusqu'aux alvéoles pulmonaires. Plusieurs études récemment publiées ont établi un lien entre l'exposition des $PM_{2,5}$ et maladies pulmonaires et la fonction pulmonaire réduite, l'arrêt cardiaque, et dans certains cas la mort prématurée [150] [151]. Par conséquent, la compréhension des processus physiques et chimiques qui affectent la formation, la composition chimique et l'élimination des $PM_{2,5}$ de l'atmosphère présentent un intérêt significatif.

Selon la littérature, le nitrate (NO_3^-), le sulfate (SO_4^{2-}) et l'ammonium (NH_4^+) sont des ions secondaires dans la nature et sont formés par des processus physico-chimiques de gaz précurseurs, tels que l'acide nitrique (HNO_3) qui se forme par oxydation des NO_x émis principalement par le trafic routier et les sources des centrales électriques, l'acide sulfurique (H_2SO_4) qui se forme dans l'atmosphère par oxydation du dioxyde de soufre (SO_2) émis par les centrales électriques, les fonderies et la combustion du diesel, et enfin l'ammoniac (NH_3) qui est directement émis dans l'atmosphère par les activités agricoles et par le trafic [7], [145] .

Le fluorure de potassium est créé dans l'atmosphère principalement à partir de sources anthropiques et de sources naturelles comme les éruptions volcaniques et la poussière qui contribue faiblement à ses émissions atmosphériques au niveau mondiales. Les

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

principales sources anthropologiques sont les fonderies d'aluminium, les usines d'engrais et les activités industrielles (briqueteries, sols en pierre, poteries, cimenteries, industries céramiques). Pour l'ion chlorure, les principales sources sont la combustion du charbon et la combustion de la biomasse. L'ion phosphate est formé dans l'atmosphère par oxydation de l'acide phosphorique, qui est obtenu par traitement des roches phosphatées ou par combustion de phosphore,...[7].

Ces composants inorganiques semi-volatils peuvent être divisés en deux groupes pour établir un équilibre thermodynamique en fonction des conditions météorologiques (T, RH) qui sont la phase gazeuse et la phase particulaire [26], [145], [152]. Par conséquent, ces composés peuvent être transportés par les ondes aériennes sur de longues distances et affecter les écosystèmes ou nuire à la santé humaine [7], [145]. Pour comprendre les processus de formation et de dégradation de ces particules dans l'air, il est très important de surveiller leurs concentrations et le niveau de certains gaz précurseurs associés. Pour ce faire, certains instruments d'analyse hors-ligne consistent à la collecte de filtres suivie d'une analyse d'échantillons sur des chromatographes, mais la résolution temporelle des filtres est trop longue, et de plus, la méthode basée sur les filtres souffre d'une faible efficacité due à différents phénomènes : volatilisation des composés légers, dégradation sur les filtres due à des réactions chimiques ou forte rétention lors de l'étape de désorption [153], [154].

L'ammonium (NH_4^+), le sulfate (SO_4^{2-}) et le nitrate (NO_3^-) constituent une fraction importante de la masse de $\text{PM}_{2,5}$ [7], [145]. Comme expliqué dans le premier chapitre, ces espèces chimiques peuvent être de nature secondaire et être formées par des processus physiques (par exemple, nucléation et condensation) ou des réactions chimiques des gaz précurseurs tels que l'ammoniac ($\text{NH}_3(\text{g})$), l'acide sulfurique ($\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$) et l'acide nitrique ($\text{HNO}_3(\text{g})$).

La formation secondaire des particules fines inorganiques est un processus thermodynamique. Les constituants inorganiques semi-volatils tels que NH_3 et HNO_3 peuvent se répartir entre les phases gazeuse et particulaire ($\text{HNO}_{3(\text{g})}$, $\text{NO}_{3^-(\text{aq},\text{s})}$, $\text{NH}_{3(\text{g})}$, $\text{NH}_{4^+(\text{aq},\text{s})}$) afin d'établir un équilibre thermodynamique, en fonction de la température ambiante (T), de l'humidité relative (HR) et de la concentration de chaque espèce dans le système sulfate ammonium nitrate. [146], [155], [156]. Le H_2SO_4 restera dans la

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

phase condensée en raison de sa faible pression de vapeur. Lorsque les conditions météorologiques (T, RH) changent, la distribution des sulfates, d'ammonium et des nitrates entre les phases gazeuse et particulaire peut également changer, ce qui a une incidence sur la durée de vie atmosphérique des constituants semi-volatils des PM_{2,5}. Par exemple, les vitesses de dépôt sec de l'ammonium et du nitrate dans la phase particulaire sont beaucoup plus faibles que dans la phase gazeuse.

Un certain nombre d'instruments peuvent permettre de mesurer en ligne simultanément les traces de gaz ambiants comme par exemple : **GPIC** (Gas Particle Ion Chromatography), **WAD** (wet annular denuder) / **SJAC** (Steam Jet Aerosol Collector), **MARGA** (Monitor for AeRosols and Gases in ambient Air) et **GAC-IC** (Gas and Aerosol Collector- Ion Chromatography).

L'instrument que nous avons utilisé au cours de ce travail, AIM9000D (URG Corporation-Thermo Scientific). Permet d'effectuer des analyses en ligne pour la surveillance des particules et des gaz. Plus particulièrement, il permet de mesurer les ions solubles dans l'air. L'AIM a été utilisé pour plusieurs études à court terme en Chine, en Corée du Sud, en Italie, en Angleterre, au Canada et en Amérique du Nord. Bien qu'il ne soit pas actuellement le système de mesure le plus courant dans le réseau de mesure des aérosols, il offre un grand potentiel pour la mesure automatisée rapide en ligne. Par conséquent, il est hautement souhaitable de collecter des données dans un large éventail de conditions et de sites divers, afin de comparer les tendances des données et d'identifier les erreurs possibles en fonction de la nature de l'espèce.

Notre étude antérieure sur le site d'Orléans, Jiang et al. [155], a exploré le niveau de COV ambiant et de composés carbonylés dans l'environnement semi-urbain d'Orléans et discuté des sources possibles. En 2014, Wang et al [157] ont suivi la distribution granulométrique et les coefficients d'extinction des aérosols dans ce site d'Orléans, il a été souligné que les masses d'air de l'océan Atlantique pourraient nettoyer la pollution régionale au printemps et en hiver, tandis que la masse d'air en provenance de l'Europe de l'Est induit les événements de pollution à Orléans. Jo et al. [158] ont constaté que les réactions photochimiques peuvent améliorer la capacité d'oxydation atmosphérique et accélérer la formation d'aérosols organiques secondaires (SOA) dans la région d'Orléans. Cependant, la contribution des PM et du BC provenant des

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS

SUPER-SITE VOLTAIRE

masses d'air provenant d'autres zones européennes, de l'océan Atlantique et de la photo-oxydation locale à différentes saisons n'est pas encore claire. . .

Afin d'élargir nos connaissances sur les particules fines en Région Centre Val de Loire (France), une étude dédiée à l'observation des PM_{10} et du BC a été réalisée sur le site d'Orléans de 2011 à 2014. Des variations de concentration temporelles de PM_{10} et de BC ont été signalées et un événement de pollution a été observé sur la base de la mesure du moniteur d'ions ambiants (AIM) pour les ions PM_{10} et les traces gaz correspondants. Les retro-trajectoires ont également été analysées pour identifier l'influence du transport atmosphérique à moyenne ou longue distance.

Les mesures des PM_{10} , BC et des ions PM_{10} hydrosolubles correspondants présentés dans cette étude ont été effectuées au Super-Site Voltaire situé sur le campus du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) à Orléans, France ($47^{\circ} 50'16,80''$ N, $1^{\circ} 56'39,34''$ E). Les mesures des PM_{10} et BC a duré 4 ans de janvier 2017 à décembre 2020. Le total des particules en suspension dans la région d'Orléans est d'environ 98 tonnes métriques par jour, dont 45 tonnes par jour de PM de moins de $10\ \mu m$ (PM_{10}), et 30 tonnes par jour de PM de moins de $2,5\ \mu m$ ($PM_{2,5}$), 18 tonnes pour PM inférieur à $1\ \mu m$ ($PM_{1,0}$)[156].



Figure II.2 Capture d'écran du Super-site d'échantillonnage à Orléans en France au sein du campus CNRS (Centre National de Recherche Scientifique).

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

Notre site d'échantillonnage «Super-Site Voltaire» situé sur le campus du CNRS, est majoritairement entouré d'herbe et de forêt et à environ 8 km au sud du centre-ville d'Orléans. Il n'y a aucun bâtiment obstruant autour du site d'échantillonnage à moins de 50 m.

II.2 Matériel & Méthodes

II.2.1 Ambient Ion Moniteur- Chromatographie Ionique (AIM-IC)

L'AIM-IC se compose de deux composants principaux :

- L'unité de collecte des échantillons : pour la collecte des $PM_{2,5}$ et des gaz solubles dans une solution aqueuse (AIM 9000D, URG Corp).
- L'unité d'analyse d'échantillons : pour l'analyse d'espèces chimiques anioniques et cationiques collectées en solution aqueuse (deux chromatographes ioniques ICS-2000, Dionex Inc).

CHAPTER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

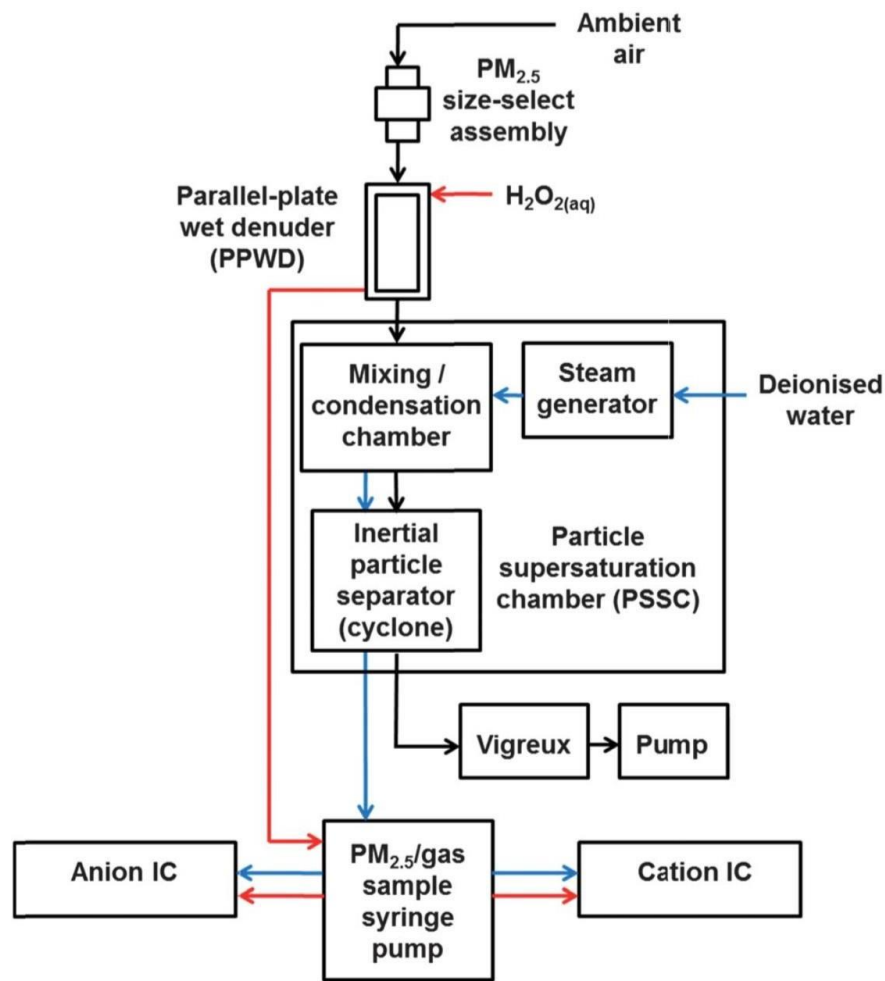


Figure II.3 Schéma du système d'ambient ion moniteur - chromatographe ionique (AIM - IC) dans la configuration d'origine [159]

La collecte d'échantillons (Figure II.3) commence par aspirer l'air ambiant avec un débit de 3l/min à travers un ensemble de sélection de taille avec un point de coupure de 2,5 μm (un impacteur inertiel ou un cyclone). La tête de prélèvement élimine les particules grossières (diamètre aérodynamique > 2,5 μm) du flux d'air avant qu'il ne soit dirigé dans le dénuder humide à plaques parallèles (PPWD).

Lorsque le flux d'air ambiant passe entre les plaques parallèles du PPWD, constituées de deux membranes de cellulose (une par plaque) qui sont constamment alimentées en solution de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ à 10ml/h, les gaz solubles sont séparés des particules présentes

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

par diffusion et dissolution dans la solution de dénudage. Le flux de sortie de la solution de dénudeur contenant les gaz dissous est divisé en deux, et chaque moitié est collectée par une seringue de 5 ml à travers une valve d'injection à 6 ports (Rheodyne LLC). Le flux d'air, dispensé de gaz solubles, continue dans la chambre de sursaturation des particules (PSSC) composée d'un générateur de vapeur, d'une chambre de mélange/condensation et d'un cyclone. Dans le PSSC, la vapeur est utilisée pour activer les particules et initier la croissance hygroscopique dans la chambre de mélange. Le cyclone sert à éliminer les grosses particules fortement solvatées du flux global. La solution contenant les particules dissoutes est divisée en deux et collectée dans les deux autres seringues de 5 ml de la même pompe à seringue via une vanne d'injection à 6 ports séparée. Le flux d'air humidifié restant est pompé hors du PSSC dans une colonne Vigreux pour éliminer l'eau de l'air par condensation avant qu'elle n'atteigne la pompe à membrane. L'eau condensée est évacuée de la colonne Vigreux vers les déchets via une pompe péristaltique (non représentée sur la Figure II.3). Après 60 min d'échantillonnage de l'air, les échantillons collectés sont injectés par la pompe à seringue sur les concentrateurs d'ions correspondants. Le processus de chargement des échantillons dure 5 minutes et dès qu'il est terminé, le prélèvement d'échantillons avec la pousse seringue redémarre. Les échantillons de gaz et de particules collectés s'accumulent respectivement dans le PPWD et le PSSC jusqu'à ce que le chargement de l'échantillon soit terminé. L'analyse des échantillons chargés commence immédiatement sur les deux unités IC. Les deux fractions de l'échantillon de particules collectées sont analysées pour la composition anionique et cationique à la fin de l'heure. Les fractions d'échantillon de gaz collectées sont ensuite analysées de la même manière pendant la seconde moitié de l'heure. Les temps d'analyse sont de 26 min pour les anions et les cations, permettant à chaque unité IC de s'équilibrer pendant 4 min entre les cycles consécutifs. Les analyses de la composition ionique des particules et des gaz peuvent alors accueillir l'heure suivante d'échantillons collectés et le cycle se poursuit.

L'unité d'analyse des échantillons se compose de deux chromatographes ioniques ICS-2000, l'un pour l'analyse des anions et l'autre pour l'analyse des cations. Chaque CI contient un concentrateur (IonPac TAC-ULP1 pour les anions et IonPac TCC-ULP1

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

pour les cations), une colonne de garde (IonPac AG19 pour les anions et IonPac CG12A pour les cations) et une colonne analytique (IonPac AS19 pour les anions et IonPac CS12A pour les cations). Le signal de base est amélioré en supprimant le signal de conductivité d'éluant avec des suppresseurs de cations ASRS 300 (4mm) et CSRS 300 (4mm). Des analyses d'échantillons ont été réalisées par élution en gradient pour les anions à l'aide d'hydroxyde de potassium (KOH) et les cations à l'aide d'acide méthanesulfonique (MSA). De l'eau déionisée de haute pureté (DIW, 18,2 MΩ) générée par un système Easy Pure RODI II (Barnstead Inc) a été utilisée pour la génération d'éluant et tous les standards. En théorie, l'AIM-IC est capable de mesurer n'importe quel composant chimique ionique soluble dans l'eau et en phase gazeuse pour les PM_{2,5}, et avec la chromatographie actuelle, nous sommes capables de résoudre et de quantifier les gaz suivants: HF_(g), CH₃COOH_(g), HCOOH_(g), HCl_(g), HONO_(g), HBr_(g), HNO_{3(g)}, SO_{2(g)}, COOHCOOH_(g), NH_{3(g)}, CH₃NH_{2(g)}, (CH₃)₂NH_(g), (CH₃)₃N_(g), CH₃CH₂NH_{2(g)}, (CH₃CH₂)₂NH_(g), (CH₃CH₂)₃N_(g) et constituants de la phase particulaire: F⁻, CH₃COO⁻, HCOO⁻, Cl⁻, ONO⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, COOHCOO⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺, CH₃NH₃⁺, (CH₃)₂NH₂⁺, (CH₃)₃NH⁺, CH₃CH₂NH₃⁺, (CH₃CH₂)₂NH₂⁺, (CH₃CH₂)₃NH⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺. L'application de cette technique aux amines atmosphériques a été décrite ailleurs [159]. Dans notre étude, nous nous concentrons sur les performances de l'instrument pour la mesure de NH_{3(g)}, SO_{2(g)} et HNO_{3(g)}, et des particules de NH₄⁺, SO₄²⁻ et NO₃⁻.

Les chromatographes ioniques ont été étalonnés hors ligne en injectant des étalons mélangés d'anions (PN 56933) et de cations (PN 40187) directement dans les concentrateurs correspondants via les vannes d'injection. La procédure d'étalonnage standard (méthode d'étalonnage interne 1) implique des injections manuelles de 1ml de chaque standard suivi d'une injection de 1ml de DIW. Cinq standards, qui sont des dilutions 1/50 (ST5), 1/100 (ST4), 1/500 (ST3), 1/1000 (ST2) et 1/5000 (ST1) de la solution mère d'anions (20 mg/mL F⁻, 30 mg/mL Cl⁻, 100 mg/mL NO₂⁻, 100 mg/mL Br⁻, 100 mg/mL NO₃⁻, 150 mg/mL SO₄²⁻ et 150 mg/mL PO₄³⁻) sont utilisés pour l'étalonnage IC anionique. Cinq standards, qui sont 1/100 (ST5), 1/500 (ST4), 1/1000 (ST3), 1/5000 (ST2) et 1/10 000 (ST1) des dilutions de la solution mère de cation (50 mg/ml Li⁺, 200 mg/ml Na⁺, 400 mg/ml NH₄⁺, 200 mg/ml K⁺, 200 mg/ml Mg²⁺ et

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

1000 mg/ml Ca^{2+}) sont utilisés pour l'étalonnage des cations IC. En plus des injections standard de 1ml, nous avons également effectué des étalonnages avec les mêmes concentrations de standard dans des injections de 5 ml (1ml standard + 4ml DIW dans une seringue de 5ml) afin d'émuler les conditions d'échantillonnage en ligne et d'étudier l'effet de l'échantillon volume sur les performances du concentrateur (méthode d'étalonnage interne 2).

II.2.1.1 Calibration de l'AIM - IC pour la collecte et l'analyse des traces de gaz atmosphériques

Dans le protocole d'étalonnage standard décrit ci-dessus, les systèmes IC sont étalonnés hors ligne, mais l'unité de collecte d'échantillons n'est pas évaluée. Afin d'étalonner complètement l'AIM-IC de la collecte à la détection, des méthodes d'étalonnage en ligne alternatives pour les canaux de gaz et de particules peuvent être appliquées, que nous appelons les méthodes d'étalonnage externes. La collecte quantitative des composées solubles par l'AIM 9000D est compliquée par l'exigence d'une entrée d'échantillonnage commune qui transmet à la fois les gaz et les particules. De plus, l'ensemble d'échantillonnage doit être conçu de telle sorte que l'adsorption / désorption en amont des gaz très solubles, par exemple $\text{NH}_{3(g)}$ et $\text{HNO}_{3(g)}$, soit minimisé, tandis que la capture de gaz peu solubles, comme $\text{SO}_{2(g)}$ et $\text{HONO}_{(g)}$, par le dénudeur, est maximisé. Dans la méthode d'étalonnage externe, l'AIM-IC a été étalonné en mesurant différentes concentrations de $\text{NH}_{3(g)}$, $\text{SO}_{2(g)}$ et $\text{HNO}_{3(g)}$ à partir de sources de perméation (Type HRT pour $\text{HNO}_{3(g)}$ et EL-SRT-2 pour $\text{NH}_{3(g)}$ et $\text{SO}_{2(g)}$) en ligne. Avant l'étalonnage de l'AIM-IC, les taux de perméation de chacune des sources de perméation de gaz ont été déterminés par une ou plusieurs méthodes. Les méthodes en ligne comprenaient un analyseur de fluorescence pulsé pour le $\text{SO}_{2(g)}$ (Thermo Fisher Scientific Inc), un QC-TILDAS pour $\text{NH}_{3(g)}$ (Aerodyne Research Inc) et un canal à deux canaux Analyseur de chimioluminescence d'oxyde d'azote (Air Quality Design Inc) pour les mesures de $\text{HNO}_{3(g)}$. Les méthodes hors ligne comprenaient la collecte de gaz traces imprégnés à l'aide de barboteurs ou de filtres chargés, suivie d'une analyse IC hors ligne et d'une méthode de masse différentielle. Dans la méthode de la masse différentielle, la masse précise de la source de perméation a été déterminée avant et après que la source a été

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

purgée à température constante pendant quelques semaines via une balance analytique de haute précision (modèle AB104-S, Mettler Toledo Inc). Les taux de perméation des sources de perméation $\text{NH}_{3(g)}$, $\text{SO}_{2(g)}$ et $\text{HNO}_{3(g)}$ ont été déterminés à $150,2 \pm 4,2$ ng/min, $917,3 \pm 2,7$ ng/min et $687,5 \pm 12,2$ ng/min à 40,0 °C, 30,0 °C et 30,0 °C respectivement.

Les sources de perméation ont été utilisées pour générer des étalons $\text{NH}_{3(g)}$, $\text{SO}_{2(g)}$ et $\text{HNO}_{3(g)}$ pendant l'étalonnage externe de l'AIM-IC avec la membrane de cellulose dans le PPWD. Trois concentrations différentes de solution du PPWD ($\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$) ont été utilisées pendant l'étalonnage AIM-IC pour le $\text{SO}_{2(g)}$ afin de déterminer la concentration optimale de peroxyde pour la collecte quantitative de $\text{SO}_{2(g)}$. Tous les flux d'étalonnage standard ont été contournés pour éviter l'assemblage de sélection de taille (impacteur de 2,5 μm) et ont été livrés directement dans le PPWD. Environ 40 cm de tube de téflon de haute pureté a été utilisés pour fournir des étalons de gaz générés à l'entrée PPWD. Le tube a été pré-enduit en faisant circuler les gaz respectifs pendant plusieurs heures avant les étalonnages en ligne pour éviter les pertes de gaz dues à l'adsorption sur les parois des tubes pendant les étalonnages. Pour l'évaluation de l'efficacité de collecte et de la réponse temporelle du PPWD, des flux standard contenant 68 ppb $\text{NH}_{3(g)}$, 107 ppb $\text{SO}_{2(g)}$ et 81 ppb $\text{HNO}_{3(g)}$ ont été générés. Tous les intervalles de mesure duraient au moins 5h et tous les gaz étaient délivrés individuellement dans des expériences distinctes.

II.2.1.2 Calibration de l'AIM-IC pour la collecte et l'analyse des particules atmosphériques

La configuration utilisée pour l'étalonnage des particules externes de l'AIM-IC est illustrée sur la figure II.4. Les Solutions de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) et de sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) doivent être atomisés individuellement (générateur d'aérosol ATM 226, Topas GmbH) pour former des particules poly-dispersées mélangées en interne. Les particules atomisées sont ensuite dirigées dans une chambre de séchage remplie de dessicant de billes de silice (P077.1, Carl Roth GmbH) pour éliminer l'eau.

CHAPTER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

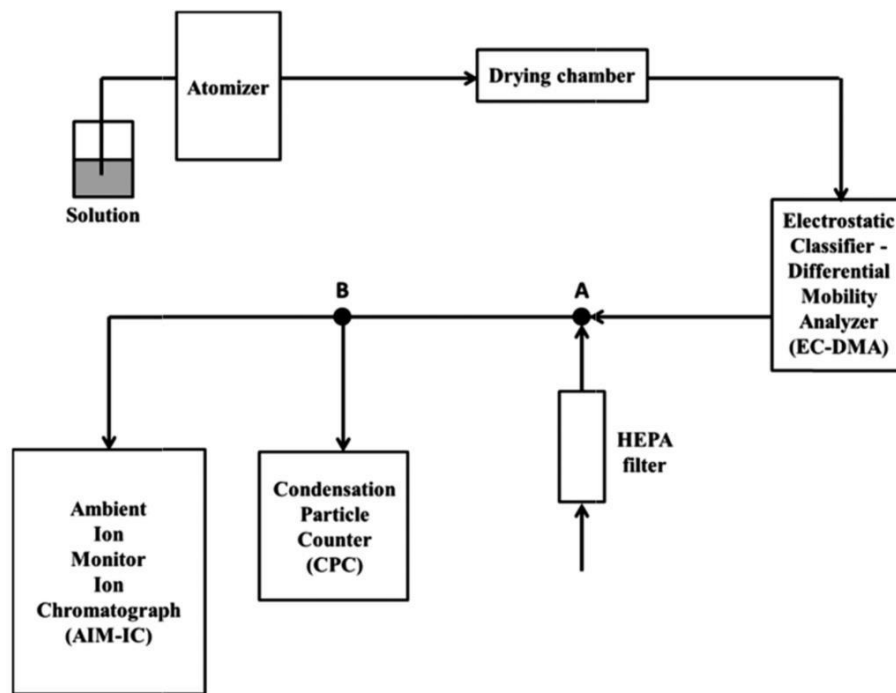


Figure II.4 Schéma de la configuration d'étalonnage des particules externes.

Les particules séchées sont ensuite dirigées dans un classificateur électrostatique équipé d'un analyseur de mobilité différentielle (EC-DMA; modèle 3080, TSI) où des particules mono-dispersées ont été produites. Pour les expériences décrites ici, des particules de 300 nm ont été sélectionnées. Un filtre HEPA (Pall Corp) a été fixé au point A pour introduire un flux d'air d'appoint sans particules. Les particules dans le flux de sortie EC-DMA ont été mélangées avec le flux d'appoint et dirigées vers le point B où le flux de particules a été divisé en deux canaux. Le premier canal transportait des particules dans le compteur de particules de condensation ultrafines (CPC modèle 3776) pour les mesures de concentration en nombre. Le deuxième canal transportait des particules dans l'AIM-IC. Toutes les connexions de tube doivent être réalisées en acier inoxydable ou en silicone conducteur afin de minimiser les pertes de particules sur les parois des tubes. Au cours de l'expérience, le CPC échantillonne à 1,5 l/min et le AIM-IC échantillonne à 3 l/min, le débit de la gaine EC-DMA doit être réglé à 6 L/min et le débit d'appoint est à l'environ de 3,9 l/min. Le diamètre des particules, la concentration en nombre et la densité des particules générées ont été utilisés pour calculer les charges de masse théoriques livrées à AIM-IC en supposant

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

que toutes les particules étaient de forme sphérique. Ces calculs ont été comparés à des charges massiques mesurées par AIM-IC afin d'évaluer ses performances.

II.2.2 Carbone Noir (Black Carbon, BC)

BC a été collecté dans l'air à l'aide d'un Aethalomètre AE33 multi-longueur d'onde (Magee Scientific), qui mesure en continu l'absorption de la lumière des particules collectées sur une bande filtrante. Le coefficient d'absorption de BC à différentes longueurs d'onde (370, 450, 520, 590, 660, 880 et 950 nm) a été calculé en différenciant les transmissions lumineuses du filtre vierge et du filtre avec des particules. Étant donné que l'absorption de la lumière des particules sous forme de carbone ou de minéral pourrait contribuer au BC, la valeur de BC a été calculée en extrayant la section efficace d'absorption de masse α de 7,77 m²/g du coefficient d'absorption à 880 nm [160]–[162]. Elle se fait avec une résolution temporelle élevée en analysant l'atténuation de la transmission lumineuse dans le temps [163], [164]. Deux fractions de carbone de suie (BC) peuvent être séparées pour la combustion des hydrocarbures (BC_{ff}) (II.1) et la combustion de la biomasse (BC_{wb}) (II.2). Le BC_{ff} et le BC_{wb} peuvent être calculés à partir des équations suivantes :

$$BC_{wb} = BB * BC \quad \text{II.1}$$

$$BC_{ff} = BC - BC_{wb} \quad \text{II.2}$$

BB (Biomass Burning) est le pourcentage de BC lié à la combustion de la biomasse BB (%).

Les données BC ont été enregistrées toutes les 15 minutes pour les canaux de 370, 450, 520, 590, 660, 880 et 950 nm. Pour calculer BC_{ff} et BC_{wb}, les données du canal 880 nm ont été normalisées à une heure. Pour éviter que la sensibilité ne diminue dans le temps, l'instrument déplace automatiquement la bande vers une nouvelle mesure lorsque l'atténuation de la lumière est trop élevée. En général, l'absorption de lumière à des longueurs d'onde inférieures (370, 450 nm) pourrait provenir de particules telles que des composés organiques de carbone. Par conséquent, la plupart des études comme [165] utilisent le canal 880nm. Pendant la période d'échantillonnage de ce travail, les données de sept canaux de longueur d'onde étaient parfaitement

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS

SUPER-SITE VOLTAIRE

concordantes, avec une variation de 1 à 2%, indiquant que BC était la particule principale de notre échantillon.

II.2.3 Autres instruments

II.2.3.1 Light Optical Aerosols Counter (LOAC)

LOAC est un instrument modulaire dont certaines pièces peuvent être changées en fonction des conditions de mesure. Les aérosols sont collectés par une entrée profilée métallique conçue pour optimiser les conditions d'échantillonnage lorsqu'elles sont orientées dans la direction du vent. Les particules sont aspirées vers la chambre optique, à travers un tube isostatique et vers l'injecteur qui concentre le flux à l'intérieur du faisceau laser. LOAC utilise une petite pompe à palettes (ayant une durée de vie de 3 semaines en fonctionnement continu) fonctionnant à $\sim 2\text{L/min}$. La pompe est reliée à la sortie de la chambre optique par un tube en plastique souple. La chambre optique est ouverte, la pression est donc la même qu'à l'extérieur. Pour les mesures dans des conditions venteuses et pluvieuses, l'entrée peut être remplacée par une entrée totale de particules en suspension ou TSP rejetant les gouttelettes de pluie et les particules supérieures à $100\text{ }\mu\text{m}$. Pour les mesures de longue durée, la petite pompe peut être remplacée par une pompe robuste, pour maintenir l'efficacité de détection des aérosols, le flux de la pompe doit être compris entre 1,3 et 2,7 L/min. La chambre optique et la pompe peuvent tenir dans une boîte rectangulaire d'environ $20\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 5\text{ cm}$. Permettons des mesures sous ballon ou au sol dans des conditions de vent faible. LOAC est principalement conçu pour la détection de grains irréguliers, comme ceux présents dans l'air ambiant.

Il utilise une approche statistique pour les extractions de taille et de concentration, comme cela a été fait pour les instruments PROGRA2 de laboratoire dédiés à l'étude des propriétés optiques des grains en lévitation irrégulière [166].

II.2.3.2 Moniteur de particules PM10 (BAM10- 1020)

Le BAM-1020 mesure et enregistre automatiquement les niveaux de concentration de particules en suspension dans l'air (en milligrammes ou microgrammes par mètre cube) en utilisant le principe éprouvé de l'atténuation des rayons bêta. Au début de chaque heure d'échantillonnage, un petit élément de carbone ^{14}C émet une source

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

constante d'électrons, de hautes énergies (rayons bêta) à travers une tache propre de ruban filtrant. Ces rayons bêta sont détectés et comptés par un détecteur à scintillation sensible pour déterminer une lecture à zéro. Ensuite l'instrument avance ce point de bande vers la buse d'échantillon, où une pompe à vide tire une quantité mesurée et contrôlée d'air extérieur à travers le ruban filtrant, en le chargeant de poussière ambiante. À la fin de l'heure d'échantillonnage, ce point de poussière est placé entre la source bêta et le détecteur, provoquant ainsi une atténuation du signal de rayons bêta qui est utilisé pour déterminer la masse de la matière particulaire sur le ruban filtrant. Cette masse est utilisée pour calculer la concentration volumétrique de particules dans l'air ambiant. La collecte de données se fait à l'aide des logiciels Met One Instruments (Air Plus.TM et Comet.TM).

II.2.3.3 Moniteur de gaz

II.2.3.3.1 Moniteur d'analyse oxyde d'azote NO_x

Il s'agit d'un analyseur d'Oxyde d'Azote par chimiluminescence, l'analyseur AS32m de dioxyde d'azote par décalage de phase induit par cavité optique présenté ici, fonctionne comme un spectromètre d'absorption optique. il utilise une diode émettrice de lumière bleue (LeD) comme source lumineuse, une cellule de mesure incorporant deux miroirs à forte réactivité centrée à 450 nm et un détecteur photo tube à vide. Son efficacité repose sur le fait que le dioxyde d'azote (NO₂) est un absorbant de lumière à large spectre dans la zone visible.

La configuration de l'appareil est simple et présentée ci-dessous de manière schématique. L'échantillon d'air entre dans l'appareil et passe au travers d'une cartouche filtrante qui enlève toutes les particules de manière à éviter l'interférence des particules ayant un diamètre > 450 nm et la contamination du miroir. L'échantillon rentre ensuite par un tube PFA dans une cellule de mesure en acier inoxydable par une des extrémités et en ressort par l'autre. Le débit est maintenu à 1l/min par une pompe interne.

Les miroirs à forte réactivité sont directement attachés aux extrémités de la cellule de mesure, formant la cavité optique qui fournit la mesure de concentration. La LED, le filtre optique et les optiques de focalisation sont directement attachés à la cellule de

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

mesure. La lumière émanant de la cellule est dirigée dans une photo tube à vide où le signal qui en résulte est intégré, numérisé et envoyé à l'ordinateur interne dans lequel tout le traitement de données a lieu. La cellule contient des capteurs de pression et de température, ce qui permet la correction précise du coefficient d'absorption du dioxyde d'azote. La lecture de la pression est également utilisée pour vérifier que le filtre à particules fonctionne correctement.

II.2.3.3.2 Moniteur d'analyse d'ozone O₃

Il s'agit d'un analyseur d'Ozone par photométrie UV, qui utilise une technologie unique de photométrie UV avec une LED (brevetée) : l'O342e est le premier analyseur d'ozone certifié sur le marché n'utilisant pas de lampe à mercure comme source d'excitation. Il Fournit les meilleurs résultats de mesure d'O₃ avec précision, répétabilité et stabilité dans une gamme allant de 0,2 ppb à 10 ppm. Appliqué à la mesure d'ozone, le principe de la photométrie UV consiste à mesurer la lumière UV absorbée par les molécules d'ozone. La concentration d'ozone est déduite en appliquant un rapport entre deux signaux UV différents : le signal de référence et le signal de mesure. Le signal de référence est déterminé après le passage de l'échantillon dans un épurateur d'ozone rechargeable, de haute performance, utilisé comme convertisseur catalytique. Le signal de mesure passe quant à lui directement dans la chambre de mesure. Les deux signaux sont détectés par une photodiode possédant un seuil de détection très précis. La loi de Beer-Lambert est ensuite appliquée pour déterminer la concentration d'ozone.

L'analyseur représente une avancée technologique sans précédent puisqu'il intègre une diode électroluminescente (LED) en substitution de la lampe à mercure utilisée traditionnellement comme source d'excitation.

II.2.3.3.3 Moniteur d'analyse dioxyde de soufre SO₂

L'analyseur utilise le principe universellement reconnu de la fluorescence UV (norme NF EN 14212) avec une limite de détection très faible, inférieure à 0.4 ppb. Qui permet la surveillance en continu de la qualité de l'air (air ambiant ou air intérieur) avec une performance excellentes métrologiques pour des mesures de SO₂ dans la

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

gamme 0-20 ppm qui peuvent être programmables par l'utilisateur avec un débit d'échantillonnage de 20 l/h et un temps de réponse automatique.

II.2.3.4 Météorologie

Le suivi des données météorologiques se fait par un ensemble de capteurs qui enregistrent et fournissent les mesures des variations climatiques de base comprennent la vitesse du vent, la direction, les précipitations, la visibilité, les rayons UV, l'irradiation solaire, l'humidité et la température. Cette station métrologique est fixée à une hauteur de 4m du sol permettant une mesure parfaite respectons les normes métrologiques internationales.

II.3 Résultats & discussion

II.3.1 Niveaux des PM & BC

Dans ce travail, les PM₁₀ et le BC ont été mesurés de 2017 à 2020, comme le montre la figure II.5. La moyenne annuelle des PM₁₀ était de $12,2 \pm 0,7$, $12,2 \pm 0,6$, $11,8 \pm 0,7$ et $11,5 \pm 0,6$ $\mu\text{g} / \text{m}^3$ respectivement, pour 2017, 2018, 2019 et 2020 dans le Super-site Voltaire d'Orléans. Pour le BC, les concentrations moyennes annuelles ont été calculées à $0,75 \pm 0,4$, $0,58 \pm 0,3$, $0,54 \pm 0,3$ et $0,42 \pm 0,2$ $\mu\text{g} / \text{m}^3$, respectivement, pour l'année 2017, 2018, 2019 et 2020. Les variations saisonnières du BC, le BC_{wb}, le BC_{ff} et les PM₁₀ de chaque année de 2017 à 2020 sont indiquées dans le tableau II.1. Comme le montre le tableau II.1, la concentration la plus élevée de PM₁₀ pendant la période d'échantillonnage a été de $57,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à l'hiver 2019, ce qui pourrait être dû aux émissions dues au chauffage résidentielle. En 2017, la concentration moyenne de PM₁₀ est nettement plus faible pendant l'été (juin-juillet-août) comparé à l'hiver (décembre-janvier-février), bien que l'influence des précipitations soit moins efficace pour éliminer les particules fines que celle des particules grossières [167]. Il existe une différence significative dans les saisons sèches, ce qui indique que les émissions de particules fines ne sont pas permanentes. Cependant, en raison de la composition des particules fines, la corrélation est difficile à déterminer avec d'autres variables atmosphériques [167]–[170]. Comme le montre la figure II.5, la concentration la plus élevée du BC a été trouvée entre janvier et mars.

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

En général, les mois de juin, juillet et août représentent la saison d'été en France, où il n'y a pas de pluie et où, la température peut atteindre 30 °C dans la majorité du centre de la France.

Comme le montre le tableau II.1, le Super-site Voltaire rapporte des concentrations de BC plus faibles de $0,44 \pm 0,18 \mu\text{g} / \text{m}^3$, $0,56 \pm 0,26 \mu\text{g} / \text{m}^3$, $0,40 \pm 0,19 \mu\text{g} / \text{m}^3$ et $0,30 \pm 0,14 \mu\text{g} / \text{m}^3$ pendant la saison d'été de 2017, 2018, 2019, 2020 respectivement, par rapport à une autre saison. Cette faible concentration du BC pourrait être attribuable à de faibles émissions résidentielles et à une moindre activité des véhicules que les sites suburbains. Le même comportement est observé pour les PM_{10} . En automne (octobre, septembre à novembre), les concentrations en BC étaient de $0,77 \pm 0,46$, $0,71 \pm 0,43$, $0,43 \pm 0,30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivement, pour 2017, 2018 et 2019 dans le centre de la France (tableau II.1). Ces valeurs étaient légèrement supérieures à celles de la saison chaude, ce qui peut être dû à des émissions locales plus élevées ou au transport puisque la température baisse avec des précipitations isolées et des vents légèrement plus forts en automne plutôt qu'en été.

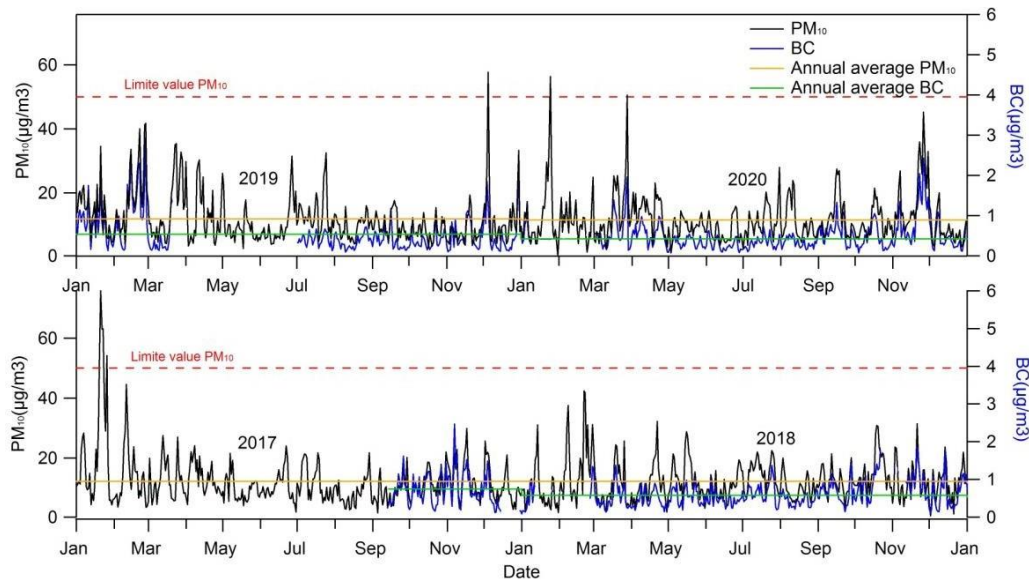


Figure II. 5 Moyennes journalières des concentrations massiques de BC et de PM_{10} mesurées par l'Aethalomètre AE33 et BAM 1020 de 2017 à 2020 dans le Super Site Orléans. Les moyennes journalières ont été calculées de 01h00 à 00h00.

Comme le montre le tableau II.1, pour la saison d'hiver (décembre et février) les concentrations de BC étaient respectivement de $0,51 \pm 0,36$, $0,79 \pm 0,58$ et $0,55 \pm$

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

0,36 $\mu\text{g} / \text{m}^3$ pour 2018, 2019 et 2020 au centre de la France. De plus, comme le montre le tableau II.1, des rapports élevés (0,35-0,44) de BC_{wb} par rapport au BC obtenus pendant la saison hivernale. Cela peut indiquer que le BC détecté provenait principalement de la combustion de la biomasse.

Tableau II. 1 Variations saisonnières de BC, BC_{wb} , BC_{ff} et PM_{10} de 2017 à 2020 collectés au Super-Site Voltaire d'Orléans, France

		BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	BC_{wb} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	BC_{ff} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM_{10} BAM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		AVE	AVE	AVE	AVE
2017	hiver	-	-	-	17,4±11.4
	printemps	-	-	-	11,1±1.9
	été	0,4±0.19	0,1±0.0	0,3±0.1	9,6±5.0
	automne	0,8±0.4	0,3±0.2	0,5±0.3	12,1±5.6
2018	hiver	0,5±0.3	0,2±0.1	0,3±0.2	12,1±8.1
	printemps	0,5±0.5	0,1±0.1	0,4±0.4	11,3±14.8
	été	0,6±0.2	0,1±0.0	0,5±0.2	12,6±4.9
	automne	0,7±0.3	0,2±0.1	0,5±0.3	12,9±6.2
2019	hiver	0,8±0.5	0,4±0.2	0,4±0.3	14,7±8.1
	printemps	-	-	-	11,9±9.8
	été	0,4±0.1	0,1±0.0	0,4±0.1	11,7±4.9
	automne	0,5±0.3	0,2±0.1	0,3±0.1	9,3±5.1
2020	hiver	0,6±0.3	0,2±0.1	0,4±0.2	11,6±6.7

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS

SUPER-SITE VOLTAIRE

	printemps	0,4±0.3	0,1±0.1	0,4±0.2	11,9±6.4
	été	0,3±0.1	0,0±0.0	0,3±0.1	10,2±4.6
	automne	-	-	-	-

Les concentrations de BC étaient de $0,50 \pm 0,22$, $1,37 \pm 0,02$, $0,44 \pm 0,05 \mu\text{g} / \text{m}^3$, respectivement, pour la saison du printemps (mars à mai) de 2018, 2019 et 2020. De plus, en raison des valeurs élevées de BC_{ff} du tableau II.1, cela indique clairement qu'il n'y avait pas une forte influence des précipitations, alors que la majorité du BC détectés provenaient des émissions des véhicules. La valeur moyenne annuelle de la concentration du BC a été calculée à $0,57 \pm 0,41 \mu\text{g} / \text{m}^3$ dans le Super-Site Voltaire au centre de la France. Comme le montre la figure II.5, même la valeur la plus élevée était de $2,92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour ce site, ce qui est intéressant d'indiquer que le Super-Site Voltaire est un site de fond par rapport aux autres sites dans le monde, par exemple un site urbain en Espagne ($3,70 \pm 3,73 \mu\text{g}/\text{m}^3$)[171], sites à côté de la circulation automobile en Allemagne ($5,93 \pm 3,04$ et $4,93 \pm 2,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$)[172], Los Angeles ($2,02 \pm 0,20$; $1,17 \pm 0,20 \mu\text{g}/\text{m}^3$), et Tokyo ($1,80 \pm 1,80 \mu\text{g}/\text{m}^3$)[173], [174], et les villes chinoises avec des activités commerciales et industrielles ($8,79 \mu\text{g}/\text{m}^3$)[175] Tableau II.2.

Au cours de la période d'échantillonnage au Super-site Voltaire, les concentrations quotidiennes moyennes de BC variaient de 0,2 à $2,9 \mu\text{g} / \text{m}^3$, avec un niveau moyen de $0,64 \pm 0,24 \mu\text{g} / \text{m}^3$. Pour les PM_{10} , les concentrations moyennes quotidiennes variaient de 1,6 à $60,9 \mu\text{g} / \text{m}^3$ avec un niveau moyen de $15,2 \pm 3,7 \mu\text{g} / \text{m}^3$. Les concentrations mensuelles moyennes de BC et de PM_{10} sur quatre ans montrent une caractéristique intéressante notable comme une forte variation saisonnière. La concentration mensuelle minimale de BC a été observée à $0,35 \mu\text{g} / \text{m}^3$ pendant la saison estivale de 2019 et la valeur maximale était de $1,2 \mu\text{g} / \text{m}^3$ pendant la saison hivernale de 2018. La variation quotidienne et mensuelle des PM_{10} n'a pas montré de forte dépendance saisonnière, ce qui indique que le transport à long terme pourrait

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS

SUPER-SITE VOLTAIRE

être la principale source de PM₁₀ sur le centre de la France plutôt que les émissions locales.

Tableau II. 2 Concentration moyenne massique des particules et ses principales compositions sur différents sites en France (OM: matière organique, IS: inorganique secondaire).

Location (country)	Type	Measurement period	PM (µg/m ³)	OM %	IS %	Data source
Orleans	Semi-urban	03/2018	8.61	53	37	This study
South Paris (France)	Rural	09/2009–09/2010	10.8	40	48	[176]
Northeast Paris (France)	Rural	09/2009–09/2010	12.6	47	42	[176]
Verneuil (France)	Rural	2011-2014	9.5-12.6	36.9- 46.3	30.1 - 41.8	[177]
Paris (France)	Urban	09/2009–09/2010	14.8	39	43	[176]
Diabla Gora (Poland)	Rural	2010	15	21.2	36.3	[178]
Bosco Fontana (Italy)	Rural	2004-2007	34.7	-	-	[179]
Montseny (Spain)	Rural	2003	13.6	27	36	[180]
Konigsplatz (Germany)	Kerberside	2007-2008	43	-	-	[181]
Venise (Italy)	Residence	2012-2013	25.3	32.6	-	[182]
Milano (Italy)	Urban	2004-2007	31.5	-	-	[183]
Barcelone (Spain)	Urban	2003-2006	29	31	29.7	[184]

II.3.2 Variation Journalière PM_{10} et BC

Pour mieux comprendre le rôle des processus atmosphériques à méso-échelle et l'effet des émissions locales, la variation journalière du BC et des PM_{10} a également été discutée. La figure II.6 montre la variation journalière du BC et des PM_{10} observée à partir du Super-Site Voltaire. Sans rapport avec des saisons différentes, comme le montre la figure II.6, les concentrations du BC représentent deux pics notables : l'un le matin de 06h00 à 10h00 GMT et l'autre le soir. La pointe du matin peut être attribuée aux émissions de trafic routier. Comme le montre la figure II.6, la concentration de BC commence à diminuer à partir de 10h00 jusqu'au 17h00 (GMT), ce qui peut être dû à un vent fort et à l'augmentation de la hauteur de la couche limite pendant la journée. [171]. En outre, la figure II.6 montre également que les concentrations massiques journalières moyennes du BC pendant les saisons chaudes présentent une valeur plus faible pendant la journée que pendant la saison froide qui présentent une augmentation graduelle. En raison des émissions de BC provenant de la cuisson et du chauffage des ménages, la concentration de BC commence à augmenter après 17h (GMT) jusqu'à minuit. De plus, la hauteur de la couche limite diminuerait, puis collecte du BC près de la surface de la terre pour augmenter la concentration du BC. La concentration du BC commence à diminuer à partir de minuit en raison de la diminution des activités humaines pendant la nuit.

Les concentrations massiques moyennes de BC_{ff} et de BC_{wb} en hiver et en automne représentent presque le double par rapport aux deux autres saisons. Les concentrations de BC_{ff} et de BC_{wb} pendant les saisons d'hiver et d'automne ont présenté un fort pic en début de soir (19h) et un pic en matinée relativement faible (5h). De plus, la contribution du BC_{wb} au BC était plus élevée en hiver qu'en automne, en particulier pendant la nuit (après 19h), ce qui peut s'expliquer par le modèle de durée de fonctionnement typique du chauffage domestique pendant la saison froide.

Tel que rapporté dans la plupart des publications [171], [173], [185], les changements de concentration de BC_{ff} au cours des différents mois de l'année sont principalement liés aux conditions météorologiques. Cependant, le changement de concentration de

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

BC_{wb} au cours des différents mois de l'année serait non seulement lié aux conditions météorologiques, mais dépend également des activités humaines, telles que la paille qui brûle normalement en automne, les incendies de forêt en été et la combustion de la biomasse d'origine domestique (chauffage) en hiver[171], [185]. En automne, on peut observer que la fraction massique de BC attribuée aux sources de combustion de la biomasse est la plus élevée. En revanche, au printemps et en été, le BC dans l'atmosphère résulte majoritairement des émissions du trafic et la contribution de la BC_{wb} (combustion de la biomasse) est négligeable, qui est principalement due à l'absence de chauffage domestique sauf le matin et le soir au printemps.

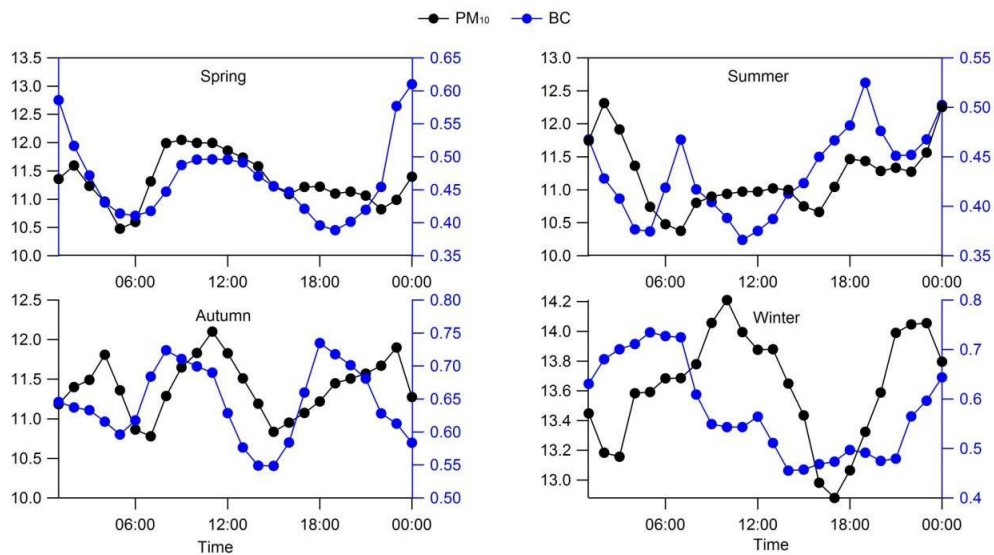


Figure II. 6 Moyenne quotidienne des variations saisonnières des concentrations de BC et de PM10 du septembre 2017 au juillet 2020.

II.3.3 Composition chimique

Dans la présente étude, des échantillons d'air ont été prélevés sur une période de 10 mois à partir de 14 composés en phase gazeuse et particulaire (PM₁₀), donnant environ 5 000 points de mesure.

L'ammonium s'est avéré être le gaz cationique le plus abondant, une concentration maximale de 15 $\mu\text{g} / \text{m}^3$ a été enregistrée le 26 mars 2018 à 5h, et pour le gaz anionique, une concentration élevée d'acétate de 5,9 $\mu\text{g} / \text{m}^3$ a été observée le 20 avril 2018 à 21h.

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

Les secteurs industriel et agricole sont les principales sources d'émissions d'acétate d'ammonium. En phase particulaire, l'ammonium reste le cation le plus abondant, atteignant une concentration de $9,65 \mu\text{g} / \text{m}^3$ enregistrée en même temps que celle des gaz, le nitrate est l'anion le plus dominant avec une concentration de $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ enregistrée le 26 mars à 15h. Le nitrate d'ammonium est principalement émis par le trafic routier et les centrales électriques.

L'analyse des données a montré la tendance moyenne suivante $\text{NH}_3 > \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 > \text{HNO}_2 > \text{HNO}_3 > \text{SO}_2 > \text{HCL} > \text{NaOH} > \text{CH}_2\text{O}_2\text{W} > \text{KOH} > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HF} > \text{Mg}(\text{OH})_2$ pour les gaz et $\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_2^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{F}^- > \text{CHOO}^-$ pour les particules.

Depuis le début février 2018, AIM a été utilisé avec succès, et nous avons pu effectuer des mesures en continu de la composition chimique ionique des PM10 toutes les heures sur le Super-site Voltaire. Il a fourni une apparence de données en combinaison avec d'autres mesures en continu de l'ozone, des NOx et des données météorologiques disponibles sur le Super-site. Avec une couverture de données de 90%.

Pour compléter cette étude, nous donnerons dans la figure II.7 plus de détails sur la caractérisation des principaux composés (ammonium, chlorite, nitrite, nitrate, acétate, formiate, calcium, chlorure, magnésium, potassium et sulfate) détectés par Ambient Ion Monitor.

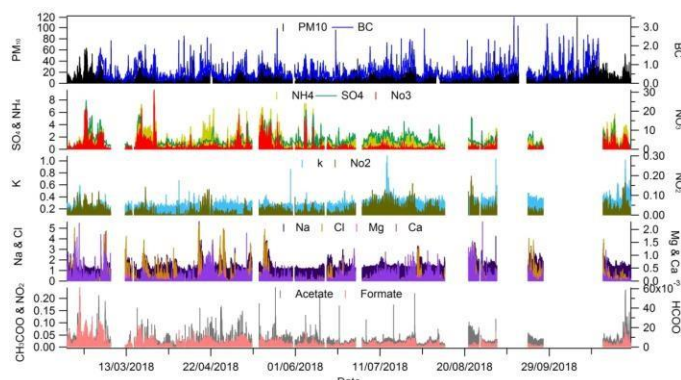


Figure II. 7 Les concentrations massiques horaires des principales compositions chimiques mesurées par AIM (Ambient Ion Monitor) en 2018 à Orléans.

II.3.4 Variations temporelles des ions PM_{10} et des traces de gaz avec le système en ligne AIM

Les ions PM_{10} et les traces de gaz collectés avec le système AIM en ligne ont commencé à fonctionner à partir de janvier 2018 sur le super-site Voltaire. Dans ce travail, nous présentons la première mesure AIM sur le centre de la France concerné sur une épisode de pollution du 12 mars au 30 mars 2018. La figure II.8 présente la série chronologique des ions PM_{10} (sulfate-ammonium-nitrate) mesurée par le système AIM et montre également la série chronologique du BC du 12 mars au 30 mars 2018. Les composantes montrent que le cycle diurne n'est pas perturbé comme les jours normaux. La concentration d'ammonium suit les concentrations de sulfate et de nitrate avec le temps, ces trois espèces existent principalement sous les formes de nitrate-ammonium et sulfate-ammonium [186]. Le chlorure est présent dans de très faibles concentrations avec quelques pics élevés de courte durée (environ $5\mu g/m^3$) sont observés pendant cette période.

Sur la base des données horaires, la concentration moyenne de PM_{10} était de $15,11\mu g/m^3$ et variait de $0,4\mu g/m^3$ à $49,3\mu g/m^3$. Les concentrations moyennes d'ions PM_{10} , y compris le nitrate, le sulfate et l'ammonium, étaient respectivement de $4,18$ ($0,2$ à $31,4$) $\mu g/m^3$, $1,30$ ($0,1$ à $5,5$) $\mu g/m^3$ et $2,25$ ($0,1$ à $9,6$) $\mu g/m^3$, constituaient la principale composante des PM_{10} . Ces valeurs étaient conformes aux conclusions de He et al., 2019 [187], qui ont rapporté que la concentration des PM_{10} était de $13,57\mu g/m^3$ et les concentrations de nitrate, de sulfate et d'ammonium étaient de $3,24\mu g/m^3$, $1,68\mu g/m^3$ et $1,45\mu g/m^3$, respectivement, sur un autre site différent du centre de la France [177]. Cette étude montre clairement que les concentrations massiques durant cette période de pollution étaient trop élevées que la saison la plus polluée printemps> hiver >> automne> été [177].

Sauf que, les paramètres météorologiques doivent également être pris en compte pour comprendre l'évolution des PM_{10} et de ses ions. Les variations temporelles des paramètres météorologiques sont illustrées à la figure II.9. Au cours de cette période d'échantillonnage, la température moyenne était de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ et l'humidité relative

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

moyenne de 93%. Tao et al., ont rapporté que la basse température favorisait la conversion de HNO_3 à partir de la phase particulaire en phase gazeuse agissant comme NH_4NO_3 [188]. Le vent provenait majoritairement du nord nord-est, ce qui pourrait apporter des polluants atmosphériques de la région Parisienne. Les journées du 18 au 21 mars ont été influencées par l'arrivée d'une masse d'air froid entraînant un mélange vertical réduit le matin avec une augmentation de la hauteur de la couche limite pendant la journée conduisant à l'accumulation de polluants Figure II.10.

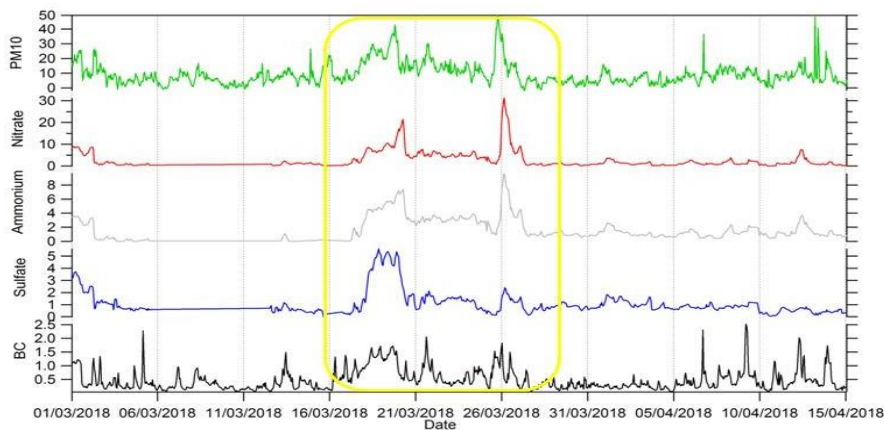


Figure II. 8 Série chronologique de la concentration massique des espèces PM_{10} (ammonium, chlorure, nitrate, sulfate, matières organiques), BC au Super-site; la partie sélectionnée (couleur jaune) présente la période polluée étudiée.

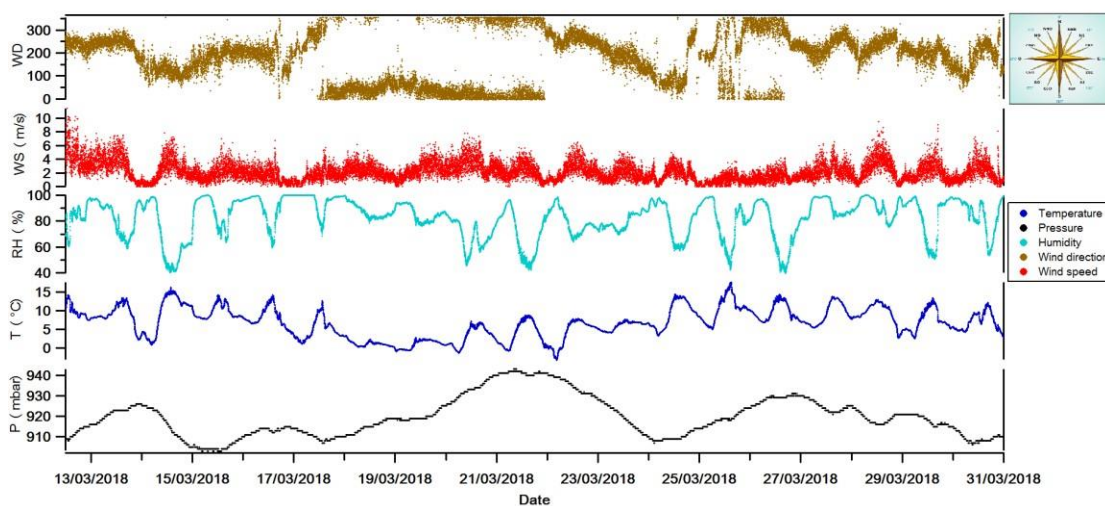


Figure II.9 Série chronologique des données météorologiques (température, pression, humidité, direction du vent, vitesse du vent) avec une petite boussole météorologique.

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

Les moyennes d'aérosols carbonés, y compris le carbone organique et élémentaire, étaient de $2,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ inférieures de 50% à la concentration mesurée dans la même région pour cette saison [177], variant de $0,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à $2,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Sachant que les aérosols carbonés représentaient une variété de sources d'émissions, nous proposons que pendant cette période, les aérosols du BC étaient fortement influencés par la combustion du bois et/ou des combustibles fossiles pour la production d'énergie et le chauffage domestique. Compte tenu des conditions météorologiques, l'augmentation de l'humidité pendant cette période à Orléans a fourni des conditions favorables à la formation de carbone organique secondaire [189].

Comme le montre la figure II.10, deux événements de pollution ont été observés : (P1) du 17 mars 2018 au 21 mars 2018, (P2) Du 25 mars 2018 au 28 mars 2018. Pour les ions PM_{10} , y compris NO_3^- et NH_4^+ , leurs concentrations étaient plus élevées tout au long de la deuxième période que celles de la première période. Cependant, la contraction du SO_4^{2-} a été plus élevée tout au long de la première période que pendant la deuxième période. un pic large pendant la journée implique l'augmentation de l'ozone pendant la journée, ce qui suggère que le processus photochimique est l'un des principaux moteurs de la formation de sulfate[190]. En revanche, NO_3^- a atteint un maximum dans l'après-midi, ce qui est semblable aux autres observations sur certains sites urbains en Chine [191], [192]. La basse température et la similitude du modèle journalier du NH_4^+ conduisent à la stabilité thermique du nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) [191], [192]. La variation diurne du BC n'a montré aucune variété de sélection pendant toute la journée, impliquant des changements dans leurs sources [193].

II.3.5 Variations saisonnières

La concentration peut refléter le degré de pollution de l'air et la contribution de diverses sources de pollution à la pollution de l'air [194]. Afin d'analyser le degré de contamination des deux processus et la source de chaque ion, la figure II.10 donne la concentration des différentes particules en quatre saisons collectées à partir de l'AIM. Nous avons utilisé les méthodes de filtrage avec les seuils PM_{10} (tête de prélèvement $10\mu\text{m}$) pour mesurer la composition chimique des particules dans cette zone suburbaine typique en Europe.

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

Les principaux ions en saison sèche et humide sont SO_4^{2-} , NH_4^+ et NO_3^- . La concentration de SO_4^{2-} pendant la saison des pluies était de $1,57 \pm 0,77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et la concentration de SO_4^{2-} dans le processus de saison sèche était de $1,65 \pm 0,66 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La concentration de NO_3^- était la plus élevée pendant la saison des pluies, et la concentration était de $4,12 \pm 2,43 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, et la concentration de NO_3^- pendant la saison sèche était de $1,86 \pm 1,64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les concentrations de NH_4^+ pendant la saison sèche et humide étaient de $1,72 \pm 0,8$ et $2,11 \pm 1,42 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivement. La raison de la concentration élevée de NO_3^- pendant les saisons humides et sèches était due à la contribution des émissions du trafic routier, et la température élevée en été a provoqué la volatilisation des nitrates.

Pendant la saison des pluies, le pourcentage d'ions hydrosolubles dans les PM_{10} est un peu plus élevé que celui de la saison sèche. La valeur moyenne de la saison humide est de $10,92 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et la saison sèche est de $7,74 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ce qui est inférieur à la saison des pluies. Pendant la saison sèche, la concentration de magnésium est faible, donnant des concentrations moyennes de $0,044 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Cependant, la saison des pluies, les concentrations de magnésium ont considérablement augmenté pour atteindre $0,44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Le calcium est un composé qui provient du sol de sorte que les concentrations aux sites de fond étaient faibles pendant les périodes humides. Les concentrations moyennes de potassium pendant la saison des pluies étaient d'environ $0,25 \pm 0,03 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et elles ne changent pas pendant les autres saisons.

En raison de l'instabilité thermique de l'ammonium et du nitrate gazeux, la tendance de variation journalière du nitrate est assez différente. Pendant la saison des pluies, le NO_3 a atteint son maximum entre 11h00 et 12h00, moment auquel la quantité de volatilisation perdue était inférieure à la quantité de production photochimique. Le NO_3^- représentait 35% du pourcentage massique des PM_{10} , pour NH_4^+ la variation journalière du pourcentage est relativement faible, avec une moyenne de 18%. La valeur moyenne du SO_4^{2-} en pourcentage massique PM_{10} est de 14%, et la valeur maximale est dans l'après-midi atteint 23%. Pendant la saison sèche, les nitrates montrent une tendance à la baisse dans l'après-midi, ce qui en raison des effets de dilution ou de la perte accrue de volatilisation à des températures plus élevées [195].

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

Les nitrates ont montré de faibles concentrations l'après-midi et des concentrations élevées la nuit, indiquant que les changements de hauteur de la couche limite et la température influence sur la distribution des gaz et des particules qui sont les principaux mécanismes de contrôle des changements quotidiens de nitrate [96], [196], [197].

La tendance du changement de SO_4^{2-} est complètement différente. Le sulfate a augmenté pendant la journée, ce qui prouve que la photochimie diurne produit du sulfate. Au matin de la saison des pluies, la concentration élevée de sulfate avec une humidité relative élevée est restée la même, indiquant que l'action photochimique du sulfate à cette période de l'année a moins contribué et que la formation de phase aqueuse de sulfate a joué un rôle majeur.

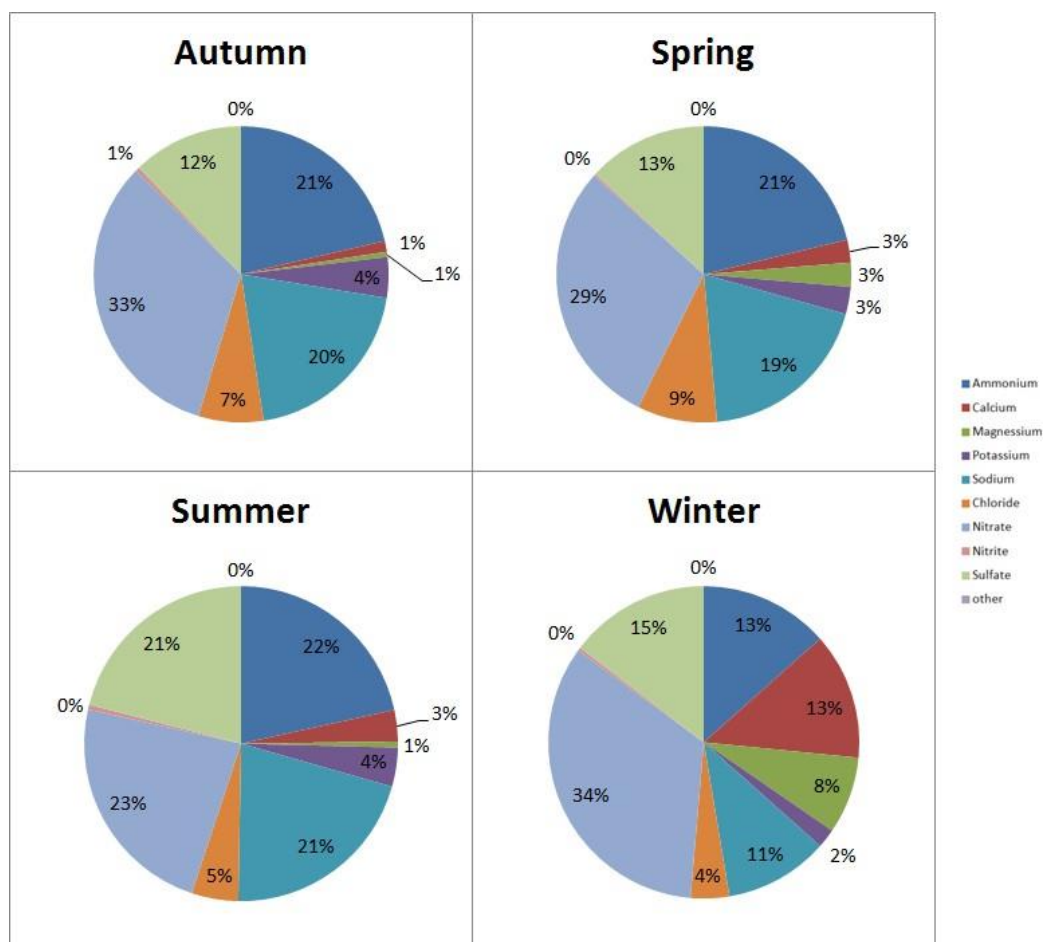


Figure II. 10 Concentration massique saisonnière moyenne de PM_{10} et la composition chimique correspondante mesurée par l'AIM en 2018

II.3.6 Concentration massique moyenne et composition de l'aérosol

Les compositions massiques moyennes d'AIM et de BC pendant la période de mesure de la pollution sont présentées à la figure II.11. Les espèces organiques représentent la principale composante des PM_{10} avec 53% de la concentration massique totale. Les espèces inorganiques représentent 37%, le NO_3^- et le NH_4^+ étant les composants les plus abondants avec respectivement 18% et 10% de la masse totale de PM_{10} . SO_4^{2-} et Cl^- contribuent à la masse totale de PM_{10} avec respectivement 5% et 4%. La masse BC a contribué pour 10% de la masse PM_{10} .

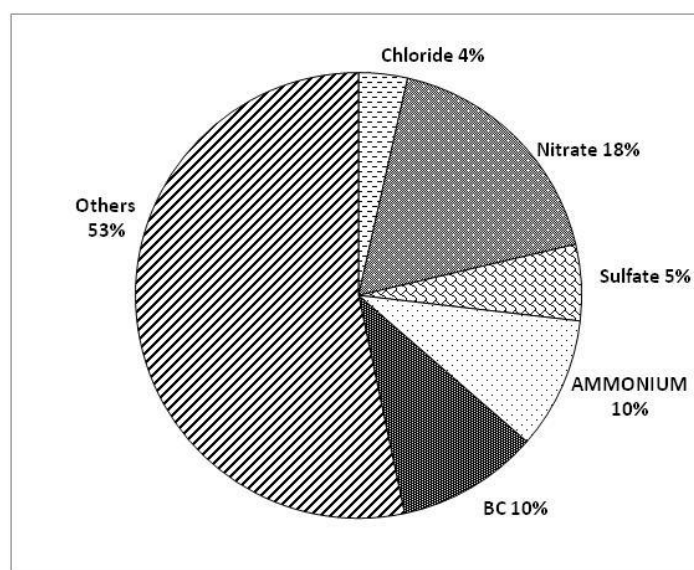


Figure II.11 Composition massique moyenne de PM_{10} (approximée comme AIM+BC) pour le Super-site pendant cette période.

En comparant les mesures avec d'autres villes, la moyenne de concentration massique des PM_{10} dans le Super-site Voltaire ($8,61 \mu g / m^3$) était inférieure à celle mesurée à Paris avec $14,8 \mu g / m^3$ de septembre 2009 à septembre 2010 (Période de pollution)[176]. Mais cette valeur était similaire à celle des sites ruraux autour de Paris avec $10,8 \mu g / m^3$ au sud et $12,6 \mu g / m^3$ au nord de Paris. De plus, comme le montre le tableau 2, l'autre composition en PM_{10} mesurée avec Ambient Ion Monitor dans le Super-site Voltaire était beaucoup plus élevée que sur les autres sites français (36% à 47%)[176], [177]. Généralement, la matière organique dans les PM_{10} provenait de la combustion de la biomasse, du transport à longue distance, de la formation de SOA et des émissions dues au trafic. [176], [198]. Une teneur élevée en

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

matière organique en PM_{10} mesurée à Orléans était attendue en raison de la combustion de la biomasse et / ou de la formation de SOA au printemps. Les SI proviennent du transport et de la conversion gaz-particule par des précurseurs (SO_2 , NH_3 , NO_x) en excès d'ammoniac et dans des conditions thermodynamiques favorables [176], [199].

II.3.7 Comparaison entre les composés AIM et BC avec les mesures de PM_{10} totales

À l'aide des instruments décrits dans la section expérimentale, nous avons comparé dans cette section la composition chimique pour la période de pollution des deux dernières semaines de mars au supersite d'Orléans avec des mesures des PM_{10} . L'instrument BAM mesure la concentration massique totale des particules de PM_{10} , y compris les espèces réfractaires et non réfractaires. La somme des concentrations d'AIM et du carbone noir représente les mesures individuelles des composants spécifiés des PM_{10} totales. Nous avons exclu de l'analyse Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_2^- et les amines même s'il est possible de mesurer avec AIM car ils se sont généralement avérés être présents à des niveaux inférieurs à 1 nmol/m^3 , ou inférieurs à leurs limites de détection. L'ajout de BC aux données AIM est important pour la comparaison avec l'instruments de PM_{10} en général car la concentration massique de BC était équivalente à 10% des PM_{10} pendant cette période de pollution comme le prouve notre étude de la composition des PM_{10} .

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

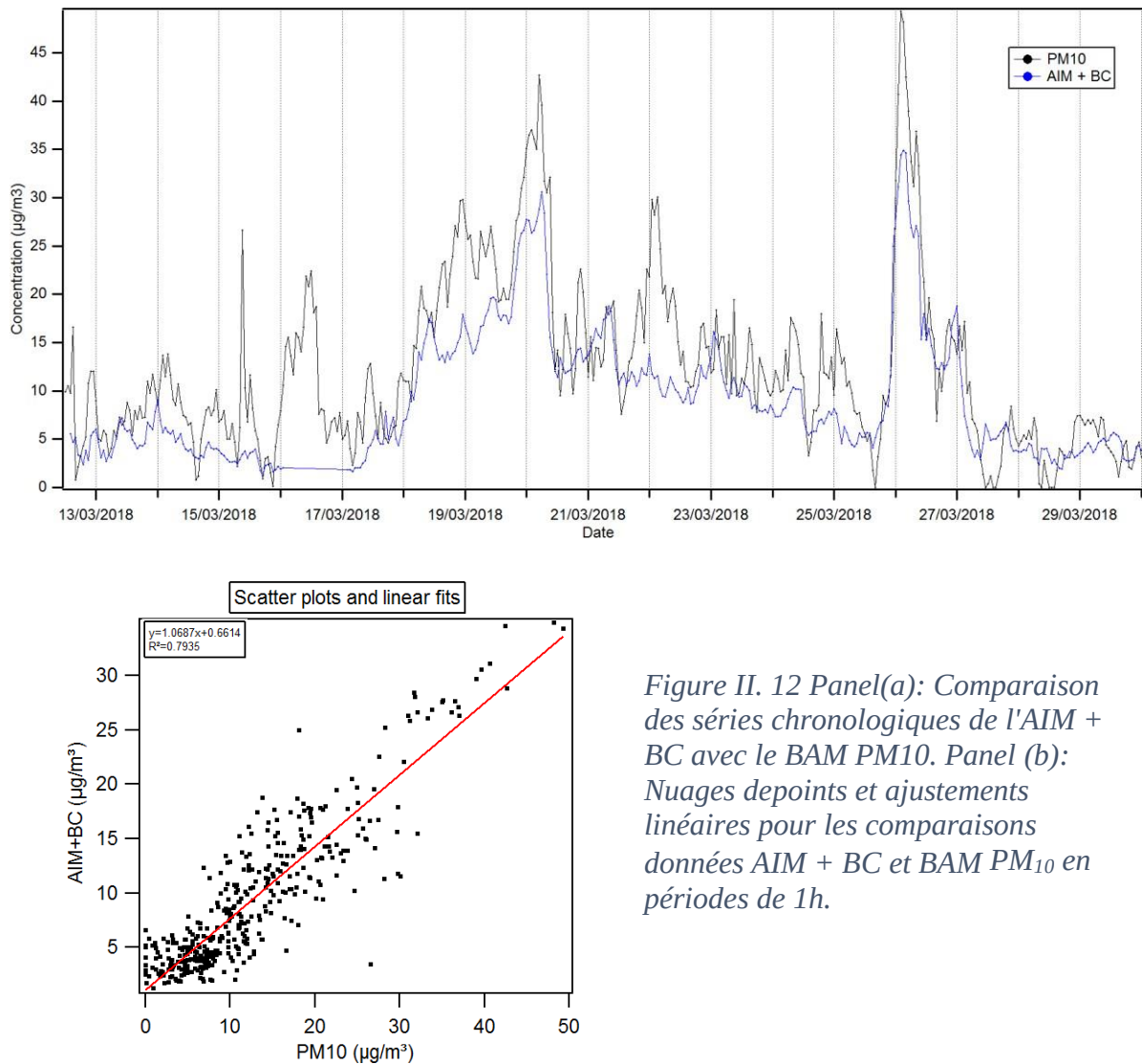


Figure II. 12 Panel(a): Comparaison des séries chronologiques de l'AIM + BC avec le BAM PM₁₀. Panel (b): Nuages de points et ajustements linéaires pour les comparaisons données AIM + BC et BAM PM₁₀ en périodes de 1h.

Le panneau (a) de la figure II.12 compare les concentrations d'AIM et de BC avec la concentration massique de PM₁₀ mesurée par l'instrument BAM. Comme nous pouvons le voir sur la figure II.12 (a) du graphique AIM, les données du jour du 16 mars ont été perdues en raison d'un dysfonctionnement de l'instrument dans la première partie de la pollution. Le diagramme de corrélation montre sur la figure II.12 (b) la corrélation entre le total des PM₁₀ et la concentration totale détectée par l'AIM et BC. Notez que l'AIM mesurait approximativement les PM₁₀, tandis que l'Aethalomètre mesurait les PM_{2.5} (BC) et que l'instrument BAM collectait les PM₁₀.

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

En moyenne, les concentrations totales d'AIM et de BC sont à moins de 80% de la masse totale de PM₁₀ mesurée par l'instrument BAM avec un facteur de corrélation R^2 est de 0,79, l'accord entre les concentrations d'AIM et de BC et les autres mesures de masse totale suggère que la majorité des masses non-réfractaires se trouve dans les particules <1 µm. Ces observations peuvent être étayées davantage en analysant les données de distribution de taille fournies par d'autres instruments.

II.3.8 Analyses de trajectoire

Pour identifier les sources de PM₁₀, nous avons choisi trois périodes de pollution (20Fév-18Mars-16Avril) au cours de cette année mesurées sur le site du super-site Voltaire, nous avons appliqué le modèle HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) avec des retro trajectoires de 120 heures à trois différents altitudes 120 m, 500 m et 1000 m AGL (mètre au-dessus du niveau du sol) avec une résolution temporelle de 6 h, comme illustré dans la figure II.13.

Comme l'illustre la figure II.13, pour la première période, les masses d'air proviennent du nord-est de l'Europe en tant que pollution continentale. Pour la troisième période, la pollution des masses d'air provient clairement de l'océan et pour notre période étudiée, les masses d'air arrivant à Orléans provenaient du nord-est. Pour 1000m A.G.L, les flux d'air provenaient de la Méditerranée occidentale et traversaient l'Allemagne et arrivaient finalement sur notre site. Pour 500 m A.G.L, le flux d'air provenait de l'est de l'Europe et traversait des régions européennes telles que la Pologne, Prague et le sud de l'Allemagne. Pour 100 m A.G.L, les flux d'air ont fait un long voyage depuis la Russie en traversant l'Europe. Plus important encore, tous ces flux d'air traversaient la région Parisienne. Ainsi, on suggère que la pollution mesurée dans le super-site Voltaire d'Orléans pourrait être transportée depuis la région parisienne mais aussi affectée par les grandes régions et pays situés au nord-est d'Orléans.

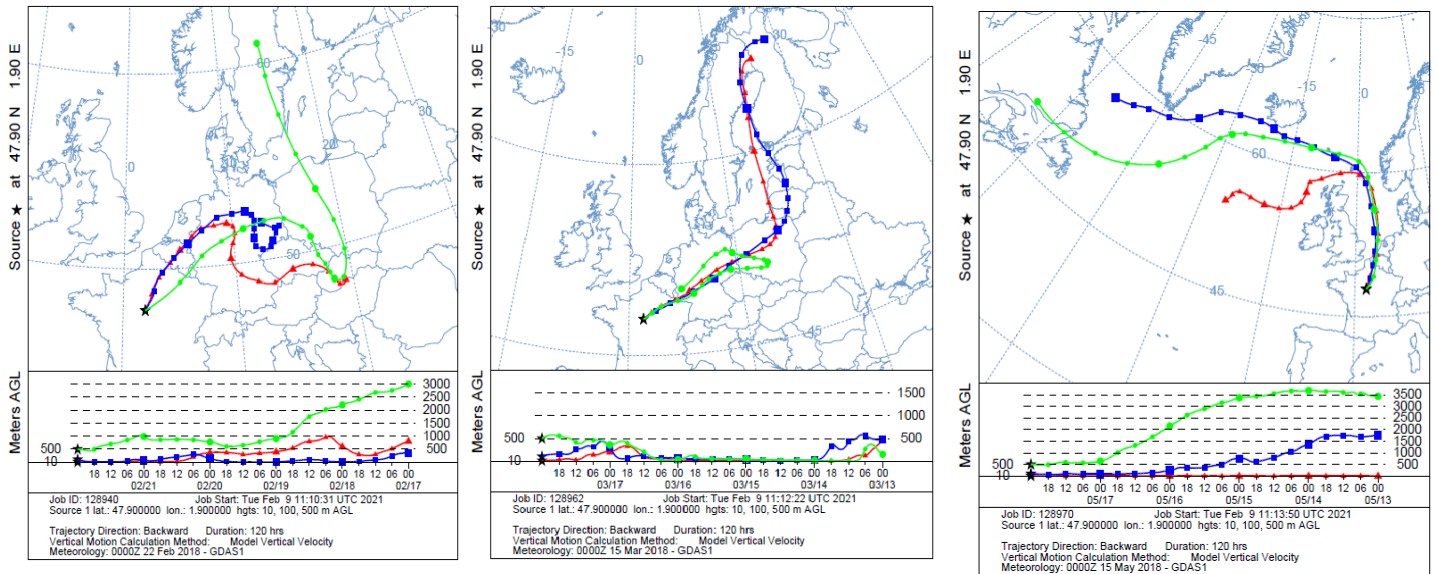


Figure II. 13 Des captures de trajectoire arrière de 120 heures à différentes altitudes (120, 500 et 1000 m A.G.L) pour les trois périodes de pollution du 22 au 25 février, du 18 au 22 mars et du 18 au 21 mai 2018.

II.3.9 Tendance de 5 ans du BC à Orléans

Les observations continues sur une période de près de 5 ans (mi-septembre 2017 - fin 2021) à Orléans (centre de la France) fournissent des données pour vérifier la tendance de la concentration atmosphérique en BC dans la région au cours des cinq dernières années. Étant donné que seulement 25 % des données du BC ont été obtenues en 2017, nous n'avons utilisé que les données de 2018 à 2021 pour discuter de la tendance observée dans ce travail. Comme le montre la figure II.14, une diminution de 3,6% par an est observée dans la zone étudiée. Il convient de noter qu'une diminution générale du BC atmosphérique a été signalée dans de nombreuses autres régions d'Europe, résultant principalement des politiques d'atténuation de la pollution de l'air en Europe depuis les années 1990. Par exemple, une diminution aussi élevée que 8 ± 3 % par an a été signalée par Singh et al. (2018) à Marylebone Road à Londres. Soleil et al. (2020) ont signalé une tendance à la baisse de la concentration de BC entre -13,1 et -1,7 % par an de 2009 à 2018 en Allemagne.

SUPER-SITE VOLTAIRE

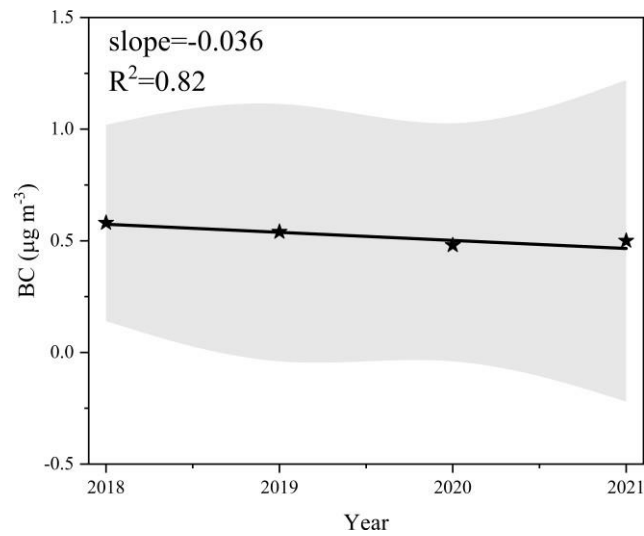


Figure II. 14 Tendence sur quatre ans du BC au supersite pour la période 2018-2021.

II.3.10 Variations saisonnières

La variation journalière du BC sous différentes saisons sur le site pour toute la période de mesure est illustrée sur la figure II.15. Cette figure montre que la concentration du BC la plus élevée s'est produite en hiver, suivi de l'automne, du printemps et de l'été, avec des valeurs moyennes saisonnières ($\pm$ SD) de $0,70 \pm 0,18$, $0,64 \pm 0,11$, $0,48 \pm 0,11$ et $0,38 \pm 0,04 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivement. Comparativement au printemps et à l'été, les concentrations élevées de BC en hiver et en automne étaient probablement liées à l'occurrence courante de la combustion du bois pour le chauffage domestique et à la hauteur relative de la couche limite inférieure due au temps froid, comme l'ont rapporté d'autres études [200], [201].

La figure II.15 indique également que les variations diurnes de BC en hiver et en automne étaient similaires, un pic significatif du matin pendant les heures de pointe et un deuxième pic significatif le soir. Au printemps et en été, la concentration de BC a également augmenté le matin et a culminé pendant les heures de pointe du matin. Cependant, le pic du matin est passé de 7h (heure locale, LT) au printemps, en été et en automne à 8h LT en hiver. En raison de l'augmentation de la hauteur de la couche limite ou de la vitesse du vent pendant la journée. La concentration du BC commence à diminuer après l'heure de pointe jusqu'à 15h LT. Ensuite, comme le montre la figure

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

II.15, la concentration du BC a augmenté rapidement au pic de 16h LT à 19h LT en automne et en hiver, un pic significatif augmente lentement le soir pour les deux saisons (printemps et été). Cela indique que la combustion du bois était probablement la principale source d'émission de BC pendant la période froide. Une autre raison possible pourrait être que la hauteur de la couche limite a diminué plus rapidement pour capturer le BC près de la surface de la terre en automne et en hiver qu'au printemps et en été. La réduction des activités humaines pendant les heures de nuit serait la principale raison de la concentration plus faible de BC observée de minuit jusqu'à l'heure de pointe du matin en toutes saisons.

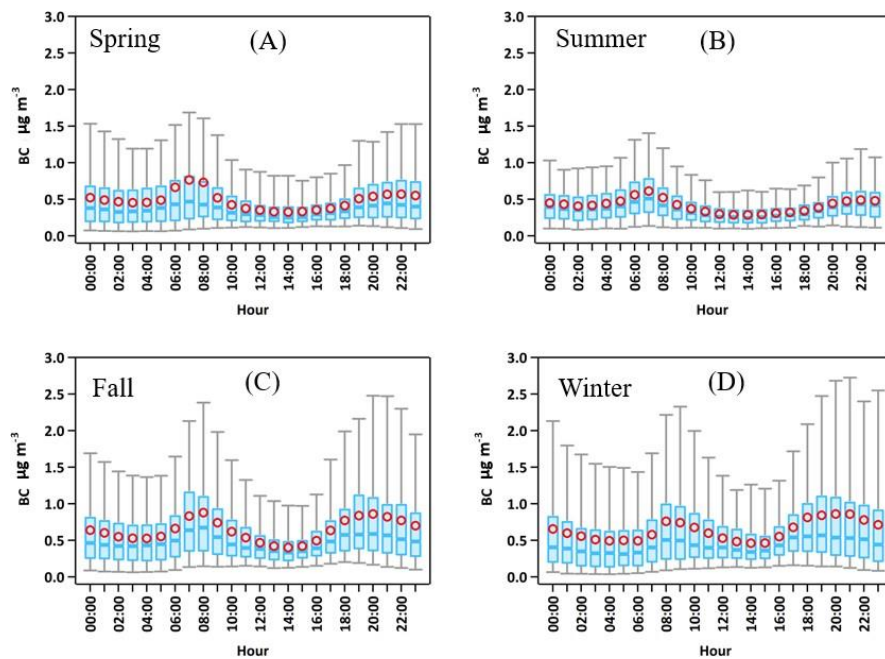


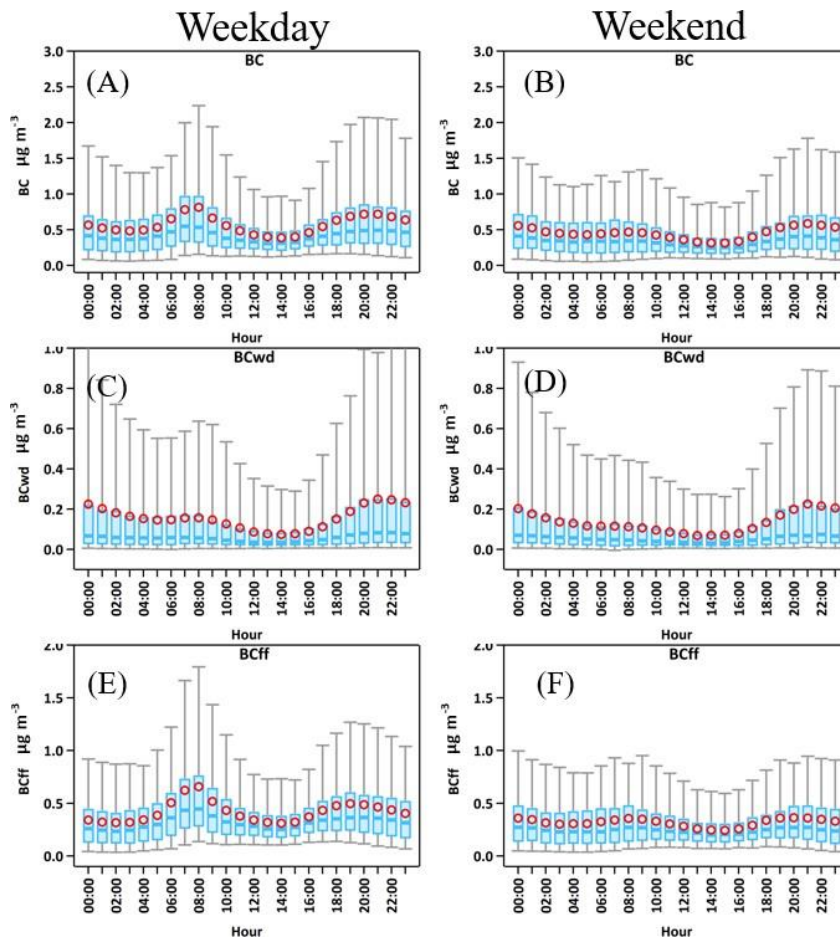
Figure II. 15 Variations diurnes moyennes de BC au cours des différentes saisons pour la période 2017-2021.

II.3.11 Effets week-end

Dans l'ensemble, la concentration du BC avait un cycle hebdomadaire avec des concentrations légèrement inférieures le week-end par rapport aux jours de semaine (figure II.16(a,b)). La concentration quotidienne médiane de BC variait entre 0,4-0,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ et 0,3-0,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour les jours de semaine et les week-ends, respectivement. Les variations diurnes de BC étaient différentes entre les jours de semaine et les

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

week-ends, comme le montre la figure II.16. Les jours de semaine présentaient deux pics liés aux heures de pointe du matin et du soir, mais les week-ends ne montraient qu'une légère augmentation de la concentration de BC à partir de la fin d'après-midi. Cependant, les jours de semaine et les week-ends présentaient des variations diurnes similaires avec les émissions du BC provenant des combustibles fossiles, ce qui révèle que les émissions des véhicules étaient la principale source du BC pendant les jours de semaine et qu'une utilisation moindre des véhicules le week-end peut réduire considérablement la concentration locale du BC. Une faible concentration du BC le week-end par rapport aux jours de semaine a également été observée sur les sites de circulation dans d'autres villes européennes comme Berne et Londres [202] et Zurich [203] et [204] ont signalé des différences négligeables entre les jours de semaine et les week-ends sur les sites urbains et industriels en Allemagne. Comme le montre la figure II.16, une source non liée au trafic comme le chauffage domestique pourrait être une autre source importante de BC dans le site suburbain de notre étude.



CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS

SUPER-SITE VOLTAIRE

Figure II. 16 Profils diurnes moyens de BC, BC_{wb} et BC_{ff} pendant les week-ends et les jours de semaine.

II.3.12 Impact du confinement COVID-19

Un certain nombre d'études ont signalé des changements dans les profils de concentration observés de BC avant, pendant et après le confinement dans certains pays. Par exemple, Jia et al. [205] ont signalé une baisse significative des émissions de BC dans l'est et le nord de la Chine, respectivement de 70 % et 48 %. Wei et al. [206] ont observé une réduction du BC jusqu'à 0,06 mg/m² par jour dans le nord de l'Inde en avril-mai 2020 pendant le confinement lié à la COVID. Nous avons compilé dans la Figure II.17 les séries chronologiques des concentrations de BC avant, pendant et après les trois confinements français (première : 27 mars-10 mai 2020, deuxième : 29 octobre-15 décembre 2020, troisième : 17 mars-3 mai 2021) mesurées à Orléans. La figure montre que la concentration du BC a augmenté au cours des deux premiers jours du 27 au 29 mars 2020 après que le gouvernement français ait annoncé le premier confinement. Cela peut être attribué à l'augmentation des activités de circulation pour que les résidents achètent les fournitures nécessaires à la vie. Ensuite, la concentration de BC s'est maintenue à un niveau bas pendant le premier confinement et après le confinement. Le deuxième confinement en France a été moins strict que le premier avec environ 30 % de population autorisée à aller travailler. Les concentrations élevées de BC observées lors du deuxième confinement ont été attribuées aux émissions provenant de la combustion domestique du bois puisque la température était basse pendant cette période. Des concentrations relativement élevées de BC ont également été observées pendant la période des vacances de Noël du 25 décembre 2020 au 15 janvier 2021, ce qui peut également être dû au chauffage au bois domestique. Lors du troisième confinement couvrant la période du 17 mars au 3 mai 2021, une faible concentration du BC a été observée. La concentration moyenne de BC, BC_{ff} et BC_{wb} pour ces trois périodes de confinement est présentée sur la figure 2.17. Fait intéressant, comme le montre la figure II.18, nous avons constaté que les émissions de BC provenant des combustibles fossiles étaient à des niveaux similaires avant, pendant et après ces trois périodes de confinement, et là les changements de

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

concentration de BC étaient principalement dus à l'émission de BC provenant de la combustion du bois. La raison pourrait être que l'emplacement du site d'échantillonnage dans ce travail n'a pas été impacté par le trafic lourd et les industries. Ce constat est spécifique au site investigué et la situation pourrait être différente dans d'autres zones comme Delhi [207] et Wuhan [208]. Il convient de noter que dans cette étude, nous avons juste comparé les concentrations du BC observées, mais n'avons pas pris en compte les impacts météorologiques (la dilution atmosphérique, la couche limite, etc.), ce qui peut ajouter des incertitudes.

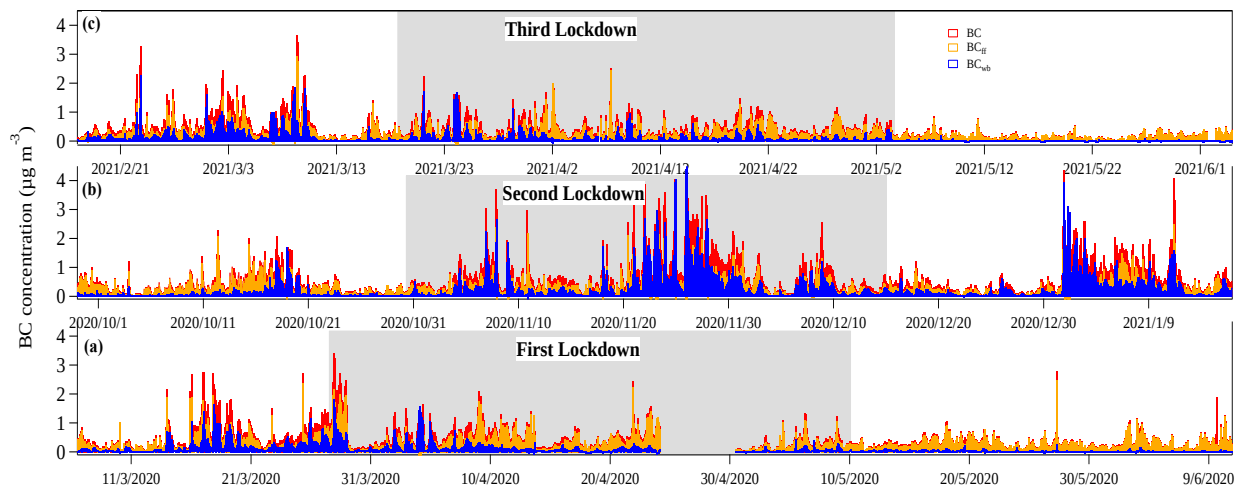


Figure II. 17 Séries temporelles des concentrations BC, BC_{ff} et BC_{wb} pour les trois confinements en France, Séries temporelles des concentrations BC, BC_{ff} et BC_{wb} pour les trois confinements en France, (a) 1er confinement: avant confinement (6 mars–26 mars 2020), pendant confinement (27 mars–10 mai 2020) et après confinement (11 mai– 10 juin 2020); (b) 2eme confinement: avant le confinement (29 septembre-28 octobre 2020), pendant le confinement (29 octobre-15 décembre 2020) et après le confinement (16 décembre 2020-16 janvier 2021) ; (c) 3eme confinement : avant le confinement (17 février-16 mars 2021), pendant le confinement (17 mars-3 mai 2021) et après le confinement (4 mai-3 juin 2021).

CHAPTER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

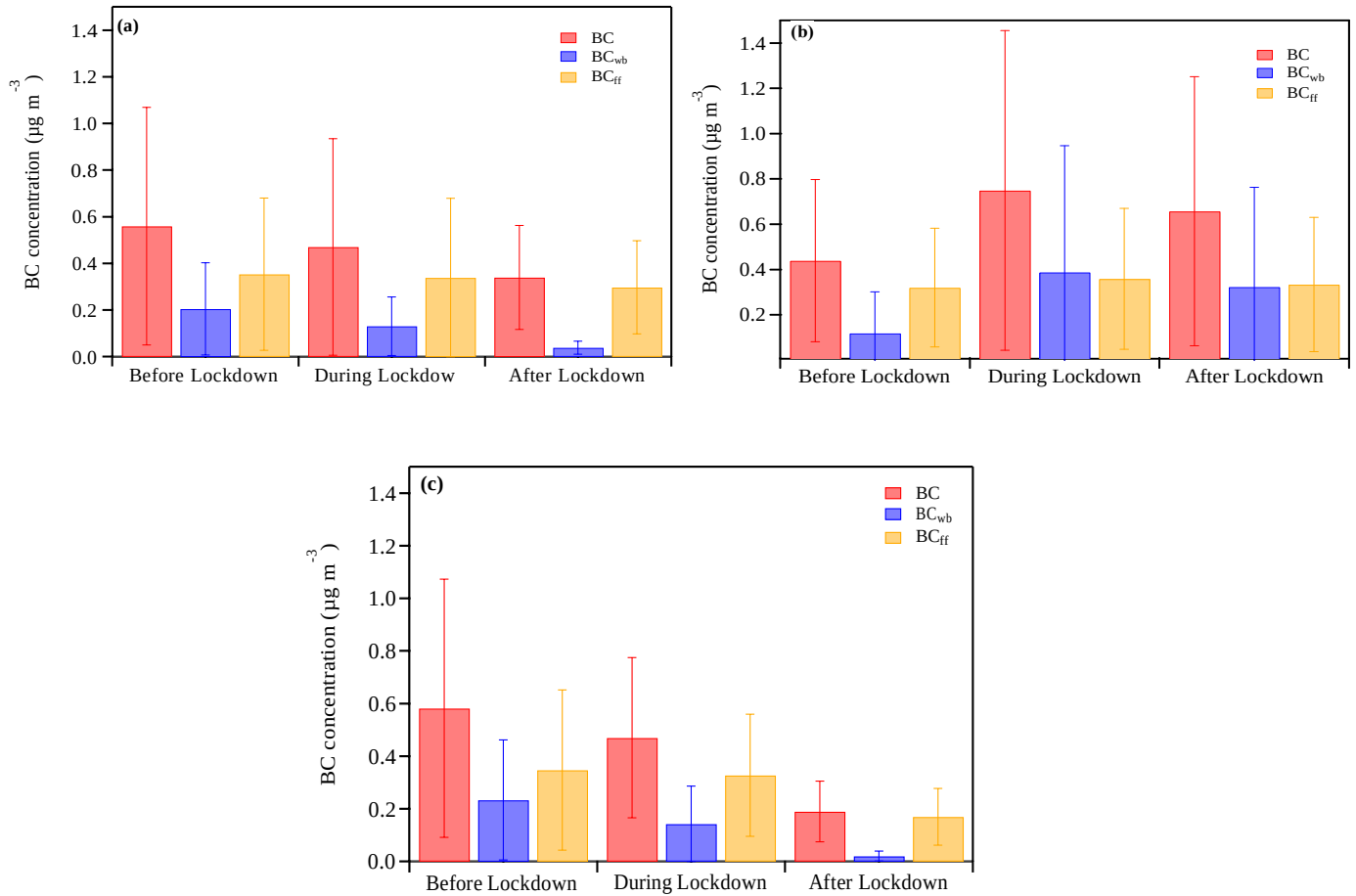


Figure II. 18 Graphiques en colonnes du BC moyen, du BC_{ff} et du BC_{wb} pour les trois confinements en France, (a) 1er confinement : avant le confinement (6 mars–26 mars 2020), pendant le confinement (27 mars–10 mai 2020) et après le confinement (11 mai– 10 juin 2020)

II.3.13 Chauffage au bois par rapport aux combustibles fossiles

Pour discuter plus en détail des sources de BC dans la zone suburbaine de ce travail, une moyenne mensuelle de la concentration de BC_{wb} et BC_{ff} et leur contribution au BC total ont été représentées à la figure II.19. La concentration de BC a culminé à la fin de l'automne (novembre) et en hiver avec des maximums autour de $0,86 \mu\text{g.m}^{-3}$. Comme le montre la figure II.19(A), le BC provenant de la combustion de combustibles fossiles (BC_{ff}) a montré un cycle saisonnier relativement plat, à peu près constant dans la plage de $0,29$ à $0,50 \mu\text{g.m}^{-3}$ tout au long de l'année 2017 à 2021. En

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

revanche, le BC de la combustion du bois (BC_{wb}) a montré une dépendance saisonnière plus prononcée, avec une contribution négligeable ($<0,05 \mu\text{g. m}^{-3}$) de mai à septembre et une contribution modérée les autres mois ($0,1-0,43 \mu\text{g. m}^{-3}$). Par conséquent, BC_{ff} a fait une contribution relative dominante au BC observé tout au long de l'année ($> 50\%$, Figure II.19 (A)), des contributions particulièrement élevées de mai à septembre ($> 88\%$, Figure II.19 (A)). Ce résultat est en bon accord avec d'autres rapports indiquant que dans la majorité des villes européennes, le BC provient généralement du trafic [203]. Comme discutée dans la littérature [171], [173] [185] la variation mensuelle de la concentration en BC_{ff} dans l'année est principalement liée aux conditions météorologiques tandis que celle de la concentration en BC_{bb} n'est pas seulement liée aux conditions météorologiques, mais aussi aux activités humaines, telles que la combustion de la paille en automne, les feux de forêt en été et la combustion du bois de chauffage domestique en hiver. Dans ce travail (Figure II.19), le BC de la combustion du bois (BC_{wb}) a montré une dépendance saisonnière plus prononcée, avec une contribution négligeable au BC de mai à septembre. Les concentrations de BC_{bb} ont tendance à être plus élevées pendant les saisons froides pour contribuer de 22 à 50 % au BC total, ce qui était probablement lié au chauffage domestique, en particulier le soir de l'hiver, comme le montre la Figure annexe II.1.

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS

SUPER-SITE VOLTAIRE

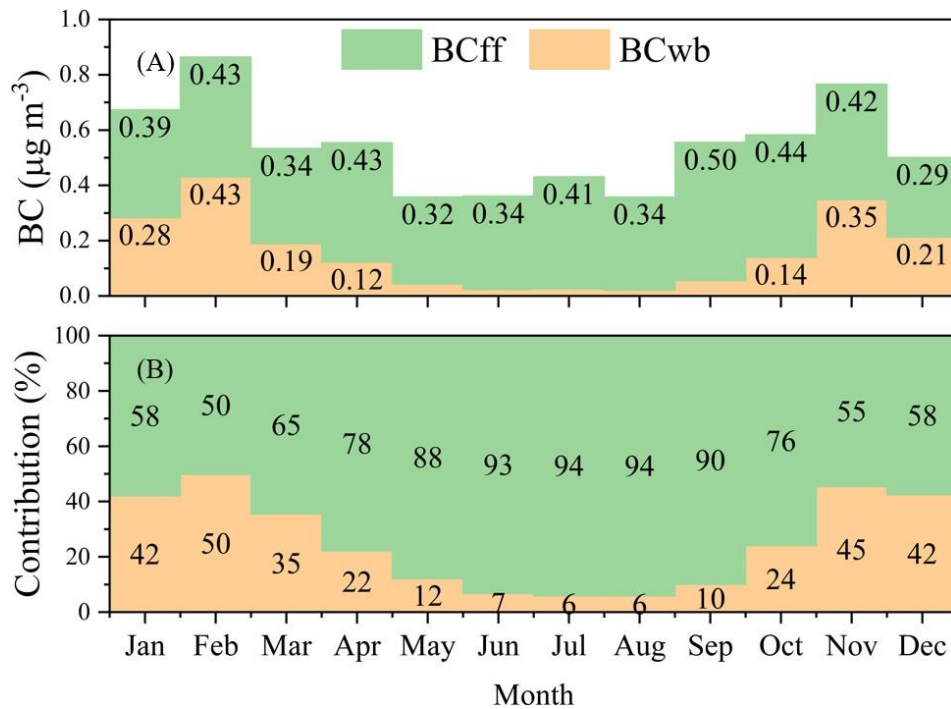


Figure II. 19 Moyennes mensuelles de BC_{wb} et BC_{ff} dans la ville d'Orléans

II.4 Conclusion

Dans ce travail, nous avons pu faire l'étude des PM_{10} avec leurs composées chimiques moyennes détectées par l'AIM et l'éthalomètre 33 en zone périurbaine du centre Val de Loire, de 2017 à 2020. La concentration massique moyenne annuelle de PM_{10} était de $12,24 \pm 0,67 \mu\text{g/m}^3$, $12,22 \pm 0,62 \mu\text{g/m}^3$, $11,80 \pm 0,65 \mu\text{g/m}^3$ et $11,51 \pm 0,58 \mu\text{g/m}^3$ respectivement pour 2017, 2018, 2019 et 2020, et pour le carbone noir nous avons pu détecter $0,75 \pm 0,45 \mu\text{g/m}^3$, $0,58 \pm 0,32 \mu\text{g/m}^3$, $0,54 \pm 0,38 \mu\text{g/m}^3$ et $0,42 \pm 0,25 \mu\text{g/m}^3$ pour les mêmes années. Les variations saisonnières et journalières ont également été étudiées dans cette étude, la concentration moyenne de PM_{10} est nettement plus faible pendant la saison sèche que pendant les saisons humides, presque les mêmes résultats ont été observés pour le carbone noir avec de faibles concentrations par rapport aux autres sites. Pour approfondir l'étude de la chimie atmosphérique dans cette zone suburbaine, nous avons choisi une période de pollution détectée après une masse d'air continentale polluée provenant de la traversée nord-nord-est des grandes villes. En combinant les données, nous avons pu rapporter des concentrations spécifiques de

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

PM₁₀ avec une résolution temporelle d'une heure. La composition des PM₁₀ à Orléans pendant la période polluée était de 53% de composés organiques et 37% de composés inorganiques et 10% de concentration massique de noir de carbone. Les composés inorganiques étaient principalement du nitrate d'ammonium, du sulfate / ammonium et une petite partie du chlorure d'ammonium, tous les spécifiés (nitrate, sulfate et chlorure) étaient généralement neutralisés par l'ammonium. La variation météorologique (température, humidité relative) joue un rôle important dans la neutralisation de l'aérosol. Les composés organiques impliquent la plus grande partie des aérosols d'Orléans. Une combinaison d'émissions et d'oxydations d'espèces organiques primaires proposée par les données de particules organiques dans l'air évoluant dans le temps et la taille, montre l'importance de cette partie des aérosols, qui nécessite plus d'analyses pour déterminer l'aérosol organique primaire et secondaire.

Des mesures du BC sur près de cinq ans ont montré que ces concentrations de BC étaient inférieures à celles rapportées dans certaines autres villes. De fortes variations saisonnières du BC ont été observées, les concentrations les plus élevées de BC se produisant en hiver, suivi de l'automne, du printemps et de l'été. Un effet de week-end a également été observé dans la zone mesurée de ce travail, avec une concentration en BC généralement un peu élevée pendant les journées de travail. Une concentration plus faible du BC a toujours été observée pendant les fins de semaine, ce qui a été attribué à moins de trafic.

Quant à l'impact des mesures COVID-19, trois périodes de confinement successives ont été suivies en France, deux en saison chaude (mars à mai) et une en saison froide (octobre à décembre). Nous avons constaté que la concentration de BC a diminué pendant le confinement dans la saison chaude, mais a augmenté de manière inattendue pendant le confinement en saison froide, ce qui était principalement causé par la variation des émissions de BC provenant de la combustion de biomasse.

Les combustibles fossiles ont contribué à plus de 90 % des émissions du BC en été, ce qui est beaucoup plus élevé que celui de la combustion du bois. Cependant, la combustion du bois a contribué de manière équivalente (50 %) à la combustion de combustibles fossiles dans les émissions du BC pendant les saisons froides, révélant

CHAPITER II: CARACTERISATION DES AEROSOLS AMBIANTS A ORLEANS SUPER-SITE VOLTAIRE

l'impact significatif du chauffage hivernal par la combustion du bois sur la qualité de l'air régional. De plus, les résultats ci-dessus indiquent que les émissions anthropiques locales pourraient fortement affecter la concentration de BC observée au supersite VOLTAIRE ainsi que la qualité de l'air dans cette région.

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES
RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-
PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

CHAPITRE III

CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES :

**REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-
PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-
PENTANONE**

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

III.1 Introduction générale

III.1.1 Définitions

La famille des Composés Organiques Volatils (COV) comprend un grand nombre d'espèces organiques avec différentes propriétés physico-chimiques et réactivités. Tout d'abord les COV sont des composés organiques, c'est-à-dire des espèces chimiques possédant au moins un atome de carbone (C) et un ou plusieurs autres éléments tels que l'hydrogène (H), l'oxygène (O), le soufre (S), l'azote (N), le silicium (Si), le phosphore (P), les halogènes (chlore, fluor, brome, iode) à l'exception des oxydes de carbone (CO, CO₂), des carbonates et bicarbonates inorganiques [209].

Généralement le méthane (CH₄) est exclu, dû à sa faible réactivité (durée de vie atmosphérique supérieure à 8 ans), et la large présence naturelle dans l'air et de son impact sur l'environnement (en tant que Gaz à Effet de Serre).

La volatilité est la plus grande caractéristique qui caractérisent les COV, c'est-à dire leur capacité à se vaporiser et à se trouver en phase gazeuse dans des conditions standards de pression et de température.

La concentration de saturation effective C^* (μg.m⁻³) détermine pour chaque composé organique sa volatilité [210]. Il est essentiel de savoir qu'on peut distinguer en chimie de l'atmosphère trois types de composés organiques volatil :

- Les Composés Organiques à Volatilité Intermédiaire (COV-I) : $10^3 \mu\text{g.m}^{-3} < C^* < 10^6 \mu\text{g.m}^{-3}$
- Les Composés Organiques Semi-Volatils (COSV) : $10^{-1} \mu\text{g.m}^{-3} < C^* < 10^3 \mu\text{g.m}^{-3}$
- Les Composés Organiques Non Volatils (CONV) : $C^* < 10^{-1} \mu\text{g.m}^{-3}$.

III.1.2 Une multitude de composés aux propriétés variées

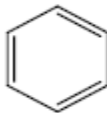
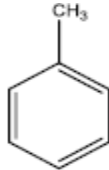
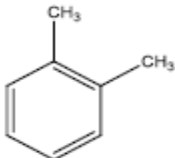
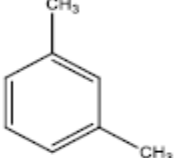
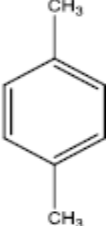
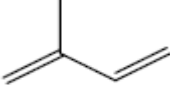
Les COV sont un groupe varié et vaste de composés présentant différentes propriétés physico-chimiques. Une grande variabilité avec différents angles de liaison est présentée par la structure chimique, types de liaisons, tailles de chaînes de carbone, fonctions chimiques, etc.

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES
RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-
PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

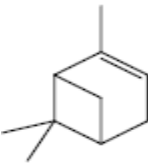
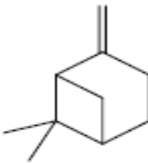
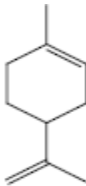
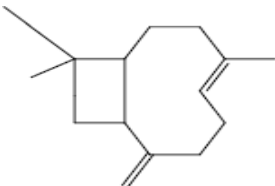
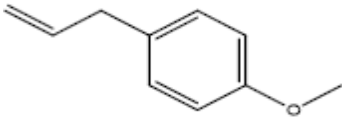
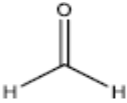
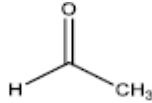
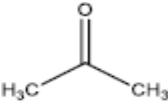
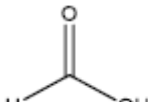
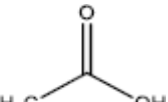
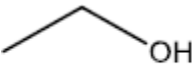
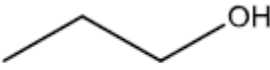
Toutes les propriétés des COV sont liées à la structure chimique du composé. Les propriétés chimiques comprennent la réactivité et l'inflammabilité ainsi que les propriétés physiques comprennent le point de fusion et le point d'ébullition. Les propriétés du composé sont très sensibles aux changements de la structure chimique.

Même les isomères, composés de même formule chimique mais de structures différentes, peuvent avoir des propriétés très différentes. Certaines des principales classes de COV émis dans l'atmosphère sont présentées en fonction de leur structure chimique dans le tableau III.1.

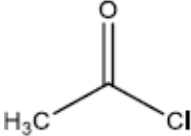
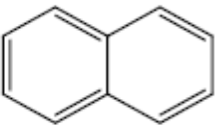
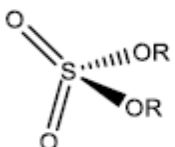
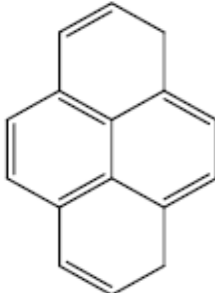
Tableau III. 1 Classification des principaux COV atmosphériques en catégories en fonction de leurs structures chimiques et quelques exemples des composés.

Familles	Composés COV avec diverses structures chimiques	
Hydrocarbures	Alcanes, alcènes, Alcynes	 Propane $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ Ethene $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ 2-butyne
	Aromatiques	 Benzene  Toluene  o-xylene  m-xylene  p-xylene
Terpènes	Isoprénoïdes (C_5H_8) _n	
	Hémiterpénoïdes (n = 1, C_5H_8)	 Isoprene

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES
RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-
PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

	Monoterpénoïdes (n = 2, C ₁₀ H ₁₆)	 α -pinene  β -pinene  Limonene
	Sesquiterpénoïdes (n = 3, C ₁₅ H ₂₄)	 β -Caryophyllene
	Oxygéné terpénoïdes	 Methylchavicol
COV oxygéné (OVOC)	Composés carbonylés	 Formaldehyde  Acetaldehyde  Acetone
	Acides carboxyliques	 Formic acid  Acetic acid
	Alcools	 Ethanol  Propanol

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES
RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-
PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

Autres	Composés organiques à hétéroatomes (S, N, Cl, Br, ...) Organosulfates Organonitrates Organohalogénures Les pesticides Polychlorobiphényles (PCB) Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)	 Acetyl chloride  Napthalene  Organosulfate  Pyrene
--------	--	---

Le tableau ci-dessus ne présente qu'une petite partie de COV émis dans l'atmosphère. Cette partie représente les principales classes de COV rencontrés dans l'atmosphère avec quelques exemples de molécules d'importance atmosphérique :

Les hydrocarbures, plus précisément les composés hydrocarbonés non méthaniques (NMHC), comprennent plusieurs familles chimiques d'espèces constituées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène : alcanes (composés saturés), alcènes et alcynes (composés insaturés) et composés aromatiques (composés cycliques).

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

Les terpènes constituent une classe vaste et diversifiée de produits naturels dérivés du squelette carboné ramifié C₅ de l'isoprène (2-méthyl-1,3-butadiène (C₅H₈), tableau 1) [211]. Ils sont synthétisés au sein des cellules végétales selon des mécanismes étroitement associés à leur métabolisme. Tous les terpénoïdes proviennent des mêmes précurseurs IPP (l'isopentényl pyrophosphate) et DMAPP (isomère diméthylallyl pyrophosphate) assemblés et modifiés de milliers de façons [212].

Les composés organiques contenant au moins un atome d'oxygène sont des COV oxygénés (OVOC). Ce sont donc des composés polaires et relativement hydrophiles. En fonction de leurs fonctions chimiques ils sont classés, en aldéhydes (comme le formaldéhyde et l'acétaldéhyde), cétones (comme l'acétone), alcools (comme le propanol et le butanol), acides carboxyliques (acide formique, acide acétique, par exemple) (Tableau III.1), hydroperoxyde organique et OVOC multifonctionnel. Les liaisons possibles entre un atome de carbone et l'oxygène nécessitent plus d'énergie pour être dissociées (par rapport aux liaisons C – C et C = C) alors qu'une liaison -OH est plus fragile.

Il existe d'autres familles de composés organiques présentant dans leur structure d'autres atomes que les atomes de C, H et O. Leurs propriétés sont diverses et complexes en raison de leur structure chimique. Comme les organosulfates, les organonitrates et les organohalogénures ou d'autres produits chimiques (les insecticides, les fongicides ou les herbicides), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les nitrates de peroxyacyle (PAN).

III.1.3 Sources de composés organiques volatils et dégradation dans l'atmosphère

Les COV biogéniques sont les composés émis par les milieux naturels et englobent les émissions par la végétation, les sols et les océans [213]. Les COV dits anthropiques sont spécifiquement liés aux activités humaines. L'identification des sources et l'inventaire des émissions est plus complexes, car les COV peuvent avoir un certain nombre de sources plus importantes que la plupart des autres traces de gaz et polluants atmosphériques courants [214]. Parmi les sources anthropiques de COV, l'utilisation de combustibles fossiles pour l'énergie, les transports et les processus industriels. D'autres activités domestiques telles que l'utilisation de peintures, de produits de nettoyage, de cosmétiques, de cuisine sont

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

particulièrement pertinentes pour la qualité de l'air intérieur [215]. Les sources, les puits, les mécanismes atmosphériques et les temps de séjour des COV dans l'atmosphère sont toujours en discussion dans la communauté scientifique [216].

Les COV sont éliminés et transformés dans la troposphère par des processus physiques tels que le dépôt humide et sec, et des processus chimiques tels que la photolyse, la réaction avec les radicaux hydroxyle (OH), la réaction avec les radicaux nitrate (NO_3) et la réaction avec l'ozone (O_3), et éventuellement réactions avec des atomes de chlore (Cl) [217]. La figure I. 9 résume le traitement des COV dans la troposphère.

Dans la troposphère, les composés organiques volatils oxygénés (COVO) sont directement émis dans l'atmosphère par des sources anthropiques et biogéniques [216], [218]. De plus, les COVO sont rapidement produits par oxydation des COV. Par exemple, l'oxydation atmosphérique de tous les hydrocarbures conduit à des COVO, pour le n-butane, environ 60 aldéhydes, alcools, nitrates organiques, acides carboxyliques, etc. sont observés comme produits de dégradation [219], [220].

Le processus de perte en phase gazeuse pour la majorité des COV, notamment les espèces saturées oxygénées, est généralement dominé par les réactions avec les radicaux OH. Ces réactions procèdent par abstraction des atomes H de la liaison C-H et dans des proportions mineures des liaisons O-H et/ou par addition de OH à la double liaison pour les OVOC insaturés [220]. Les abstractions d'atomes H par les radicaux NO_3 des liaisons C-H sont plus lentes comparées aux réactions avec OH. Ainsi, d'une manière générale, les réactions avec le radical NO_3 ne sont importantes que pour les composés insaturés. Les réactions initiées par le NO_3 sont importantes la nuit car pendant la journée ces radicaux sont photolysés rapidement et donc leur concentration diurne est faibles. Il en va de même pour les réactions O_3 qui se produisent préférentiellement par addition aux liaisons $\text{C} = \text{C}$ [217].

III.1.4 Les cétones et leur réaction avec les radicaux OH

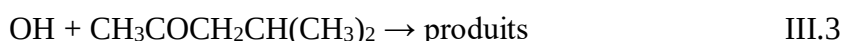
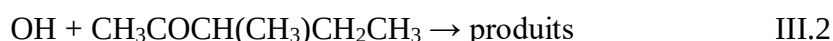
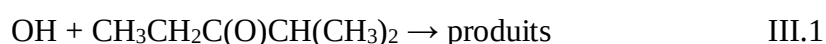
Les cétones sont largement utilisées dans l'industrie chimique (par exemple comme solvants et intermédiaires). Par conséquent, une fraction substantielle de ces substances peut être rejetée dans l'atmosphère [219], [220]. Ils se forment également dans l'atmosphère lors de

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

l'oxydation d'autres hydrocarbures. Des quantités importantes de cétones sont émises dans l'atmosphère et sont donc considérées comme des polluants omniprésents dans l'atmosphère où elles deviennent disponibles pour les transformations photochimiques [221]. Leur dégradation est principalement initiée par leur photolyse et leur réaction avec les radicaux OH. La photolyse est le processus de perte dominant à haute altitude tandis que la réaction avec les radicaux OH est prédominante près de la surface. En fonction de la structure chimique et de leurs processus de dégradation, les cétones constituent une source potentielle de radicaux libres, d'acides organiques, de nitrates organiques, d'aérosols organiques secondaires et contribuent à la formation d'ozone [220].

Les études antérieures sur la cinétique et les produits se sont principalement concentrées sur l'investigation des réactions de l'OH avec des cétones à chaîne relativement courte et linéaire, par ex. acétone, 2-butanone, 2-pentanone, 3-pentanone, 2-hexanone et 3-hexanone [219]. Seul un nombre limité d'études a été réalisé à ce jour sur l'oxydation initiée par OH des cétones à chaîne longue et ramifiée, par ex. 3-méthyl-butanone, 4-méthyl-2-pentanone et 5-méthyl-2-hexanone [222]–[224]. Compte tenu de l'importance des cétones dans la chimie atmosphérique, il est important d'étudier les processus de dégradation des cétones ayant différentes structures chimiques.

Le présent travail est dédié à une étude expérimentale des réactions des radicaux OH avec trois cétones ramifiées : 2-méthyl-3-pentanone (2M3P, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3-méthyl-2-pentanone (3M2P, $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$) et 4-méthyl-2-pentanone (4M2P, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), qui sont largement utilisés comme solvants ou comme intermédiaires dans l'industrie chimique [225]. Nous rapportons les valeurs de constantes de vitesse et les produits formés à partir des réactions de 2M3P, 3M2P et 4M2P avec des radicaux OH :



Notre étude fournit la première détermination de la constante de vitesse de la réaction de OH avec 2M3P et la seconde pour celle avec 3M2P. De plus, nous rapportons la première mesure

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

de la dépendance à la température pour les réactions (III.1) et (III.2). Le mécanisme d'oxydation initiée par l'OH de 2M3P et 3M2P n'a pas été étudié auparavant, c'est pourquoi nous présentons dans ce travail les premières études mécanistiques de ces réactions. Outre les études expérimentales, nos travaux visaient à mieux définir la réactivité et le devenir atmosphérique des cétones étudiées vis-à-vis des radicaux OH.

III.2 Méthodes expérimentales

Les expériences ont été réalisées à l'aide de deux systèmes complémentaires

- (i) Photolyse laser pulsée – fluorescence induite par laser (PLP-LIF).
- (ii) Deux chambres de simulation atmosphérique (200 L et 7,3 m³) à ICARE (CNRS - Orléans, France).

Les constantes de vitesse des réactions de OH avec 2M3P, 3M2P et 4M2P ont été mesurées en utilisant respectivement les méthodes absolue (AR) et relative (RR) en utilisant le PLP-LIF et la chambre de simulation de 200 L. Les mécanismes d'oxydation initiée par OH des trois cétones ont été étudiés dans la chambre de simulation ICARE de 7,3 m³.

III.2.1 Méthode relative (Relative rate méthode)

Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante ($T \approx 295 \pm 4$ K) et pression atmosphérique ($P \approx 760$ Torr) dans la chambre 200 L ICARE, en Téflon FEP, entourée de six lampes (Sylvania, G30W) avec une irradiation centrée à 254 nm. La chambre était suspendue dans une boîte en bois avec des faces internes recouvertes d'une feuille d'aluminium. Les réactifs ont été introduits dans le sac en Téflon en faisant passer de l'air purifié à travers une ampoule calibrée (579 ml). Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) a été utilisé comme source de radicaux OH, et introduit par injection de liquide dans un courant d'air purifié s'écoulant directement dans la chambre [226], [227]. Les constantes de vitesse de réaction ont été déterminées en suivant les concentrations des cétones et des composés de référence en prenant en considération les réaction avec les radicaux OH et d'autres pertes supplémentaires telles que la photolyse, les fuites et l'échantillonnage :



CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE



k_{1_RR} , k_{2_RR} , k_{3_RR} et k_{ref} sont les constantes de vitesse pour la réaction de OH avec 2M3P, 3M2P, 4M2P et des composés de référence, respectivement. k_{loss} est le taux de perte des cétones et des composés de référence étudiés par dilution et sur la paroi de la chambre.

La procédure expérimentale typique consistait à :

(1) Série d'essais avant le début de la réaction :

- (i) Mélanger dans la chambre les cétones à l'air sans irradiation pendant 1 heure pour vérifier l'éventuelle perte sur la paroi de la chambre.
- (ii) Irradiation du mélange réactionnel en présence des cétones (2-4 lampes émettant à 254 nm) pendant 1 heure pour vérifier leur photolyse.
- (iii) Cétones + H_2O_2 dans l'air sans irradiation pendant 1 heure pour vérifier d'éventuelles réactions d'obscurité. Les mêmes tests ont été réalisés pour les composés de référence.

Ces tests ont montré qu'il n'y avait pas de pertes significatives dans les différents cas.

(2) Les réactions de OH avec les cétones et les composés de référence ont été initiées une fois que les radicaux OH ont été générés par photolyse de H_2O_2 à 254 nm.

En supposant que les cétones et composés de référence ne soient consommés que par réaction avec les radicaux OH, on peut montrer que :

$$\ln \left(\frac{[\text{ketone}]_0}{[\text{ketone}]_t} \right) = \frac{K_{\text{ketone}}}{K_{\text{ref}}} * \ln \left(\frac{[\text{ref}]_0}{[\text{ref}]_t} \right) \quad \text{III.4}$$

Où $[\text{ketone}]_0$, $[\text{ketone}]_t$, $[\text{ref}]_0$ et $[\text{ref}]_t$ sont les concentrations correspondantes des cétones et des composés de référence au temps de réaction initial et t.

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

Par conséquent, les graphiques de $\ln \left(\frac{[ketone]_0}{[ketone]_t} \right)$ par rapport à $\ln \left(\frac{[ref]_0}{[ref]_t} \right)$ devraient être des lignes droites avec la pente = $\frac{K_{ketone}}{K_{ref}}$ et zéro comme intercepte.

III.2.2 Photolyse laser pulsée - Fluorescence induite par laser (PLP-LIF)

L'appareil de photolyse laser pulsée couplé à la fluorescence induite par laser (PLP-LIF) utilisé dans le présent travail est schématisé sur la figure III.1. La cellule de réaction est construite en Pyrex et a un volume interne d'environ 200 cm³. La cellule est à double paroi, de l'eau chauffée ou de l'éthanol refroidi circule à travers la double paroi pour réguler la température. La température des gaz dans la cellule est mesurée avec un thermocouple chromel-alumel qui peut être déplacé dans le volume de réaction.

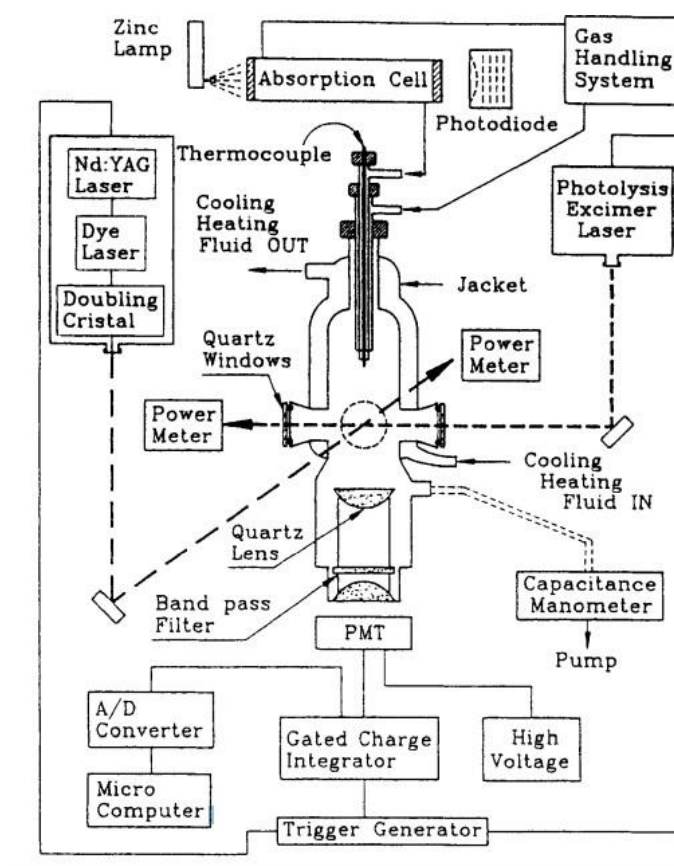


Figure III. 1 Schéma du montage expérimental de la photolyse laser pulsée-fluorescence induite par laser [228]

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

Les radicaux OH sont produits par photolyse de H₂O₂ à 248 nm. Les concentrations de OH sont mesurées par fluorescence induite par laser pulsé. Un laser à colorant doublé fréquence et pompé par Nd:YAG est déclenché à un temps de retard variable après l'impulsion de photolyse. L'impulsion de la sonde excite les raies Q₁1, Q₁ 1 'et R₂³ dans la bande (1, 0) de la transition (A²Σ⁺, v'= 1) ← (X²Π, v'' = 0) du radical hydroxyle à environ 282 nm. Le précurseur des radicaux, H₂O₂, le réactif dont on veut étudier la réactivité (cétone dans notre cas) et le gaz inerte (hélium), s'écoulent verticalement à travers la cellule mutuellement orthogonale à la photolyse et aux faisceaux laser de sonde. La photolyse et les lasers de sonde fonctionnent à une fréquence de répétition de 10 Hz. L'intersection des lasers au centre de la cellule définit le volume d'observation. Un photomultiplicateur (PM) équipé d'un filtre passe-bande (309,4 nm de transmission de crête, fwhm = 7,6 nm) recueille la fluorescence résultante du radical hydroxyle correspondant à (A²Σ⁺, v'= 1) → (X²Π, v'' = 1) et (A²Σ⁺, v'= 0) → (X²Π, v'' = 0) transitions et discrimine la lumière laser de la sonde diffusée. Le photomultiplicateur est positionné en dessous du volume de réaction et coaxial avec le flux de gaz. Tous les débits sont mesurés avec des débitmètres massiques étalonnés en mesurant le taux d'augmentation de pression dans un volume connu. La pression de la cellule est mesurée avec un manomètre de capacité connecté près de l'entrée de la cellule. Les incertitudes dans les débits et les lectures de pression sont estimées respectivement à 2% et 1%, conduisant à l'incertitude de l'ordre de 5% dans les concentrations des cétones [228].

Le taux de désintégration de l'OH était régi par ses réactions avec la cétone et H₂O₂ en plus de son élimination de la zone de détection par diffusion :



k_{1_LIF} , k_{2_LIF} , k_{3_LIF} , $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ et k_{diff} sont les constantes de vitesse des réactions OH avec les cétones, H₂O₂ et la perte de diffusion respectivement. Toutes les expériences ont été réalisées dans des conditions de pseudo-premier ordre en maintenant [cétone] >> [OH]. Selon les

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

séquences de réactions ci-dessus, la décroissance de la concentration de OH doit suivre la loi de pseudo-premier ordre :

$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 \exp(-k't) \quad \text{III.5}$$

Où k' est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre qui combine tous les processus de perte de OH :

$$k' = k_{\text{ketone_LIF}} [\text{cétone}] + k_0' \quad \text{où} \quad k_0' = k_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{\text{diff}} \quad \text{III.6}$$

La concentration en OH à divers temps de réaction (délai entre les impulsions de photolyse et les impulsions de sonde) a été déterminée par le signal LIF à chaque temps de décroissance. Les valeurs de k' et k_0' ont été extraites de l'analyse linéaire des moindres carrés du signal OH LIF en fonction du temps de décroissance en présence et en l'absence de la cétone étudiée. L'ajustement linéaire des moindres carrés des données $k' - k_0'$ par rapport à diverses concentrations de cétones donne la constante de débit du second ordre $k_{\text{ketone_LIF}}$.

Le 2M3P et le 3M2P ont été prémélangés dans un ballon en verre étanche à la lumière de 10 L avec de l'hélium pour former des mélanges (1,0-1,8) %. Les expériences ont été réalisées à une pression totale $P \sim 100$ torr d'hélium dans la plage de température $T = (253-376)$ K. Les concentrations en cétones ont été calculées à partir de leur débit massique, de leur pression et de leur température dans la cellule de réaction. La pression à l'intérieur de la cellule de réaction a été mesurée avec un manomètre capacitif connecté à l'entrée de la cellule.

III.2.3 Etude de produits

Les expériences pour explorer la formation des produits à partir des réactions de 2M3P, 4M2P et 3M2P avec des radicaux OH ont été menées dans la chambre de 7,3 m³ en Téflon et fonctionnant à température ambiante ($T = 295$ K) et 760 Torr d'air purifié ($\text{RH} < 2\%$). Le montage expérimental a été décrit précédemment [229], [230].

L'analyse des produits chimiques (réactifs organiques et produits) a été réalisée par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier in situ (spectromètre Nicolet 5700 Magna), spectromètre de masse à temps de vol (PTR-ToF-MS, IONICON 8000), analyse hors ligne par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (Perkin Elmer GC-MS Clarus

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

600C) et par chromatographie en phase liquide ultra-haute performance - spectrométrie de masse (UHPLC-MS, Shimadzu LCMS-2020 Nexera X2).

III.2.3.1 FTIR et PTR-ToF-MS

Le FTIR est couplé à un système de cellules d'absorption multi-voies de type blanc (trajet optique de 148 m), qui a été exploité dans la région IR moyenne ($4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) et les spectres ont été enregistrés en ajoutant 130 interférogrammes dans les 5min avec une résolution de 1 cm^{-1} . L'analyse quantitative des spectres infrarouges a été réalisée par soustraction en utilisant des spectres infrarouges de référence. Les spectres PTR-ToF-MS ont été analysés par l'analyseur de données PTR-ToF [231].

III.2.3.2 GC-MS

L'échantillonneur automatique STS25 (PerkinElmer) a également été utilisé pour l'échantillonnage des COV avec une durée de 1 heure par tube. Après collecte, les composés dans les tubes en acier inoxydable (AirToxics, PerkinElmer) ont été désorbés à l'aide d'un désorbeur thermique (TurboMatrix™ 150 ATD) à 330°C et transférés sous flux d'hélium ultra-haute pureté dans le piège du deuxième étage (AirToxics, PerkinElmer), qui a été refroidi à -30°C , en utilisant une séparation d'entrée de 30 ml/min . Ce deuxième piège a été chauffé à 300°C pour injecter l'échantillon dans une colonne PLOT de 60 m (Agilent GS-GasPro, diamètre $0,320\text{ mm}$), en utilisant une séparation de sortie de 30 ml/min . Ce processus réduirait le niveau d'eau de fond et améliorerait la forme du pic du chromatographe. La température du four GC a été programmée comme suit : 150°C maintenu pendant 10 min, puis $50^{\circ}\text{C min}^{-1}$ à 300°C et maintenu pendant 20 min. Les chromatogrammes ont été analysés à l'aide du logiciel NIST.

III.2.3.3 UHPLC-MS

Les composés carbonylés ont également été collectés avec des cartouches revêtues de 2,4-dinitro-phénylhydrazine (DNPH) à l'aide d'un échantillonneur automatique hors ligne fait maison. Les dérivés créés dans les cartouches revêtues de DNPH ont été extraits en utilisant de l'acétonitrile dans un flacon et analysés par UHPLC / MS avec un détecteur UV. Les composés carbonylés ont été séparés avec une colonne Shimadzu Shim-pack XR-ODS III C18 ($2,2\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ mm (l)} \times 3\text{ mm (id)}$) sous 40°C et ionisés simultanément à l'aide de

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

l'interface DUIS (Shimadzu) utilisant deux méthodes d'ionisation : l'ionisation électrospray (ESI), qui convient aux composés à polarité élevée, et l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI), qui convient aux composés à polarité faible à moyenne. Avec l'UHPLC/MS, les mesures peuvent être effectuées en alternant entre les modes d'ionisation positive et négative. La masse avec la charge (m/z) a été obtenue en balayage MS en utilisant Quadrupole et qualitative plus quantitative analysée dans le logiciel LabSolutions de Shimadzu.

III.2.3.4 GC-FID

Un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une colonne capillaire DB-1 et d'un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID, Star 3800 CX, Varian) a été utilisé pour l'analyse quantitative des cétones (2-méthyl-3-pentanone, 2M3P, 3-méthyl- 2-pentanone, 3M2P et 4-méthyl-2-pentanone, 4M2P) et les composés de référence. La colonne a fonctionné sur la plage de températures de 403 à 448 K, et l'hélium a été utilisé comme gaz porteur. Des échantillons de gaz ont été automatiquement prélevés de la chambre et introduits via une boucle d'échantillonnage chauffée d'une capacité de 0,25 ml au chromatographe en phase gazeuse.

III.2.4. Produits chimiques

Une solution de H_2O_2 (50%) a été obtenue de Prolabo et utilisée telle qu'elle a été reçue dans les expériences en chambre tandis que dans les expériences PLP-LIF, elle a été concentrée en faisant barboter de l'hélium à travers pour réduire la teneur en eau pendant plusieurs jours avant l'utilisation, et continuellement concentrée pendant le déroulement des expériences et introduit dans la cellule de réaction en faisant passer un faible flux d'hélium à travers un barboteur en verre le contenant. Le gaz porteur d'hélium (Alphagaz 2, certifié UHP > 99,9999%) a été utilisé sans autre purification. Les produits chimiques utilisés étaient des échantillons commerciaux de haute pureté, 2M3P ($\approx 97\%$, Aldrich), 4M2P (99,5%, Aldrich), 3M2P (99%, Aldrich), propane (99,95%, Air Liquid), n-butane (99,5%, Air Liquid), hexane ($\geq 97\%$, Aldrich) et cyclohexane ($\geq 99.9\%$, Aldrich). Tous les composés liquides ont été davantage purifiés en répétant des cycles de congélation, de pompage, de décongélation et une distillation fractionnée avant utilisation. L'analyse GCMS / UHPLC-MS des échantillons utilisés n'a pas montré de concentrations substantielles d'impuretés réactives.

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

III.3 Résultats

III.3.1 Mesure des constantes de vitesse de réaction : méthode RR

Le propane, le n-butane, le n-hexane et le cyclohexane ont été utilisés comme composés de référence. Les concentrations initiales des cétones et des composés de référence se situaient dans la plage (2 à 30) ppm. Les constantes de vitesse de réaction des composés de référence avec OH utilisés sont : $k_{\text{propane}} = (1,01 \pm 0,15) \times 10^{-12}$ (Atkinson et al., 2006), $k_{\text{n-butane}} = (2,30 \pm 0,35) \times 10^{-12}$ [232], $k_{\text{n-hexane}} = (5,07 \pm 1,00) \times 10^{-12}$ [233] et $k_{\text{cyclohexane}} = (6,84 \pm 1,36) \times 10^{-12}$ [233], unité en $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à $T = 292 \pm 2 \text{ K}$.

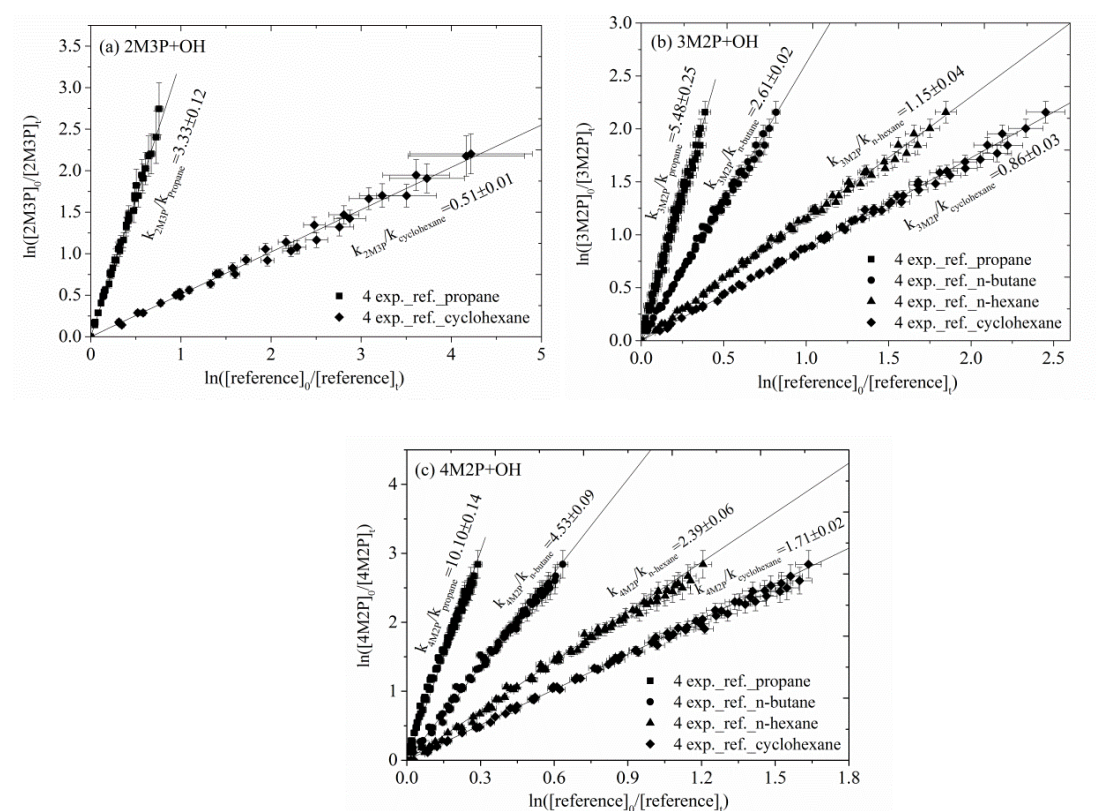


Figure III. 2 Tracés de données cinétiques relatives de la réaction de 2M3P (a), 3M2P (b) et 4M2P (c) avec des radicaux OH en utilisant le propane, le n-butane, le n-hexane et le cyclohexane comme composés de référence. 4 exp. = 4 trajets. réf. = référence.

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2- PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

La figure III.2 (a-c) montre la consommation des cétones par rapport à celles des composés de référence $\ln \left(\frac{[ketone]_0}{[ketone]_t} \right)$ contre $\ln \left(\frac{[ref]_0}{[ref]_t} \right)$. La régression linéaire prend en compte les erreurs dans les valeurs $\ln \left(\frac{[ketone]_0}{[ketone]_t} \right)$ et $\ln \left(\frac{[ref]_0}{[ref]_t} \right)$. Ce calcul a été effectué sur la base du programme développé par Brauers et Finlayson-Pitts [234], conduisant à la pente de la ligne droite $\frac{k_{ketone_RR}}{K_{ref}}$. Les rapports de taux relatifs $\frac{k_{ketone_RR}}{K_{ref}}$, obtenus pour les cétones étudiées sont indiqués dans le tableau III.2 ainsi que les valeurs des constantes de vitesse, k_{ketone_RR} . L'incertitude rapportée pour chaque k_{ketone_RR} est une combinaison, dans la propagation de l'incertitude

$$\frac{k_{ketone_RR}}{K_{ref}} = K_{ref} \sqrt{\frac{\sigma_{K_{ref}}^2}{K_{ref}^2} + \left[\frac{\frac{k_{ketone_RR}}{K_{ref}}}{K_{ref}} \right]^2} \quad (\text{Ren et al [230]}, \text{III.7})$$

L'erreur dans $\frac{k_{ketone_RR}}{K_{ref}}$ et l'erreur de K_{ref} . Les valeurs de constante de débit recommandées en k_{av} dans le tableau III.2 sont dérivées de la moyenne pondérée de k_{ketone_RR} par rapport aux différentes références :

$$k_{average} = (w_1 k_1 + w_2 k_2 + \dots + w_i k_i) / (w_1 + w_2 + \dots + w_i) \quad \text{III.8}$$

Où $w_i = 1/\sigma_i$, σ_i est l'erreur et k_i est le coefficient de taux obtenu avec chaque référence individuelle.

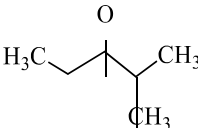
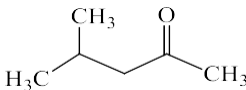
L'erreur (σ_{av}) a été donnée par:

$$\sigma_{av} = (1 / \sigma_1 + 1 / \sigma_2 + \dots + 1 / \sigma_i)^{-0.5} \quad \text{III.9}$$

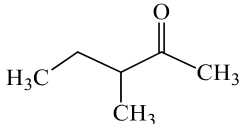
Tableau III. 2 Conditions expérimentales et constantes de taux de cétone + OH en utilisant la méthode RR.

ketone	Structure	Ref.	exp. T (K)	$\frac{k_{ketone_RR}}{k_{ref}}$ ^a	k_{ketone_RR} ^b (10^{-12} cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	k_{av} ^c
--------	-----------	------	------------	---	---	-----------------------

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES
RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-
PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

2M3P		propane	1	3.25±0.25	3.39±0.38	3.40±0.45			
			2	3.35±0.24					
			3	3.30±0.24					
			4	3.41±0.24					
		cyclohexane	1	0.48±0.02	3.42±0.42				
			2	0.53±0.02					
			3	0.48±0.02					
			4	0.53±0.02					
		4M2P		propane	1			10.44±0.74	11.02±0.42
					2		9.94±0.44		
					3		10.17±0.44		
					4		10.20±0.42		
n-butane	1			4.49±0.17	10.41±0.63				
	2			4.58±0.12					
	3			4.63±0.12					
	4			4.42±0.10					
n-hexane	1			2.47±0.06	11.99±0.78				
	2			2.36±0.04					
	3			2.38±0.04					
	4			2.35±0.04					
cyclohexane	1	1.70±0.04	11.60±0.76						
	2	1.73±0.03							
	3	1.72±0.03							

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES
RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-
PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

		4	1.68±0.03		
		1	5.92±0.75		
3M2P 	propane	2	5.62±0.54	5.78±0.51	
		3	5.52±0.47		
		4	5.42±0.57		
		1	2.75±0.09		
	n-butane	2	2.62±0.05	6.05±0.48	
		3	2.68±0.07		
		4	2.50±0.05		
		1	1.19±0.03		5.90±0.36
	n-hexane	2	1.18±0.02	5.90±0.45	
		3	1.16±0.02		
		4	1.12±0.02		
		1	0.88±0.02		
	cyclohexane	2	0.88±0.01	5.86±0.54	
		3	0.87±0.01		
		4	0.84±0.01		

^a Les incertitudes pour k_{ketone_RR}/k_{ref} sont 2σ des moindres carrés de $\ln(\frac{[ketone]_0}{[ketone]_t})$ vs $\ln(\frac{[reference]_0}{[reference]_t})$.

^b Les incertitudes pour k_{ketone_RR} ont été estimées en combinant l'incertitude de k_{ketone_RR}/k_{ref} avec l'incertitude des références.

^c Moyen pondéré $k_{av} = (w_1k_1 + w_2k_2 + \dots + w_ik_i) / (w_1 + w_2 + \dots + w_i)$

Ou $w_i = 1/\sigma_i$, σ_i est l'erreur, et k_i est le coefficient de taux obtenu avec chaque référence individuelle.

L'erreur (σ_{av}) a été donnée par : $\sigma_{av} = (1/\sigma_1 + 1/\sigma_2 + \dots + 1/\sigma_i)^{-0.5}$

III.3.2 Mesures des constantes de vitesse de réaction : méthode AR

La contribution possible des réactions secondaires de OH avec les radicaux produits dans la cétone + OH aux constantes de vitesse mesurées a été rendue négligeable en utilisant des rapports élevés [cétone]/[OH], typiquement dans la gamme (100-10000), et des concentrations initiales faible [OH]. La figure III.3 montre le graphique de $k'-k_0'$ pour [2M3P] et [3M2P] obtenu à température ambiante et à partir duquel k_{1_LIF} et k_{2_LIF} ont été dérivés. Les erreurs citées pour k_{1_LIF} et k_{2_LIF} comprennent les erreurs statistiques (2σ de l'analyse des moindres carrés linéaires) et l'erreur systématique estimée (5% en raison des incertitudes de la concentration mesurée).

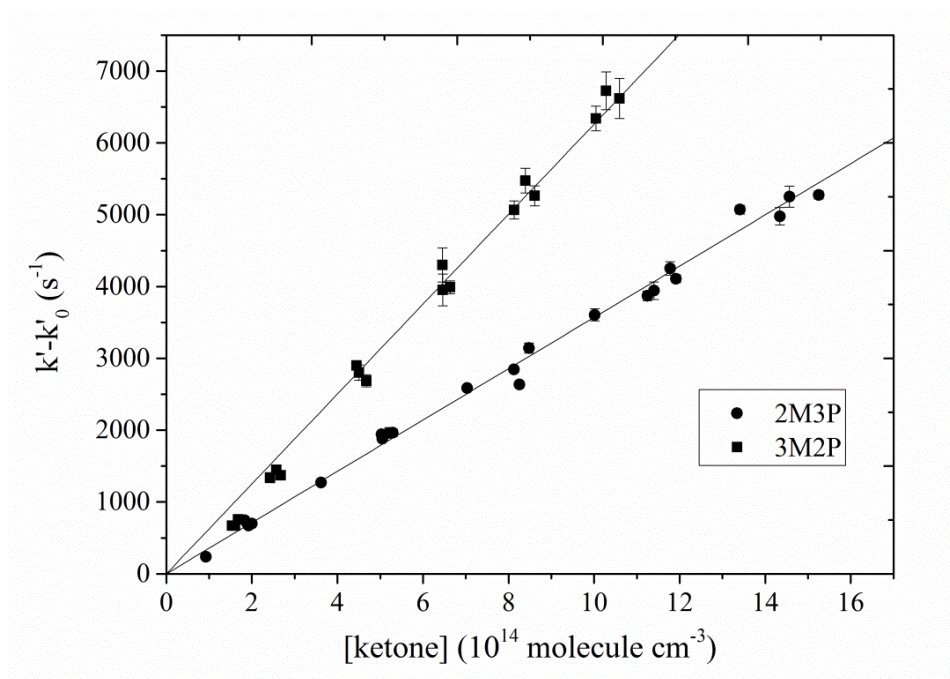


Figure III. 3 Graphique de la concentration ($k'-k'_0$) par rapport à 2M3P et 3M2P à température ambiante (296-303 K). Les lignes représentent l'ajustement linéaire des moindres carrés. Remarque : $k' = k_{ketone} \times [\text{ketone}] + k'_0$, k_{ketone} est la constante de vitesse de la réaction radicalaire OH avec les cétones. $k'_0 = k_{H_2O_2} \times [H_2O_2] + k_{diff}$, $k_{H_2O_2}$ est la constante de vitesse de

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

la réaction du radical OH avec H_2O_2 et k_{diff} est la vitesse de désintégration du radical OH due à la perte de diffusion.

Les tableaux présentés en annexe.1 et annexe.2 résument les conditions expérimentales et les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre sur la plage de température 253-376 K pour 2M3P+OH et 3M2P+OH, respectivement. Les graphiques sont présentés sur la Figure III.4. En combinant les résultats obtenus à partir des méthodes AR et RR, nous avons dérivé l'expression d'Arrhenius suivante dans la plage de température $T = 253-376$ K :

$$k_1 = (2,33 \pm 0,06) * 10^{-12} \exp ((127,4 \pm 18,6) / T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = (1,05 \pm 0,14) * 10^{-12} \exp ((537 \pm 41) / T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

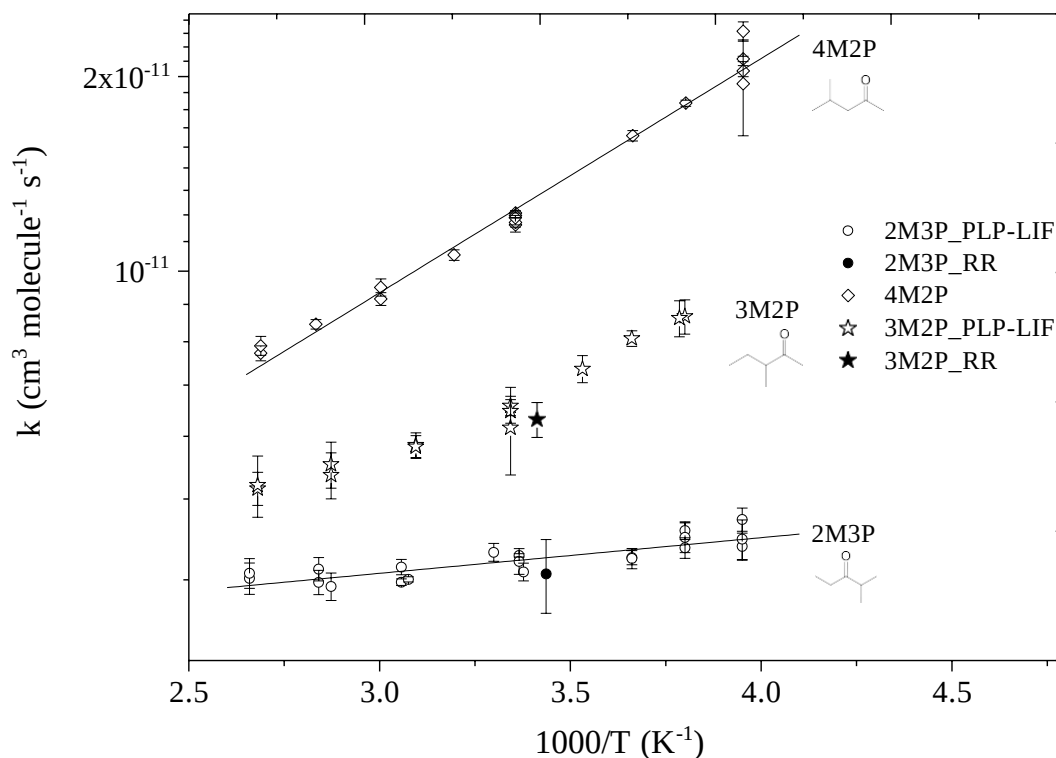


Figure III. 4 Tracés de k_{2M3P} et k_{3M2P} vs $1000/T$. Les lignes pleines représentent les ajustements des moindres carrés du paramètre d'Arrhenius aux points de données individuels à différentes températures. L'incertitude de chaque point est de 2σ . Les données de dépendance à la température pour la réaction des radicaux OH avec 4M2P proviennent de Le Calvé et al. (1998).

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

III.3.3 Formation de produits à partir des cétones + OH

Une série d'expériences ont été menées pour étudier les mécanismes de dégradation initiée par OH de 2M3P, 3M2P et 4M2P en présence de NO en utilisant la photolyse de H₂O₂ à 254 nm comme source d'OH. Les expériences ont été réalisées dans la chambre ICARE de 7,3 m³ avec les techniques analytiques suivantes : FTIR, PTR-ToF-MS, moniteur HCHO, UHPLC-MS et GC-MS. Le tableau III.2 résume les conditions expérimentales et les résultats obtenus. Les concentrations initiales des cétones étaient comprises entre 90 et 1 100 ppb. La procédure expérimentale typique a consisté à suivre les concentrations des cétones, pendant environ 1 heure :

- (i) Sans irradiation afin de vérifier leur éventuelle perte sur la paroi.
- (ii) Avec irradiation sur (254 nm) pour vérifier une éventuelle décomposition par photolyse.
- (iii) En présence de H₂O₂ et de NO sans irradiation pour vérifier d'éventuelles réactions d'obscurité.
- (iv) Puis la photolyse du dernier mélange gazeux initie la réaction des cétones avec les radicaux OH.

Aucune perte significative de paroi ou réaction sombre n'a été observée pour les cétones étudiées. Cependant, la photolyse de 2M3P, 3M2P et 4M2P a montré une diminution de ces composés et la formation d'une série de produits. Les constantes de vitesse de photolyse J et les produits formés sont indiqués dans le tableau III.3. Ces données ont été utilisées pour corriger la consommation de 2M3P, 3M2P et 4M2P et la formation de produits à partir de la réaction des radicaux OH.

Tableau III. 3 Conditions expérimentales et formation de produits pour la réaction de 2M3P, 3M2P et 4M2P avec un radical OH à T = 296 ± 2 K et pression atmosphérique.

Exp .	[ketone] ₀ (ppb)	Formaldehyde (%) ^c	Acetone (%) ^c	2- butanon e (%) ^c	2,3-BD ^a , 2MP ^b (%) ^c	Acetaldehyde (%) ^c
2 3	1	1094	d	83.1±1.2		D

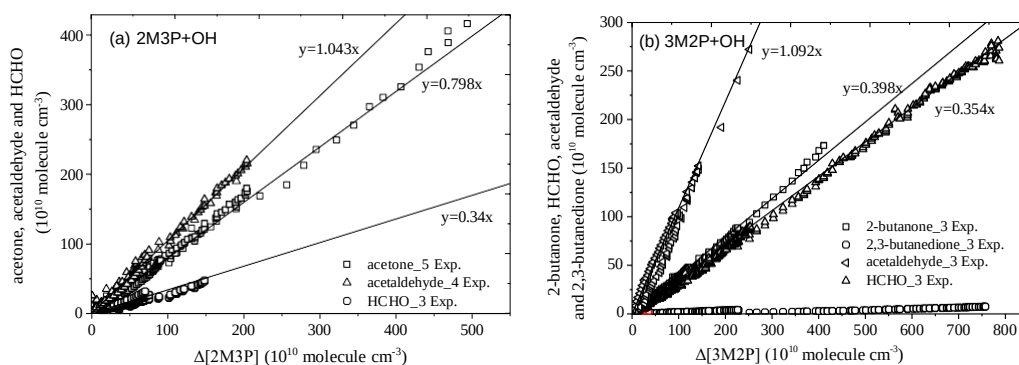
CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES
RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-
PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

	2	514	28.1±0.1	81.9±0.6		101.7±5.7
	3	161	33.3±0.1	75.9±0.9		105.3±1.4
	4	206	d	80.5±0.1		107.4±3.8
	5	93	40.6±0.5	77.7±1.0		102.9±7.2
	Average		34.0±6.0	79.8±3.0		104.3±10
	Carbon balance ^e (%)			80.4±0.7		
3M2P	1	523	34.5±0.1	40.9±0. 4	1.2±0.1 ^a	104.4±1.6
	2	389	35.2±1.1	39.3±1. 8	1.8±0.5 ^a	115.7±2.1
	3	92	36.6±1.2	39.1±0. 6	4.5±0.7 ^a	107.4±5.5
	Average		35.4±1.1	39.8±1. 9	2.5±1.8^a	109.2±6.1
	Carbon balance ^e (%)			70.5±1.7		
4M2P	1	580	52.6±0.2	87.3±1.8	7.3±0.2 ^b	
	2	630	51.9±0.3	D	d	
	3	100	51.3±3.5	87.5±1.3	14.1±0.4 ^b	
	Average		51.9±3.5	87.4±2.2	10.7±4.8^b	
	Carbon balance ^e (%)			59.5±3.1		
^a 2,3-BD= 2,3-butanedione;						
^b 2MP= 2-methylpropanal;						
^c Les erreurs indiquées sont des écarts-types de 2σ combinés aux incertitudes globales estimées des instruments et aux erreurs statistiques.						
^d L'instrument n'a pas fonctionné pendant cette période						
^e Bilan Carbon = (rendement1 × nombre de carbone1 / 100 + rendement2 × nombre						

de carbone2 / 100 +...) / 6 × 100%.

III.3.3.1 2M3P + OH

PTR-ToF-MS a montré la formation d'acétone ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) et d'acétaldéhyde (CH_3CHO) à m/z 59,049 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\text{H}^+$) et 45,034 (CH_3CHOH^+), respectivement. La formation de formaldéhyde (HCHO) a été confirmée par le moniteur spécifique et sensible (Aerolaser 4021). L'analyse UHPLC-MS a indiqué la formation d'acétone, d'acétaldéhyde, de formaldéhyde et de propanal ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) (figure annexe.1). La formation d'acétone a également été confirmée par GC-MS (figure annexe.2). Les produits de la formation de la photolyse du 2M3P (tableau annexe.3) et de leurs pertes dues à la photolyse (tableau annexe.3) et la réaction avec les radicaux OH [232], [235] et la dilution (décroissance de SF_6)) ont été prises en compte pour dériver les rendements de formation d'acétone, d'acétaldéhyde et de formaldéhyde à partir de la réaction 2M3P+OH en utilisant l'équation rapportée par Ren et al. (2018) (voir détails dans Annexe). Les quantités de produits formés par rapport à la consommation de 2M3P par PTR-ToF-MS, tracées sur la figure III.5a, ont permis de calculer les rendements de formation en utilisant les analyses des moindres carrés. Les données obtenues sont résumées dans le Tableau III. 3. (par exemple formaldéhyde $34,0 \pm 6,0\%$, acétone $79,8 \pm 3,0\%$ et acétaldéhyde $104,3 \pm 10\%$).



CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

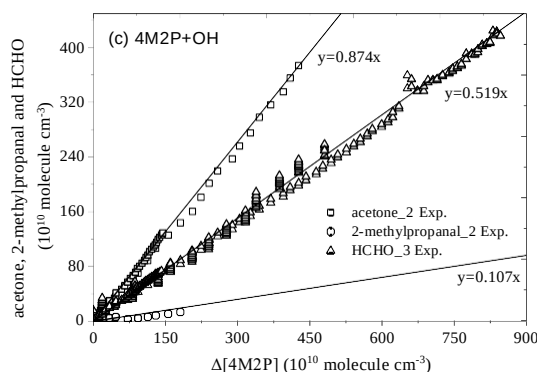


Figure III. 5 Tracés des quantités de produits formés par rapport aux 2M3P (a) et 3M2P (b) et 4M2P (c) consommés, respectivement. La concentration des produits est corrigée par leur formation à partir de la photolyse (254 nm) de 2M3P, 3M2P, 4M2P et leur consommation par réaction avec le radical OH, photolyse (irradiation 254 nm), dilution (taux de décroissance du SF₆). L'acétone, l'acétaldéhyde, le 2-butanone, le 2,3-butanedione, le 2-méthylpropanal ont été contrôlés par PTR-ToF-MS et HCHO a été suivi par le moniteur Aerolaser 4021. Exp. = expérience

III.3.3.2 3M2P + OH

La GC-MS a montré la formation d'acétone et de 2-butanone en tant que produits de réaction (Figure annexe.2). La 2-butanone, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le propanal ont été détectés par UHPLC-MS (figure annexe.1). Le formaldéhyde a été quantifié par le moniteur Aerolaser A4021, la 2-butanone, la 2,3-butanedione et l'acétaldéhyde ont été quantifiés à l'aide de PTR-ToF-MS. Les quantités corrigées (à partir des contributions de la photolyse et de la réaction avec OH) des produits formés par rapport à la consommation de 3M2P sont reportées sur Figure III.5 (b) Les analyses des moindres carrés conduisent aux rendements de formation indiqués dans le Tableau III.3 (par exemple HCHO 35,4 ± 1,1%, 2-butanone 39,8 ± 1,9%, 2,3-butanedione 2,5 ± 1,8% et acétaldéhyde 109,2 ± 6,1%).

III.3.3.3 4M2P + OH

L'acétone et le 2-méthylpropanal ont été détectés en tant que produits par GC-MS (Figure annexe.2). La présence d'acétone, de formaldéhyde et d'acétaldéhyde a été confirmée par UHPLC-MS (Figure annexe.1). Le formaldéhyde a été quantifié par le moniteur Aerolaser 4021, l'acétone, le 2-méthylpropanal et l'acétaldéhyde ont été quantifiés à l'aide de PTR-ToF-MS. Les quantités de produits formés par rapport à la consommation du 4M2P sont reportées

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

sur la Figure III.3. Les analyses des moindres carrés conduisent aux rendements de formation indiqués dans le Tableau III.5 (par exemple HCHO $51,9 \pm 3,5\%$, acétone $87,4 \pm 2,2\%$ et 2-méthylpropanal $10,7 \pm 4,8\%$).

III.4 Discussion

III.4.1 Comparaison avec les données de la littérature

Les valeurs des constantes de vitesse des réactions des cétones étudiées (2M3P, 4M2P et 3M2P) avec OH obtenues dans le présent travail sont comparées aux données de la littérature pour k_2 et k_3 dans Tableau III.4. Nous rapportons ici la première détermination de k_1 . Il est à noter que la réaction de 4M2P avec OH a déjà été étudiée précédemment dans notre laboratoire en utilisant la technique PLP-LIF [236]. Le Tableau III.4 montre un bon accord entre les valeurs de k_1 , k_2 et k_3 obtenues en utilisant à la fois des méthodes absolues et relatives. De plus, la valeur de k_2 issue de ce travail est en bon accord avec la seule mesure relative précédente existante [237]. Il existe plusieurs études sur k_3 [238]–[241]. Calvert et al. (2011) ont recommandé l'expression d'Arrhenius $k = 8,0 \times 10^{-13} \times \exp(828/T) \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et une constante de vitesse de $k = 12,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298K (l'incertitude a été estimée à $\pm 15\%$).

Tableau III. 4 Résumé des constantes de vitesse de réaction des radicaux OH avec les cétones étudiées obtenues dans ce travail et dans des études antérieures.

ketone	k_{SAR}	k	T (K)	Technique	Reference
2M3P	3.0 ^a	3.40 ± 0.45	291 ± 1	RR (GC-FID)	This work, 2022
	3.7 ^b	3.57 ± 0.05	297 ± 1	PLP-LIF	This work, 2022
	3.8 ^c				
3M2P	3.4 ^a	6.2 ± 0.3	298	RR (GC-FID)	Tuazon et al., 2003

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES
RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-
PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

	6.2 ^c	5.90±0.36	293±1	RR (GC-FID)	This work, 2022
		6.13±0.11	299±1	PLP-LIF	This work, 2022
4M2P	8.9 ^a	9±3	305±2	RR (GC-FID)	Winer et al., 1976
	13.8 ^b	12.0±0.3	296	RR (GC-FID)	Cox et al., 1980
	14.0 ^c	14.5±0.7	299±2	RR (GC-FID)	Atkinson et al., 1982
		14.0±0.07	297±2	RR (GC-FID)	O'rji and Stone 1992
		12.1±0.5	298	PLP-LIF	Le Calvé et al., 1998
		11.02±0.4 2	293±1	RR (GC-FID)	This work, 2022

L'unité de k_{SAR} et k est $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

^a Les valeurs calculées à l'aide du SAR sont basées sur l'estimation de $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}<$ la constante de taux de groupe ($k_{(\text{CH}_x)}$) et qui ne dépendent que de l'identité des substituants attachés à ces groupes.

^b Les valeurs calculées à l'aide du SAR sont basées sur la réactivité des groupes R et R' de chaque côté du groupe C = O pour la réaction OH avec des cétones en $k_{\text{RC(O)R'}} = k_{(\text{R})} + k_{(\text{R'})}$

^c Les valeurs calculées à l'aide du SAR sont basées sur les constantes de vitesse pour chaque groupe CH_x ($x = 1, 2, 3$) de cétones dépendent de leur position par rapport à C = O.

par exemple. . $k_1 = k_{\beta(-\text{CH}_3)} + k_{\alpha(-\text{CH}_2-)} + k_{\alpha(-\text{CH}-)} + k_{\beta(-\text{CH}_3)} \times 2$.

PLP-LIF = Fluorescence induite par photolyse laser pulsée; RR (GC-FID) = méthode de taux relatif (chromatographie en phase gazeuse-détection d'ionisation de flamme).

III.4.2 Tendances des constantes de vitesse des réactions cétones + OH

Les valeurs des constantes de vitesse obtenues des réactions étudiées à 298 K peuvent

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

également être comparées aux valeurs calculées à l'aide de trois méthodes de relation structure-réactivité (SAR):

(1). En utilisant le SAR proposé par Kwok et Atkinson dans lequel le calcul de l'abstraction des atomes H est basé sur l'estimation des constantes de taux de groupe $-\text{CH}<$, $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$. En supposant que ces constantes de vitesse de groupes dépendent uniquement de l'identité des substituants attachés à ces groupes

$$k_{(\text{CH}_3-\text{X})} = k_{\text{prim}} F(\text{X}), \quad k_{(\text{X}-\text{CH}_2-\text{Y})} = k_{\text{sec}} F(\text{X}) F(\text{Y}), \quad k_{(\text{X}-\text{CH}-\text{Y})(\text{Z})} = k_{\text{tert}} F(\text{X}) F(\text{Y}) F(\text{Z}).$$

À 298 K, les paramètres suivants ont été utilisés pour calculer k_1 , k_2 et k_3 : $k_{\text{prim}} = 0,136$, $k_{\text{sec}} = 0,934$, $k_{\text{tert}} = 1,94$ (unités dans $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$). $F_{(-\text{CH}_3)} = 1$, $F_{(-\text{CH}_2-)} = F_{(-\text{CH}<)} = F_{(>\text{C}<)} = 1,23$, $F_{(>\text{CO})} = 0,75$, $F_{(-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R})} = 3,9$ [242]. Comme le montre le Tableau III.4, les valeurs de constante de vitesse calculées sont : $k_{2\text{M3P}} = 3,02 \times 10^{-12}$, $k_{3\text{M2P}} = 3,38 \times 10^{-12}$ et $k_{4\text{M2P}} = 8,86 \times 10^{-12}$ (unités en $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$). La concordance entre les $k_{2\text{M3P}}$ et $k_{4\text{M2P}}$ calculés et les valeurs expérimentales est assez bonne mais un désaccord est observé entre les $k_{4\text{M2P}}$ calculés et mesurés. Les valeurs calculées et expérimentales indiquent que $k_{4\text{M2P}} > k_{3\text{M2P}} > k_{2\text{M3P}}$. Ceci est conforme au fait que $k_{(-\text{CH}<)} > k_{(-\text{CH}_2-)} > k_{(-\text{CH}_3)}$ en position β par rapport au groupe $\text{C} = \text{O}$.

(2). Méthode d'additivité dans laquelle les constantes de vitesse pour la réaction OH avec les cétones $\text{RC}(\text{O})\text{R}'$ peuvent être calculées en supposant que la réactivité des R et R' (groupes alkyles) de chaque côté de $\text{C}=\text{O}$ est indépendante et additif : $k_{\text{RC}(\text{O})\text{R}'} = k_{(\text{R})} + k_{(\text{R}')}$ [243]. En utilisant les valeurs des constantes de vitesse pour divers groupes, $k_{(\text{R})}$, calculées précédemment à partir de notre groupe [236] comme indiqué dans le Tableau annexe.4 : $k_{(\text{n-C}_2\text{H}_5)} = 1,0$, $k_{(\text{iso-C}_3\text{H}_7)} = 2,7$, $k_{(\text{n-CH}_3)} = 0,1$ et $k_{(\text{iso-C}_4\text{H}_9)} = 13,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, on obtient $k_{2\text{M3P}} = 3,7 \times 10^{-12}$ et $k_{4\text{M2P}} = 13,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivement. Comme le montre le Tableau III.4, les valeurs de constante de vitesse calculées et mesurées $k_{2\text{M3P}}$ et $k_{4\text{M2P}}$ sont en excellent accord. Notre $k_{3\text{M2P}}$ mesuré a été utilisé pour dériver la constante de vitesse pour le groupe $\text{sec-C}_4\text{H}_9$ non disponible jusqu'à présent : $k_{(\text{sec-C}_4\text{H}_9)} = 6,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298 K, (voir Tableau annexe.4).

(3). Méthode d'additivité $k_{(\text{CH}_x)}$ dans laquelle les constantes de vitesse pour la réaction de OH

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

avec les cétones étudiées peuvent être calculées en utilisant $k_{(CHx)}$ ($x = 1, 2, 3$) en fonction de leur position relative par rapport au groupe C=O, par exemple

$$k_{2M3P} = k_{\beta}(-CH_3) + k_{\alpha}(-CH_2-) + k_{\alpha}(-CH-) + k_{\beta}(-CH_3) \times 2$$

En utilisant les valeurs recommandées de $k_{(CHx)}$ de Calvert et al [219] pour la réaction de OH avec des cétones (voir le tableau annexe.5), nous avons dérivé k_1 , k_2 et k_3 pour être 3,8, 6,2 et $14,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivement. Ces valeurs calculées sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales (tableau III.4).

III.4.3 Dépendance à la température des réactions cétone + OH

Ce travail rapporte les premières mesures de dépendance à la température pour k_1 et k_2 . La dépendance à la température de k_3 a été précédemment rapportée par notre groupe en utilisant la technique PLP-LIF [236]. Les dépendances de température de k_2 et k_3 sont significativement négatives par rapport à celle de k_1 qui est proche de zéro (figure III.4). Des tendances similaires ont été observées et rapportées plus tôt pour d'autres cétones. Le Calvé et coll. (1998) ont trouvé que les dépendances de température de la 2-butanone et de la 3-méthyl-2-butanone étaient proches de zéro, ce qui s'expliquait par le fait qu'ils ne contiennent que les groupes -CH <ou -CH₂- désactivés en position α par rapport au Groupe C=O et sans les groupes CH_x ($x = 1,2$) en position β par rapport à C=O. Il en est de même pour 2M3P qui ne contient pas CH_x ($x = 1,2$) en position β du groupe C=O. Une dépendance à la température proche de zéro est rapportée k_1 dans ce travail, ce qui est conforme à l'observation de Le Calvé et al [236]. Sur le d'autre part, les dépendances de température négatives prononcées de k_2 et k_3 sont cohérentes avec ce qui a été rapporté précédemment pour d'autres cétones contenant des groupes -CH <ou -CH₂- en position β , σ ou γ par rapport au groupe C=O qui ne sont pas désactivés.

III.4.4 Mécanismes de réaction des OH + 2M3P, 3M2P et 4M2P

Les profils concentration-temps de réaction de 2M3P, 3M2P, 4M2P et leurs produits d'oxydation initiée par OH sont présentés sur la figure annexe.3 (a-c). Les conditions

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES
RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-
PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

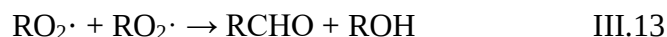
expérimentales et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.3. Les preuves expérimentales de la littérature suggèrent qu'à $T = 298K$ les cétones réagissent avec les radicaux OH de la même manière que les alcanes via l'abstraction des atomes H de différents groupes CHx- ($-CH_3$, $-CH_2-$ et $>CH-$) entraînant la formation de radicaux alkyles [219]. Les radicaux alkyle (R) seront très rapidement convertis en radicaux alcoxy peroxy (RO_2) suite à la réaction avec O_2 :



En présence de NO, le RO_2 conduira à des radicaux alcoxy (RO) :

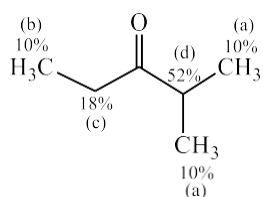


En l'absence de NO, les auto-réactions RO_2 peuvent dominer à travers les réactions (6) et (7) :

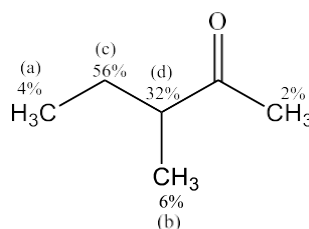


Les radicaux RO peuvent avoir divers chemins réactionnels, ils réagissent en outre avec O_2 , se décomposent et/ou s'isomérisent via la formation d'un complexe. Ces processus dépendent de la nature et de la structure des radicaux RO [244]. En combinant les estimations d'attaques de sites dérivées du SAR [242] et les produits des réactions observées et leurs rendements, nous avons proposé les mécanismes de réaction possibles pour les réactions étudiées présentées dans les figures III.6-III.8. D'autre part, la méthode SAR permet d'estimer les rapports de ramification de l'abstraction des atomes H des différents groupes $-CH_3$, $-CH_2-$ et $>CH-$:

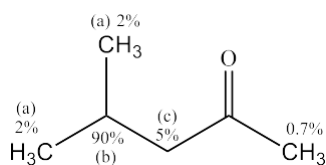
OH + $CH_3CH_2C(O)CH(CH_3)_2$:



- OH + $CH_3CH_2CH(CH_3)C(O)CH_3$:



CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES
 RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-
 PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE



CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

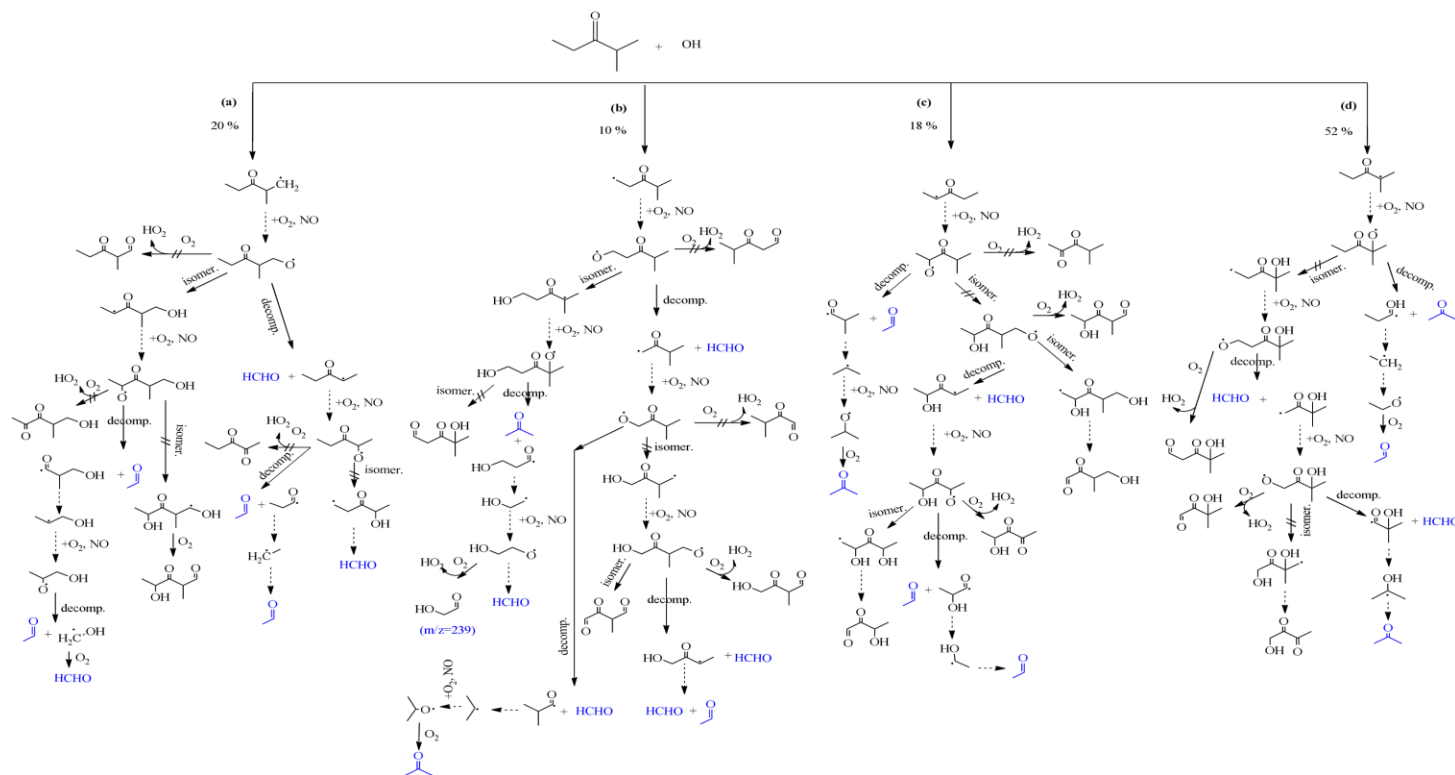


Figure III. 6 (a-d): Réaction des radicaux OH avec 2M3P: mécanisme proposé conduisant à la formation des produits de réaction observés. Les composés en bleu représentent des produits observés expérimentalement. L'importance relative attendue des voies possibles de réaction RO est indiquée par les flèches : $\rightarrow > \rightarrow \rightarrow$; les intermédiaires de RO $\cdot$ /RO₂ sont indiqués par $\cdots$.

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

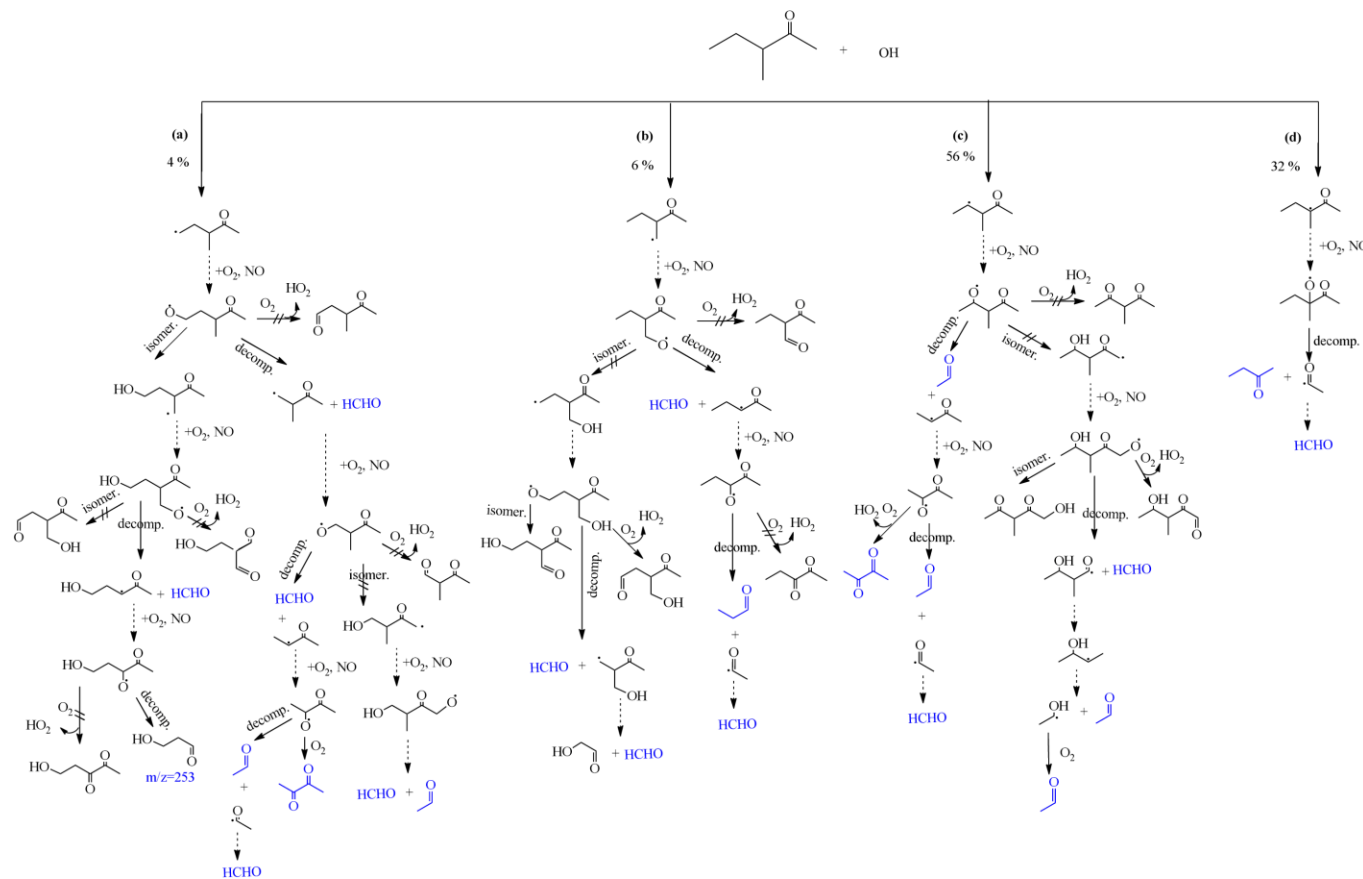


Figure III. 7 (a-d): Réaction des radicaux OH avec 3M2P: mécanisme proposé conduisant à la formation des produits de réaction observés. Les composés en bleu représentent des produits observés expérimentalement. L'importance relative attendue des voies possibles de réaction RO est indiquée par les flèches : $\rightarrow > \nrightarrow$; les intermédiaires de RO/ RO₂ sont indiqués par $\cdots$.

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

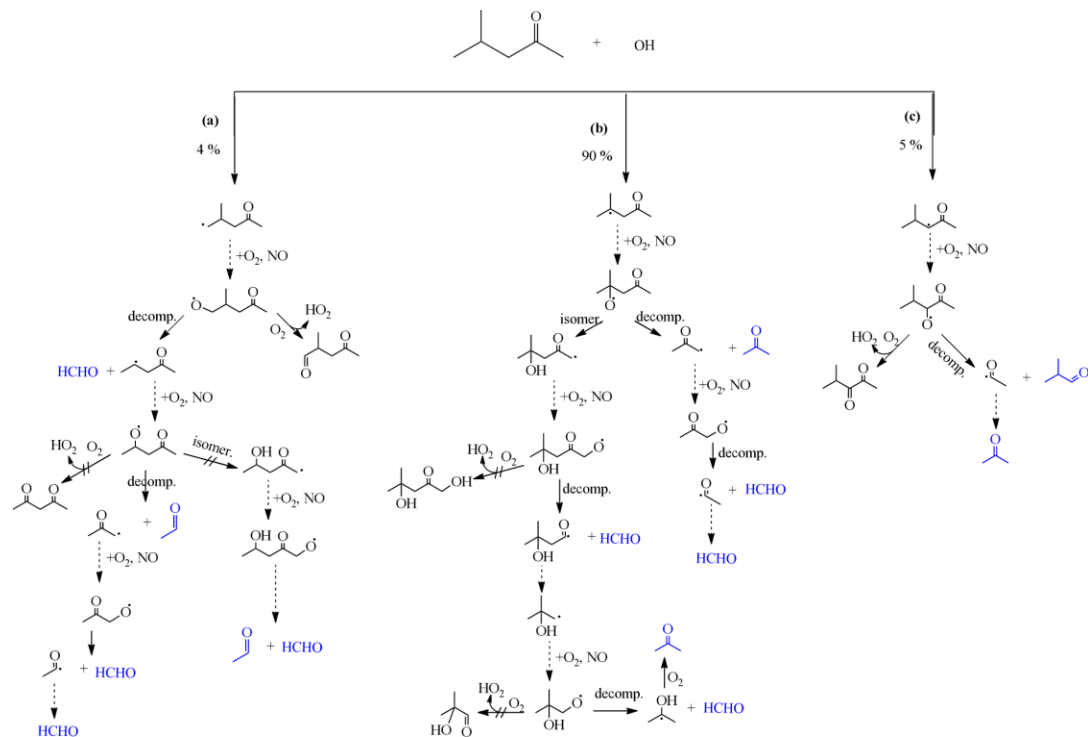


Figure III. 8 (a-c) Réaction des radicaux OH avec 4M2P: mécanisme proposé conduisant à la formation des produits de réaction observés. Les composés en bleu représentent des produits observés expérimentalement. L'importance relative attendue des voies possibles de réaction RO/ RO₂ sont indiquées par les flèches : → > ⇌; les intermédiaires de RO/ RO₂ sont indiqués par →.

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

III.4.4.1 2M3P+OH mécanisme de réaction

Comme le montre le tableau III.3, l'acétaldéhyde et l'acétone se sont avérés être les principaux produits de la réaction des radicaux OH avec 2M3P, avec des rendements de $104,3 \pm 10\%$ et $79,8 \pm 3,0\%$, respectivement. Ces rendements sont en excellent accord avec ceux dérivés de l'estimation SAR de 102% ($20\% \times 2 + 10\% + 52\%$) et 80% ($10\% + 18\% + 52\%$). Le rendement de formation de HCHO a été déterminé comme étant de $34,0 \pm 6,0\%$. Ainsi, le bilan carbone des produits formés est de $80,4 \pm 0,7\%$ de du 2M3P consommé. Nous n'avons pas été en mesure de détecter la 2-méthyl-pentanedione en utilisant les techniques analytiques disponibles, ce qui nous a conduit à conclure que si elle se formait, il y a une possibilité qu'elle soit mineure et/ou inférieure aux limites de détection des techniques utilisées.

III.4.4.2 Mécanisme de réaction 3M2P + OH

Comme le montre le tableau III.3, l'acétaldéhyde et la 2-butanone se sont avérés être les principaux produits de la réaction des radicaux OH avec 3M2P avec des rendements de formation de $109,2 \pm 6,1\%$ et $39,8 \pm 1,9\%$, respectivement. La réaction se produit principalement par abstraction des atomes H des groupes $-\text{CH}_2-$ et $> \text{CH}-$ (Figure III.7 (a-d)). On a trouvé que la 2,3-butanedione était un produit mineur avec un rendement de $2,5 \pm 1,8\%$, elle était principalement formée après abstraction de l'atome H du groupe $-\text{CH}_2-$. Le propanal a également été observé comme un produit mineur en utilisant UHPLC-MS à $m/z = 237$ et il devrait être produit suivant l'abstraction de l'atome H du groupe $-\text{CH}_3$. En tenant compte des rendements expérimentaux en formaldéhyde, 2-butanone, 2,3-butanedione et acétaldéhyde, le bilan carbone total est estimé à $70,5 \pm 1,7\%$.

III.4.4.3 Mécanisme de réaction 4M2P + OH

Comme le montre le tableau III.3, l'acétone, le 2-méthylpropanal et le formaldéhyde se sont avérés être les principaux produits de la réaction du radical OH avec 4M2P, déterminés respectivement à $87,4 \pm 2,2\%$, $10,7 \pm 4,8\%$ et $51,9 \pm 3,5\%$. Le rendement de formation d'acétone, $87,4 \pm 2,2\%$, est en accord raisonnable avec les rendements

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

rapportés précédemment par différents groupes. En effet, des rendements de 68%, 90% et $78 \pm 6\%$ ont été rapportés par Cox et al [239], [245], et Atkinson et al [222]. De plus, Atkinson et al [222] ont rapporté la formation de 2-méthylpropanal avec un rendement de $7,1 \pm 1,1\%$, ce qui est conforme au présent travail. Les schémas de réaction possibles pour les quatre radicaux alcoxy initialement formés après abstraction de l'atome H à partir des groupes $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ et $>\text{CH}-$ à différentes positions, sont présentés sur la figure III.8 (a-c) comme décrit par Atkinson et Aschmann [222]. Les rendements des produits observés indiquent que l'acétone et le 2-méthylpropanal doivent résulter presque totalement à la suite de l'extraction H des groupes $>\text{CH}-$ et $-\text{CH}_2-$, respectivement, comme le montre la figure III.8 (a-c). De plus, l'acétaldéhyde détecté à l'aide de l'UHPLC-MS est principalement formé à partir de l'abstraction de l'atome H du groupe méthyle $-\text{CH}_3$. En tenant compte des rendements de formation expérimentaux en formaldéhyde, acétone et 2-méthylpropanal, le bilan carbone total est estimé à $59,5 \pm 3,1\%$.

III.5 Implications atmosphériques et conclusion

Ces travaux fournissent de nouvelles informations cinétiques et mécanistiques sur la chimie atmosphérique des cétones et permettront ainsi à améliorer les modèles chimiques atmosphériques. En effet, les méthodes de vitesse absolue (AR) et relative (RR) ont été utilisées pour déterminer les constantes de vitesse de la réaction OH avec la 2-méthyl-3-pentanone (2M3P), la 3-méthyl-2-pentanone (3M2P) et la 4-méthyl-2-pentanone (4M2P). Ce travail constitue la première étude de dépendance à la température des réactions de OH avec 2M3P et 3M2P. En prenant la moyenne des résultats obtenus par les deux méthodes, les valeurs des constantes de vitesse suivantes sont recommandées à 298 K (dans $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) : $k_{\text{OH} + 2\text{M3P}} = 3,49 \pm 0,5$; $k_{\text{OH} + 3\text{M2P}} = 6,02 \pm 0,14$ et $k_{\text{OH} + 4\text{M2P}} = 11,02 \pm 0,42$. Nous avons comparé les données expérimentales obtenues dans ce travail avec celles estimées à l'aide de trois méthodes d'estimation. Un accord équitable a été observé entre différents ensembles de valeurs. L'utilisation de nos données permet de dériver une nouvelle constante de taux de groupe R pour $\text{sec-C}_4\text{H}_9$ à utiliser dans les relations d'additivité de groupe pour OH + cétones : $k_{(\text{sec-C}_4\text{H}_9)} = 6,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

La réaction de OH avec les cétones se produit par abstraction initiale des atomes H des groupes CH_3 -, $-\text{CH}_2$ - et/ou $>\text{CH}$ - en fonction de leur position par rapport au groupe carbonyle ($>\text{C}=\text{O}$) et de la structure chimique de la cétone. En combinant les informations obtenues lors des études mécanistiques sur les produits des réactions et leurs rendements mesurés ainsi que l'estimation des attaques de sites à partir de la méthode SAR, nous avons pu proposer différents schémas de dégradation mécanistique des cétones initiées par réaction avec des radicaux OH.

Les principaux produits de réaction et leurs rendements de formation observés expérimentalement sont :

OH + 2M3P : formaldéhyde ($34,0 \pm 6,0\%$) + acétone ($79,8 \pm 3,0\%$) + acétaldéhyde ($104,3 \pm 10\%$).

OH + 3M2P : formaldéhyde ($35,4 \pm 1,1\%$) + 2-butanone ($39,8 \pm 1,9\%$) + 2,3-butanedione ($2,5 \pm 1,8\%$) + acétaldéhyde ($109,2 \pm 6,1\%$).

OH + 4M2P : formaldéhyde ($51,9 \pm 3,5\%$) + acétone ($87,4 \pm 2,2\%$) + 2-méthylpropanal ($10,7 \pm 4,8\%$).

Cela n'exclut pas la formation d'autres produits que nous n'avons pas pu détecter avec nos techniques expérimentales.

Les réactions des radicaux hydroxyles avec les cétones étudiées dans ce travail semblent être relativement rapides et, par conséquent, la réaction avec les radicaux OH devrait être un puits atmosphérique majeur pour ces espèces. Cependant, la photolyse pourrait également contribuer de manière significative au devenir atmosphérique de ces cétones pendant la journée à haute altitude, de la même manière que les autres cétones. Il est peu probable que les réactions avec les radicaux NO_3 et O_3 soient significatives en comparaison avec les réactions avec OH et la photolyse.

La durée de vie atmosphérique d'un composé vis-à-vis des radicaux OH est fonction de la constante de vitesse et de la concentration en OH dans la troposphère (durée de vie $\tau = 1 / (k_{\text{OH}} \times [\text{OH}])$). En supposant une concentration troposphérique moyenne de 2×10^6 molécules $\times\text{cm}^{-3}$ pour les radicaux OH dans des atmosphères modérément polluées [246], les durées de vie calculées des cétones étudiées sont respectivement de

CHAPITER III: CHIMIE ATMOSPHERIQUE DES CETONES : REACTION DES RADICAUX OH AVEC LA 2-METHYL-3-PENTANONE, LA 3-METHYL-2-PENTANONE ET 4-METHYL-2-PENTANONE

41, 24 et 13 heures pour 2M3P, 3M2P et 4M2P. En conséquence de ces courtes durées de vie calculées, les produits de l'oxydation initiée par l'OH de ces espèces seront importants dans la formation locale d'ozone et également éventuellement dans la formation de composés azotés à vie longue.

ANNEXES

Les articles publiés



Nearly five-year continuous atmospheric measurements of black carbon over a suburban area in central France

El. Mehdi EL. Baramoussi ^{a,b,1}, Yangang Ren ^{b,c,*}, Chaoyang Xue ^d, Ibrahim Ouchen ^a, Véronique Daële ^b, Patrick Mercier ^e, Christophe Chalumeau ^e, Frédéric L.E. Fur ^e, Patrice Colin ^e, Abderrazak Yahyaoui ^e, Oliver Favez ^f, Abdelwahid Mellouki ^{b,g}

^a Earth Sciences Department, Scientific Institute, Mohammed V University, Rabat 10106, Morocco

^b Institut de Combustion Aérodynamique, Réactivité et Environnement, Centre National de la Recherche Scientifique (ICARE-CNRS), Observatoire des Sciences de l'Univers en région Centre (OSUC), CS 50060, 45071 Orléans cedex02, France

^c Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, PR China

^d Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace (LPC2E), CNRS – Université Orléans – CNES (UMR 7328), 45071 Orléans Cedex 2, France

^e Lig'Air-Association de surveillance de la qualité de l'air en région Centre-Val de Loire, 45590 Saint-Cyr-en-Val, France

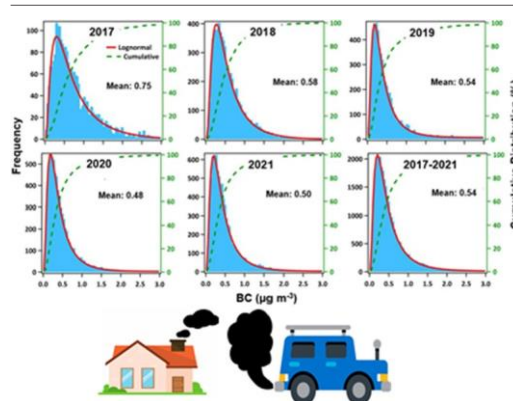
^f Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Parc Technologique ALATA, Verneuil-en-Halatte, France

^g Environment Research Institute, School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Qingdao 266237, China

HIGHLIGHTS

- Five-year BC measurements were conducted in a suburban area in central France.
- Strong seasonal variations and weekend effects were observed.
- Biomass burning contributed to more than half of winter BC.
- Lockdown in cold season and warm season had reverse effect on BC concentration.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Editor: Jianmin Chen

Keywords:

Black carbon
Measurements
Long-term
Seasonal pattern

ABSTRACT

Atmospheric black carbon (BC) concentration over a nearly 5 year period (mid-2017–2021) was continuously monitored over a suburban area of Orléans city (France). Annual mean atmospheric BC concentration were 0.75 ± 0.65 , 0.58 ± 0.44 , 0.54 ± 0.64 , 0.48 ± 0.46 and $0.50 \pm 0.72 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively, for the year of 2017, 2018, 2019, 2020 and 2021. Seasonal pattern was also observed with maximum concentration ($0.70 \pm 0.18 \mu\text{g m}^{-3}$) in winter and minimum concentration ($0.38 \pm 0.04 \mu\text{g m}^{-3}$) in summer. We found a different diurnal pattern between cold (winter and fall) and warm (spring and summer) seasons. Further, fossil fuel burning contributed >90 % of atmospheric BC in the summer and biomass burning had a contribution equivalent to that of the fossil fuel in the winter.

* Correspondence to: Y. Ren, Institut de Combustion Aérodynamique, Réactivité et Environnement, Centre National de la Recherche Scientifique (ICARE-CNRS), Observatoire des Sciences de l'Univers en région Centre (OSUC), CS 50060, 45071 Orléans cedex02, France; Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, PR China

** Correspondence to: A. Mellouki, Environment Research Institute, School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Qingdao 266237, China; Institut de Combustion Aérodynamique, Réactivité et Environnement, Centre National de la Recherche Scientifique (ICARE-CNRS), Observatoire des Sciences de l'Univers en région Centre (OSUC), CS 50060, 45071 Orléans cedex02, France

E-mail addresses: ygren@rcees.ac.cn (Y. Ren), mellouki@cnrs-orleans.fr (A. Mellouki).

¹ These authors contributed equally to this work.

Weekend effect
Lockdown

Significant week days effect on BC concentrations was observed, indicating the important role of local emissions such as car exhaust in BC level at this site. The behavior of atmospheric BC level with COVID-19 lockdown was also analyzed. We found that during the lockdown in warm season (first lockdown: 27 March–10 May 2020 and third lockdown 17 March–3 May 2021) BC concentration were lower than in cold season (second lockdown: 29 October–15 December 2020), which could be mainly related to the BC emission from biomass burning for heating. This study provides a long-term BC measurement database input for air quality and climate models. The analysis of especially weekend and lockdown effect showed implications on future policymaking toward improving local and regional air quality as well.

1. Introduction

Black carbon (BC) is a primary aerosol emitted directly from incomplete combustion processes such as vehicle exhausts (especially unfiltered diesel type), domestic and industrial coal, heavy oil and wood burning, as well as forest and vegetation fires (WHO, 2012). As a component of atmospheric particulate matter (PM), BC plays an important role in the aerosol-planetary boundary layer (PBL) interactions that can for example enhance the haze pollution (Ding et al., 2016; Zhang et al., 2020).

BC is recognized as an efficient proxy of negative impacts on human health by causing morbidity and premature mortality (Silva et al., 2013). Because of their small diameter ($\leq 2.5 \mu\text{m}$, $\text{PM}_{2.5}$), BC particles can enter deep into the lungs and the bloodstream to cause cardiovascular and respiratory diseases which may lead to premature death (Anenberg et al., 2011; Gong et al., 2019; Li et al., 2016; Wang et al., 2021a). In addition, BC affects visibility and harms ecosystems. BC aerosols play an important role in the climate system, they strongly absorb solar radiation and warm the atmosphere. BC is the second climate forcing agent after CO_2 with a positive radiative forcing of 1.1 W m^{-2} (Pörrner et al., 2022). Because of its short atmospheric lifetime, estimated to be of a few days to a few weeks, it has been suggested that mitigation of its emissions is one of the most effective strategies for slowing climate change. The climate will respond quickly to reductions of black carbon, especially in remote regions like the arctic where the warming and melting of snow and ice could be slowed (AMAP, 2015; Sand et al., 2016; WMO, 2016).

Because of its impact on global warming, human health and ecosystems, a large body of research and monitoring activities have been dedicated to the understanding of the atmospheric behavior of BC (Cui et al., 2021; Garrido et al., 2014; Kutzner et al., 2018; Singh et al., 2018) and to take actions to reduce its emissions since it could be considered as a key pollutant to abate from anthropogenic sources.

In the present paper, we report hourly, monthly, and yearly average concentrations and near five years trend of BC levels from September

2017 to December 2021 at the Voltaire supersite at the CNRS Campus (Orléans, France) to trace the major outflow pathways and transport mechanisms for the area of the interest in the present work.

2. Methodology

2.1. Measurement site

Real-time continuous measurements of BC were made at the Super-Site Voltaire located in the campus of the National Scientific Research Centre (CNRS) in Orléans, France, as shown in Fig. 1, about 8 km south of the Orléans city center ($47^\circ 50' 16.80''\text{N}$, $1^\circ 56' 39.34''\text{E}$). The site is mostly surrounded by grass and trees with no obstructing buildings and bare soil surface around it within 50 m.

2.2. Instrumentation

An aethalometer model AE33 (Magee Scientific Inc.) with a $\text{PM}_{2.5}$ inlet was used to measure aerosol BC in real time from September 2017 to December 2021. The $\text{PM}_{2.5}$ inlet was mounted on the roof of observation station, 3.5 m above the ground surface. The AE33 collects particles continuously by flowing air stream through a filter tape. Air is pumped through an inlet at the desired flow rate of 5.0 L/min. The aerosol analysis, done at seven optical wavelengths (370, 470, 520, 590, 660, 880, 950 nm), is made by measuring the transmission of light through one portion of the filter tape containing the sample, versus the transmission through an unloaded portion of the filter tape which acts as reference. The instrument calculates the instantaneous concentration of optically-absorbing particles from the change of the attenuation of light transmitted through the particle-laden filter. Two measurements are made simultaneously from two sample spots with different rates of accumulation of the sample and the results are combined mathematically to eliminate nonlinearities and provide the compensated particle light absorption and BC mass concentration.

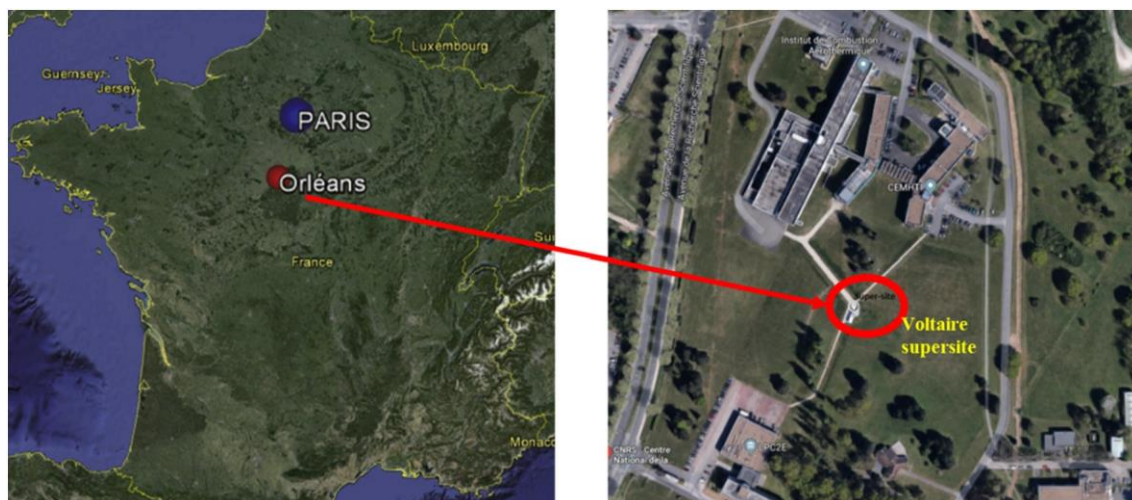


Fig. 1. Screenshot of the Voltaire sampling site at the CNRS campus (Orléans-France, $47^\circ 50' 16.80''\text{N}$, $1^\circ 56' 39.34''\text{E}$).

The AE33 calculates BC concentrations with high temporal resolution by analyzing the attenuation of light transmission over time. The BC measurement is extracted from the absorption coefficient measurement at 880 nm. The other wavelengths can be used to estimate the contributions of different combustion sources. The optical attenuation (ATN) is calculated from the measurement of the light intensity measured through the “clean” filter band (I_0) and measured through the particle-laden band (I) using the following mathematical law:

$$ATN \propto -100 \ln \frac{I}{I_0}$$

The particle attenuation coefficient (b_{atn}) is calculated by taking into account the area of the measurement (S), the flow rate (F_{in}) and the sampling time (Δt) between two ATN measurements. Thus the attenuation coefficient, b_{atn} , induced by the particles deposited, expressed in m^{-1} , is given by:

$$b_{atn} \propto S \times \Delta ATN = \delta F_{in} \times \Delta t$$

The flow rate F_{in} is corrected by a leakage factor, ξ , which represents the loss of flow in the optical chamber. It constitutes the difference between the flow measured at the input of the instrument and the actual flow rate passing through the filter:

$$F_{in} \propto F_{out} \times \delta 1 - \xi$$

F_{out} being the measured flow rate and F_{in} the actual flow through the band.

On the other hand, the attenuation coefficient b_{atn} is corrected for the amount of light scattered by the filter strip. Thus, the absorption coefficient of the particles, b_{abs} , represents the amount of light absorbed by the particles:

$$b_{abs} \propto b_{atn} - C$$

C is the diffusion coefficient of the filter strip. Hence BC concentration will be obtained from:

$$BC \propto b_{abs} \propto \sigma_{air}$$

σ_{air} is the mass absorption cross-section, within loading effect compensation,

$$BC \propto BC_{measured} = \delta 1 - k \times ATN$$

k is the compensation parameter, and the final equation:

$$BC \propto \frac{\frac{\Delta ATN}{100}}{F_{in} \times \delta 1 - \xi \propto \sigma_{air} \times C \times \delta 1 - k \times ATN \propto \Delta t}$$

BC emissions could be apportioned to the source of biomass burning (BC_{bb}) and fossil fuel (BC_{ff}) based on the Sandradewi et al. (2008) model. This model is based on the difference in absorption coefficient wavelength dependencies, with optical absorption coefficient being a sum of biomass burning and fossil fuel burning fractions. Hence BC_{bb} and BC_{ff} are calculated as:

$$BC_{bb} \propto BB \times BC$$

$$BC_{ff} \propto BC \times \delta 1 - BB$$

With BB (%) is the portion of biomass burning related to total BC, and calculated using a series of equations:

$$b_{abs} \delta 470 \text{ nm} \propto b_{abs} \delta 470 \text{ nm} \propto \delta 470 = 950 \propto - aff$$

$$b_{abs} \delta 470 \text{ nm} \propto b_{abs} \delta 470 \text{ nm} \propto \delta 470 = 950 \propto - abb$$

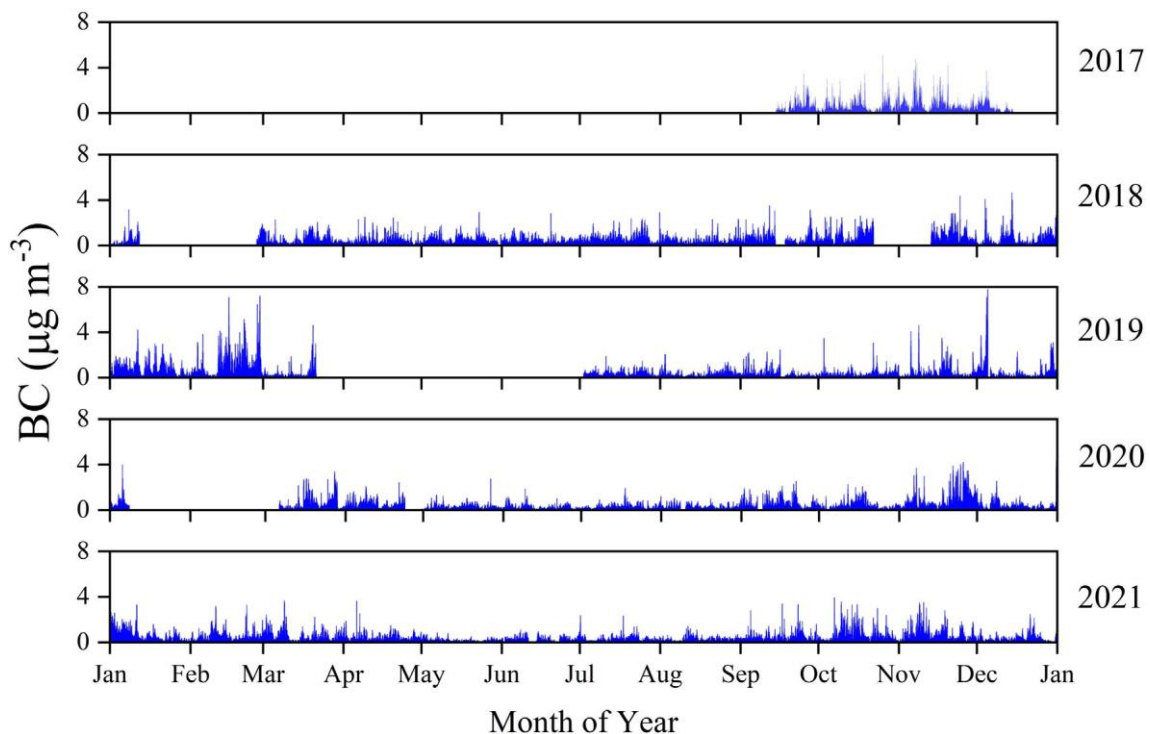


Fig. 2. BC measurements during 2017–2021 in Orléans city.

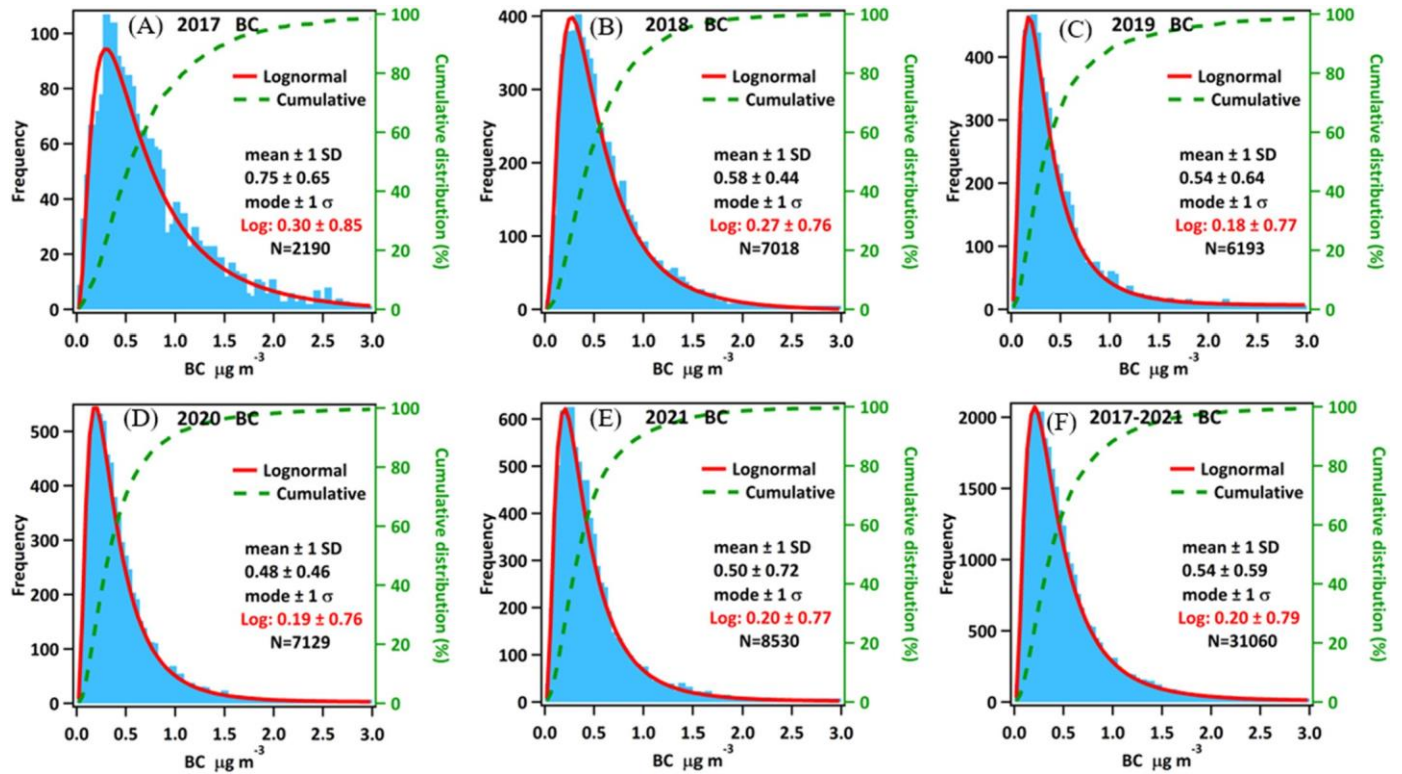


Fig. 3. Histograms of BC measurement data from 2017 to 2021.

$$b_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{b_{\text{abs}}(\lambda)_{\text{ff}}}{b_{\text{abs}}(\lambda)_{\text{bb}}} \quad b_{\text{abs}}(\lambda)_{\text{ff}} \quad b_{\text{abs}}(\lambda)_{\text{bb}}$$

$$BB\% = \frac{b_{\text{abs}}(\lambda)_{\text{ff}}}{b_{\text{abs}}(\lambda)_{\text{bb}}}$$

$$b_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{b_{\text{abs}}(\lambda)_{\text{ff}}}{b_{\text{abs}}(\lambda)_{\text{bb}}} \quad b_{\text{abs}}(\lambda)_{\text{ff}} \quad b_{\text{abs}}(\lambda)_{\text{bb}}$$

where $b_{\text{abs}}(\lambda)$ is absorption coefficient, λ is wavelength, $b_{\text{abs}}(\lambda)_{\text{ff}}$ a fossil fuel fraction and $b_{\text{abs}}(\lambda)_{\text{bb}}$ a biomass burning fraction of absorption coefficient. Ångström exponents: $\alpha_{\text{ff}} = 1$ for fossil fuel and $\alpha_{\text{bb}} = 2$ for biomass.

Table 1

BC measurement in this work and compared with literatures.

City	Study year	BC $\pm$ SD ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Reference
Barranquilla, Colombia	2018	16.1 ± 16.54	Blanco-Donado et al. (2022)
São Paulo, Brazil	2017	8.5 ± 8.4 weekday	Krecl et al. (2018)
		5.2 ± 13.9 weekday	
Macau, China	2016	4.0 ± 2.6 (morning)	Liu et al. (2019a)
		3.1 ± 1.9 (afternoon)	
Shanghai, China	2016	10.8 ± 3.5	Liu et al. (2019b)
Shanghai, China	2015	11.8 ± 9.8	Lei et al. (2017)
Brisbane, Australia	2015	4.4 ± 7.3	Williams and Knibbs (2016)
Londrina, Brazil	2015	6.35 ± 20.0 (morning)	Targino et al. (2016)
		5.10 ± 14.7 (afternoon)	
Shanghai, China	2014	7.28 ± 1.63	Li et al. (2015)
		9.43 ± 1.70	
		8.62 ± 2.57	
Bogota, Colombia	2013	25.6 ± 39.2	Franco et al. (2016)
Minneapolis, USA	2012	2.5 ± 1.4 (morning)	Hankey and Marshall (2015)
		0.7 ± 1.6 (afternoon)	
Stockholm, Sweden	2011	2.4 ± 3.6	Krecl et al. (2014)
Berkeley, USA	2011	1.76 ± 2.58 low traffic	Jarjour et al. (2013)
		2.06 ± 3.23 high traffic	
Helsinki, Finland	2011	7.8 ± 4.3	Okokon et al. (2017)
Rotterdam, Netherlands	2011	6.4 ± 3.3	
Thessaloniki, Greece	2011	10.9 ± 9.9	
Barcelona, Spain	2009	16.7	de Nazelle et al. (2012)
Orléans, France	2017	0.75 ± 0.65	This work
Orléans, France	2018	0.58 ± 0.44	This work
Orléans, France	2019	0.54 ± 0.64	This work
Orléans, France	2020	0.48 ± 0.46	This work
Orléans, France	2021	0.50 ± 0.72	This work

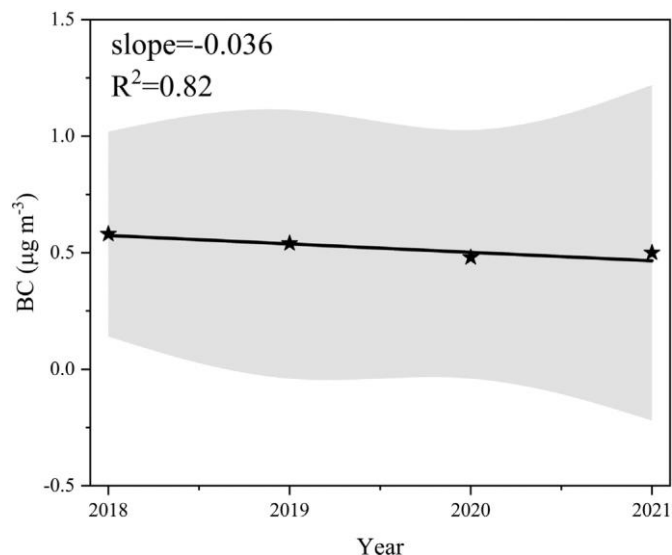


Fig. 4. Four years trend of BC at the Voltaire supersite during the period 2018-2021.

3. Results and discussion

3.1. Data overview and comparisons with other sites

The measurements of BC were made from mid-September 2017 up to the end of December 2021. Technical issues and maintenance of the

instruments led to the loss of some data for the period covering January 2018-December 2021. For this specific period, >71 % of data has been recorded (Fig. S1). Fig. 2 shows an overview of measured BC in the present work. In general, the measurement period was characterised by a fairly good air quality in the area of interest to our study, without heavy pollution days. BC was generally lower than $2 \mu\text{g m}^{-3}$ with few exceptions reaching $4 \mu\text{g m}^{-3}$. The annual mean atmospheric BC concentration was 0.75 ± 0.65 , 0.58 ± 0.44 , 0.54 ± 0.64 , 0.48 ± 0.46 and $0.50 \pm 0.72 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively, for the years 2017, 2018, 2019, 2020 and 2021 as shown in Fig. 3. The annual mean of BC concentrations measured in suburban Orléans city, were 3 to 30 times lower than reported in other larger European and non-European cities as displayed in Table 1. Note that Orléans is a medium size city, with not much industry and traffic and a population of about 120,000 inhabitants.

3.2. Nearly 5 years trend of BC in Orléans

The continuous observations over a period of nearly 5 years (mid 2017 - end 2021) in Orléans (central France) provides data to check to tendency of the atmospheric BC concentration in the region for the last five years. Since only 25 % of BC data was obtained in 2017 (Fig. S1), we only used data from 2018 to 2021 to discuss the trend observed in this work. As shown in Fig. 4, a decrease of 3.6 % per year is observed in the studied area. It has to be noted that a general decrease in the atmospheric BC has been reported in many other areas over Europe resulting mainly from the mitigation policies of air pollution in Europe since 1990s. For example, a decrease as high as $8 \pm 3 \%$ per year has been reported by Singh et al. (2018) at Marylebone road in London. Sun et al. (2020) reported a decreasing trend of BC concentration between -13.1 and -1.7% per year from 2009 to 2018 over Germany.

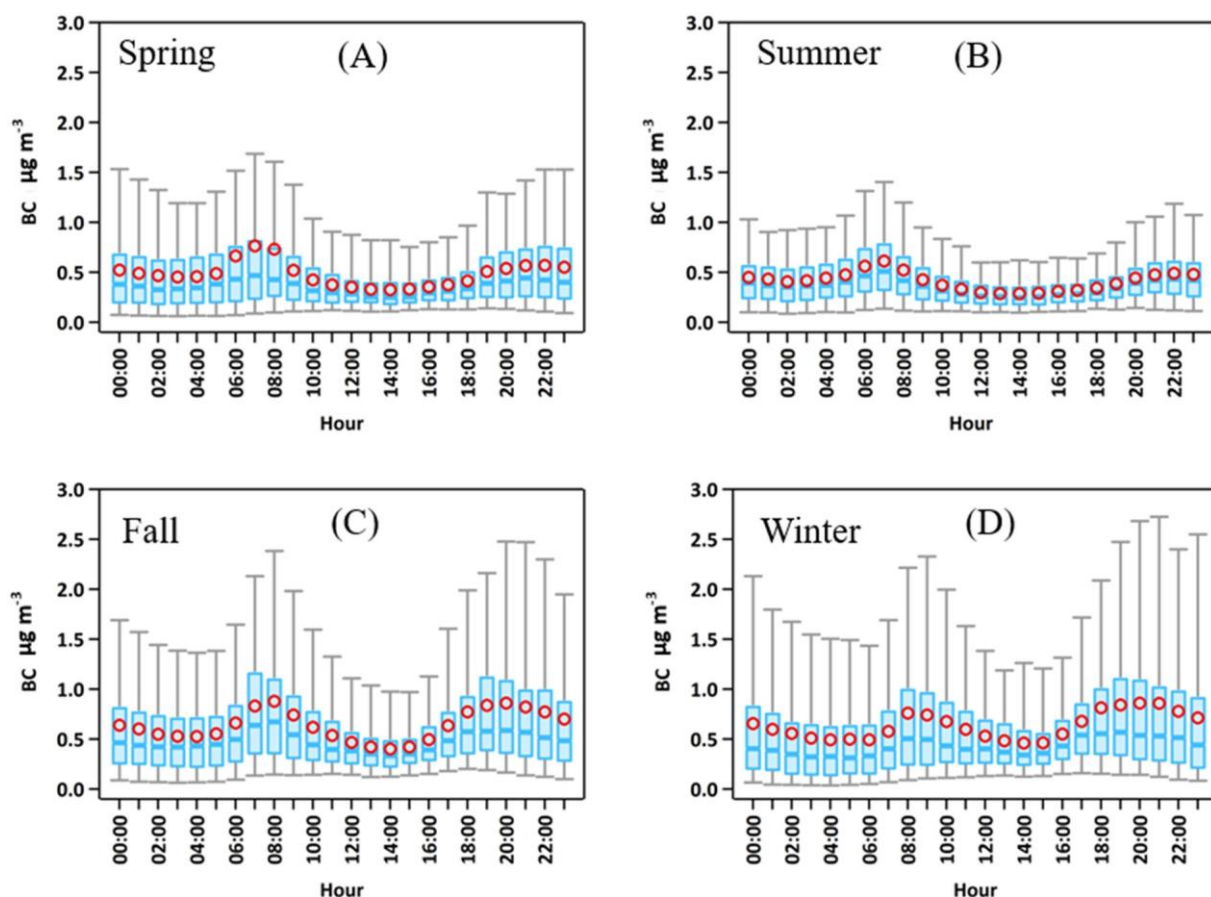


Fig. 5. Average diurnal variations of BC during different seasons for the period 2017-2021.

3.3. Seasonal variations

The diurnal profile of BC under different seasons at the site for the entire measurement period is depicted in Fig. 5. This figure shows that the highest BC concentration occurred in winter, followed by autumn, spring and summer, with seasonal mean ($\pm$ SD) values of 0.70 ± 0.18 , 0.64 ± 0.11 , 0.48 ± 0.11 and $0.38 \pm 0.04 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. Compared to spring and summer, the elevated BC concentrations in winter and autumn were likely related to the common occurrence of wood burning for household heating and relative lower boundary layer height due to cold weather, as reported by other studies (Fuller et al., 2014; Genberg et al., 2013).

Fig. 5 indicates also that the diurnal variations of BC in winter and autumn were similar, within one significant morning peak during the morning rush hours and second significant peak in the evening. In spring and summer, BC concentration also increased in the morning and peaked during the morning rushing hours. However, the morning peak shifted from 7:00 (Local time, LT) in spring, summer, and autumn to 8:00 LT in winter. Due to the increasing of boundary layer height or wind speed during the

day. The BC concentration starts to decrease after the peak time until 15:00 LT. Then, as shown in Fig. 5, BC concentration increased rapidly from 16:00 LT to the peak at 19:00 LT in autumn and winter, which increased slowly from the minimum and did not present significant peak in the evening in spring and summer. This indicates that the wood burning was most probably the important BC emission source during cold period. Another possible reason could be the boundary layer height decreased more rapidly to capture BC close to the earth surface in autumn and winter than that in spring and summer. The reduced human activities during the night hours would be the main reason for the observed lower BC concentration from the midnight until the morning rush hour in all seasons.

3.4. Weekend effects

Overall, the BC concentration had a weekly cycle with slightly lower concentrations on weekends than during weekdays (Fig. 6a, b). The daily median BC concentration ranged between $0.4\text{--}0.7 \mu\text{g m}^{-3}$ and $0.3\text{--}0.5 \mu\text{g m}^{-3}$ for weekdays and weekends, respectively. The diurnal

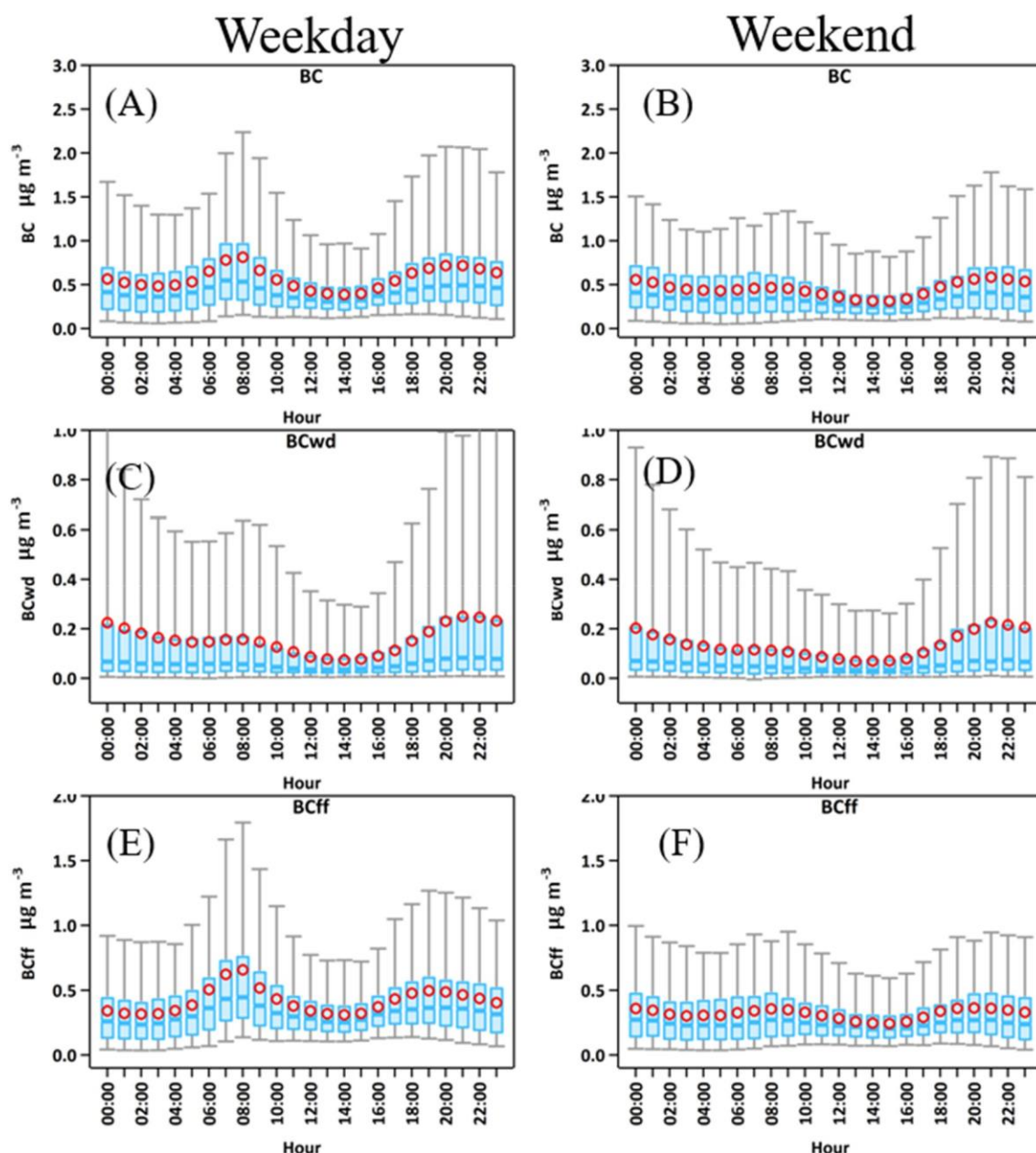


Fig. 6. Average diurnal profiles of BC, BC_{wb} and BC_{ff} during weekends and weekdays.

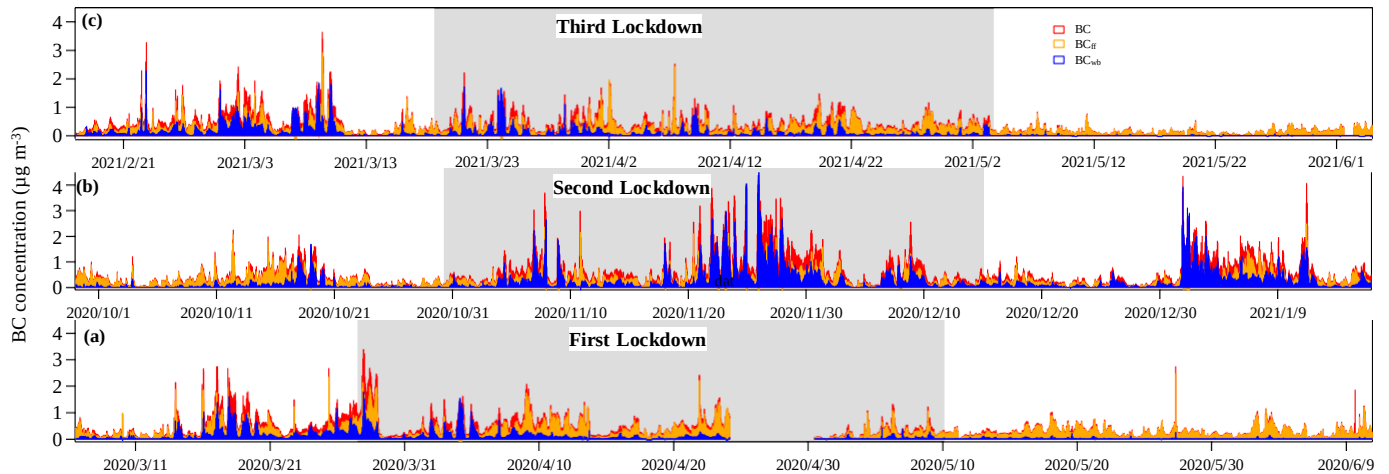


Fig. 7. Time series of BC, BC_{ff} and BC_{wb} concentration for the three lockdowns in France, (a) First Lockdown: before lockdown (6 March–26 March 2020), during lockdown (27 March–10 May 2020) and after lockdown (11 May–10 June 2020); (b) Second lockdown: before lockdown (29 September–28 October 2020), during lockdown (29 October–15 December 2020) and after lockdown (16 December 2020–16 January 2021); (c) Third lockdown: before lockdown (17 February–16 March 2021), during lockdown (17 March–3 May 2021) and after lockdown (4 May–3 June 2021).

variations of BC were different between the weekdays and weekends, as shown in Fig. 6. The weekdays presented two peaks pattern related to the morning and evening rush hours, but the weekends only showed slight increase in BC concentration from late afternoon. However, both weekdays and weekends had similar diurnal variation with the BC emission from fossil fuel which reveals that vehicle emission was the main BC source during the weekdays and less use of vehicle on weekends can significantly cut down the local BC concentration. Lower BC concentration on weekends compared to weekdays was also observed at traffic sites in other European cities like Bern and London (Reche et al., 2011) and Zurich (Zotter et al., 2017). Kutzner et al. (2018) reported negligible weekdays-weekends differences at urban background and industrial sites in Germany. As shown in Fig. 6, a non-traffic source such as domestic heating could be another important BC source in the suburban site of our study.

3.5. COVID-19 lockdown impact

A number of studies have reported changes in the observed concentration profiles of BC before, during and after the lockdown in some countries. For example, Jia et al. (2021) reported significant decline in the BC emission in eastern and northern China, respectively, 70 % and 48 %. Wei et al. (2022) observed a reduction of BC up to 0.06 mg/m^2 per day in northern India in April–May 2020 during COVID lockdown. We have compiled in Fig. 7 the time series of BC concentrations before, during and after the three French lockdowns (first: 27 March–10 May 2020, second: 29 October–15 December 2020, third: 17 March–3 May 2021) measured in Orléans. The Figure shows that BC concentration increased in the first two days from 27 to 29 March 2020 after the French government announced the first lockdown. This may be attributed to the increased traffic activities for residents to buy the necessary living supplies since high concentration of BC_{ff} was observed during this period (Fig. 7b). Then the BC concentration kept at a low level during the first lockdown and after the lockdown. The second lockdown in France was less strict than the first one with about 30 % of the population allowed to go to work. The high BC concentrations observed during the second lockdown was attributed, at least partly, to emission from household wood burning since the temperature was low during this period. Relatively high BC concentrations were also observed during Christmas Holidays period from 25 December 2020 to 15 January 2021 which also may be due to household wood burning. This could be confirmed by the elevated BC concentration from biomass burning during this period (Fig. 7b). During the third lockdown covering the period 17 March to 3 May 2021, low BC concentration was observed. The averaged BC, BC_{ff} and BC_{wb}

concentration for these three lockdowns is presented in Fig. 7. Interestingly, as shown in Fig. 8, we found that BC emission from fossil fuel were at similar levels before, during and after these three lockdown periods, and the BC concentration changes was mainly due to the BC emission from wood burning. The reason could be that the location of the sampling site in this work was not impacted by heavy traffic and industries. This observation is specific to the investigated site and the situation could be different in other areas such as Delhi (Goel et al., 2021) and Wuhan (Wang et al., 2021b). It is worth noting that in this study we just compared the observed BC concentrations but did not consider the meteorological impacts (e.g., from atmospheric dilution, boundary layer, etc.), which may add uncertainties.

3.6. Wood burning vs. fossil fuel

To further discuss the BC sources in the suburban area of this work, a monthly average of BC_{wb} and BC_{ff} concentration and their contribution to total BC was depicted in Fig. 9. The BC concentration peaked in late fall (November) and winter with maxima around $0.86 \mu\text{g m}^{-3}$. As shown in Fig. 9A, BC from the combustion of fossil fuel (BC_{ff}) showed a relatively flat seasonal cycle, roughly constant in the range 0.29 to $0.50 \mu\text{g m}^{-3}$ throughout the year 2017 to 2021. On the contrary, BC from the combustion of wood burning (BC_{wb}) showed a more pronounced seasonal dependence, with negligible contribution ($<0.05 \mu\text{g m}^{-3}$) from May to September and moderate contribution in other months (0.1 – $0.43 \mu\text{g m}^{-3}$). Consequently, BC_{ff} made relatively dominant contribution to the observed BC throughout the whole year ($>50\%$, Fig. 9B), particularly high contributions from May to September ($>88\%$, Fig. 9B). This result is in good agreement with other reports indicating that in the majority of European cities, BC typically originates from traffic (Kutzner et al., 2018).

As discussed in the literatures (Becerril-Valle et al., 2017; Kumar et al., 2020; Mousavi et al., 2018) the monthly variation of BC_{ff} concentration in the year is mainly related to the weather conditions while that of BC_{wb} concentration is not only related to the weather conditions but also human activities, such as the straw burning in autumn, forest fire in summer and wood burning from domestic heating in winter. In this work (Fig. 9), BC from the combustion of wood burning (BC_{wb}) showed a more pronounced seasonal dependence, within negligible contribution to BC from May to September. The BC_{wb} concentrations tend to be higher in the cold seasons to contribute 22–50 % to the total BC, which was likely related to the household heating, especially in the evening of winter as shown in Fig. S2.

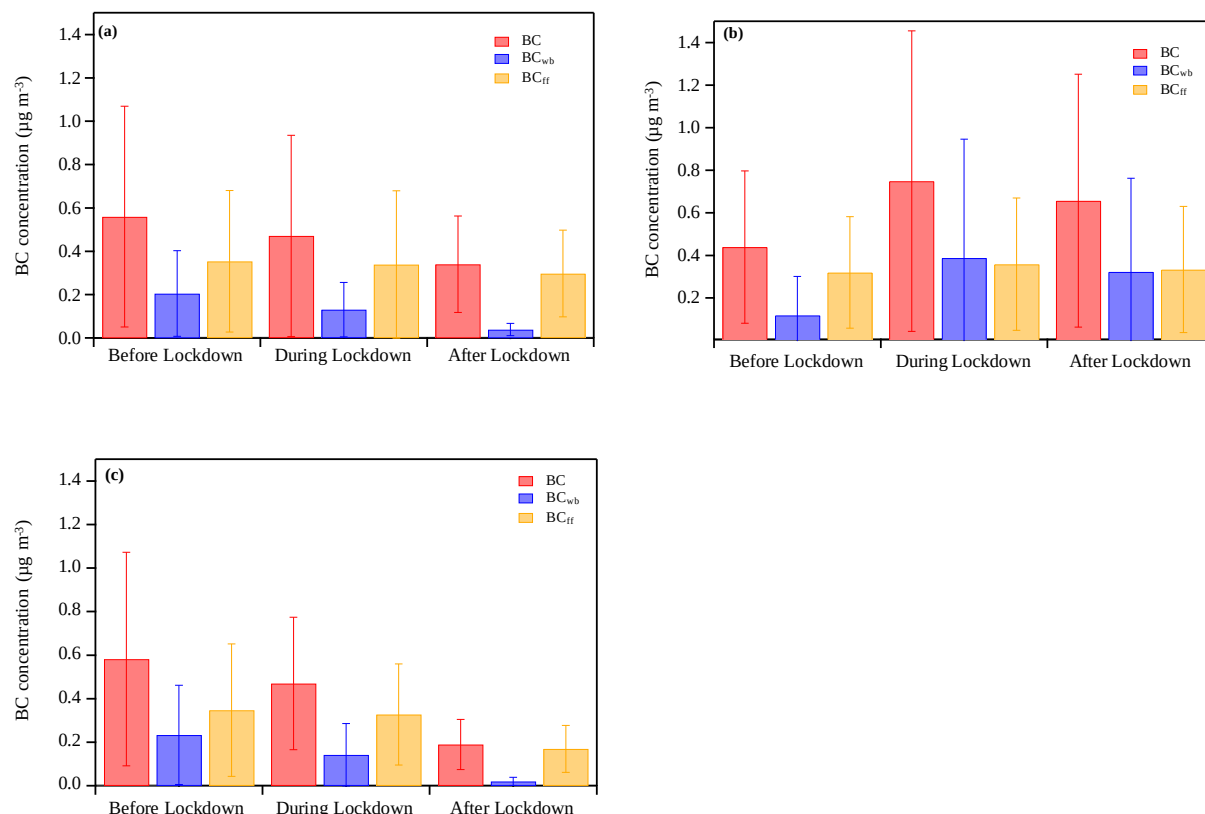


Fig. 8. Column plots of average BC, BC_{ff} and BC_{wb} for the three lockdowns in France, (a) First Lockdown: before lockdown (6 March–26 March 2020), during lockdown (27 March–10 May 2020) and after lockdown (11 May–10 June 2020); (b) Second lockdown: before lockdown (29 September–28 October 2020), during lockdown (29 October–15 December 2020) and after lockdown (16 December 2020–16 January 2021); (c) Third lockdown: before lockdown (17 February–16 March 2021), during lockdown (17 March–3 May 2021) and after lockdown (4 May–3 June 2021).

4. Conclusions and implications

To investigate the variation and the long-term trend of BC, a nearly five-year BC measurement was conducted in a suburban area in central France. The BC annual mean concentration was calculated as 0.75 ± 0.65 , $0.58 \pm$

0.44 , 0.54 ± 0.64 , 0.48 ± 0.46 and $0.50 \pm 0.72 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively, for the year of 2017, 2018, 2019, 2020 and 2021, indicating a stability to a very slight decrease trend ($-0.036 \mu\text{g m}^{-3} \text{ year}^{-1}$) from 2017 to 2021. These BC concentrations were lower than that reported in some other cities. Strong BC seasonal variations were observed, with the highest BC

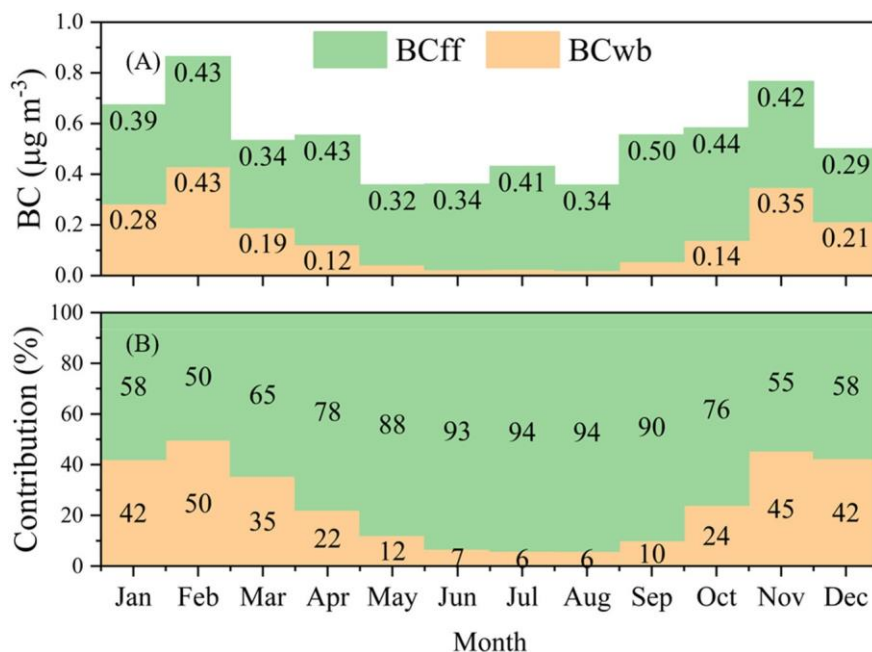


Fig. 9. Monthly averages of BC_{wb} and BC_{ff} in Orléans city.

concentrations occurred in winter, followed by autumn, spring and summer. A weekend effect was also observed in the measured area of this work, within generally slight high BC concentration during the workdays. Lower BC concentration was always observed during the weekends which was attributed to less traffic.

As for the COVID-19 measures impact, three successive lockdown periods have been followed in France, two in warm season (March to May) and one in cold season (October to December). We found that the BC concentration decreased during the lockdown in the warm season, but unexpectedly increased during the lockdown in cold season, which was mainly caused by the variation of BC emission from biomass burning.

Fossil fuel contributed >90 % of BC emission in the summer, much higher than that from wood burning. However, wood burning contributed equivalent (50 %) to fossil fuel burning to the BC emission in the cold seasons, revealing the significant impact of winter heating from wood burning on regional air quality. Moreover, the above findings indicate that local anthropogenic emissions could strongly affect the BC concentration observed at the VOLTAIRE supersite as well as air quality in this region. Hence, the national level of strategies to improve air quality is always important, but also the local strategies toward reducing local emission such as domestic wood burning and fossil fuel combustion emissions.

CRedit authorship contribution statement

El. Mehdi EL. Baramoussi: Investigation, Formal analysis, Writing - original draft. Yangang Ren: Supervision, Investigation, Formal analysis, Writing - original draft. Chaoyang Xue: Investigation, Formal analysis, Writing - review & editing. Ibrahim Ouchen: Investigation. Véronique Daële: Investigation, Writing - review & editing. Patrick Mercier: Investigation. Christophe Chalumeau: Investigation. Frédéric L.E. Fur: Investigation. Patrice Colin: Investigation. Abderrazak Yahyaoui: Investigation. Oliver Favez: Investigation, Writing - review & editing. Abdelwahid Mellouki: Supervision, Project administration, Writing - review & editing.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Declaration of competing interest

The author declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

We thank Le Ministère en Charge de L'environnement en France for the financing of measures. C.X. thanks Cheng Wu (Jinan University) for providing the IGOR code for some data analysis shown in this study (Wu et al. ACP. 2018; <https://zenodo.org/record/832396>).

Funding

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21976106) and funding of youth scientist from Research Center for Eco-Environmental Sciences - Chinese Academy of Sciences (RCEES-CAS). This study was also supported by the VOLTAIRE project (ANR-10-LABX-100-01) funded by the ANR and the PIVOTS project provided by the Region Centre – Val de Loire (ARD 2020 program and CPER 2015-2020), and the Marie Skłodowska Curie Actions Programme (No. 690958) (MARSU).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159905>.

References

- AMAP, A.M. and A., 2015. *AMAP Assessment 2015: Black Carbon and Ozone as Arctic Climate Forcers* (Technical Report). Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP).
- Anenberg, S.C., Talgo, K., Arunachalam, S., Dolwick, P., Jang, C., West, J.J., 2011. Impacts of global, regional, and sectoral black carbon emission reductions on surface air quality and human mortality. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 7253–7267. <https://doi.org/10.5194/acp-11-7253-2011>.
- Becerril-Valle, M., Coz, E., Prévôt, A.S.H., Močnik, G., Pandis, S.N., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Díaz, E., Pérez, R.M., Artíñano, B., 2017. Characterization of atmospheric black carbon and co-pollutants in urban and rural areas of Spain. *Atmos. Environ.* 169, 36–53. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.09.014>.
- Blanco-Donado, E.P., Schneider, I.L., Artaxo, P., Lozano-Osorio, J., Portz, L., Oliveira, M.L.S., 2022. Source identification and global implications of black carbon. *Geosci. Front.* 13, 101149. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2021.101149>.
- Cui, S., Xian, J., Shen, F., Zhang, L., Deng, B., Zhang, Y., Ge, X., 2021. One-year real-time measurement of black carbon in the rural area of Qingdao, northeastern China: seasonal variations, meteorological effects, and the COVID-19 case analysis. *Atmosphere* 12, 394. <https://doi.org/10.3390/atmos12030394>.
- de Nazelle, A., Fruin, S., Westerdahl, D., Martinez, D., Ripoll, A., Kubesch, N., Nieuwenhuijsen, M., 2012. A travel mode comparison of commuters' exposures to air pollutants in Barcelona. *Atmos. Environ.* 59, 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.013>.
- Ding, A.J., Huang, X., Nie, W., Sun, J.N., Kerminen, V.-M., Petäjä, T., Su, H., Cheng, Y.F., Yang, X.-Q., Wang, M.H., Chi, X.G., Wang, J.P., Virkkula, A., Guo, W.D., Yuan, J., Wang, S.Y., Zhang, R.J., Wu, Y.F., Song, Y., Zhu, T., Zilitinkevich, S., Kulmala, M., Fu, C.B., 2016. Enhanced haze pollution by black carbon in megacities in China. *Geophys. Res. Lett.* 43, 2873–2879. <https://doi.org/10.1002/2016GL067745>.
- Franco, J.F., Segura, J.F., Mura, I., 2016. Air pollution alongside bike-paths in Bogotá-Colombia. *Front. Environ. Sci.* 4. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00077>.
- Fuller, G.W., Tremper, A.H., Baker, T.D., Yttri, K.E., Butterfield, D., 2014. Contribution of wood burning to PM10 in London. *Atmos. Environ.* 87, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.12.037>.
- Garrido, A., Jiménez-Guerrero, P., Ratola, N., 2014. Levels, trends and health concerns of atmospheric PAHs in Europe. *Atmos. Environ.* 99, 474–484. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.10.011>.
- Genberg, J., Denier van der Gon, H.A.C., Simpson, D., Swietlicki, E., Areskoug, H., Beddows, D., Ceburnis, D., Fiebig, M., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Jennings, S.G., Saarikoski, S., Spindler, G., Visschedijk, A.J.H., Wiedensohler, A., Yttri, K.E., Bergström, R., 2013. Light-absorbing carbon in Europe - measurement and modelling, with a focus on residential wood combustion emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 8719–8738. <https://doi.org/10.5194/acp-13-8719-2013>.
- Goel, V., Hazarika, N., Kumar, M., Singh, V., Thamban, N.M., Tripathi, S.N., 2021. Variations in black carbon concentration and sources during COVID-19 lockdown in Delhi. *Chemosphere* 270, 129435. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129435>.
- Gong, T., Sun, Z., Zhang, X., Zhang, Y., Wang, S., Han, L., Zhao, D., Ding, D., Zheng, C., 2019. Associations of black carbon and PM2.5 with daily cardiovascular mortality in Beijing, China. *Atmos. Environ.* 214, 116876. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116876>.
- Hankey, S., Marshall, J.D., 2015. Land use regression models of on-road particulate air pollution (particle number, black carbon, PM 2.5, particle size) using mobile monitoring. *Environ. Sci. Technol.* 49, 9194–9202. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01209>.
- Jarjour, S., Jerrett, M., Westerdahl, D., de Nazelle, A., Hanning, C., Daly, L., Lipsitt, J., Balmes, J., 2013. Cyclist route choice, traffic-related air pollution, and lung function: a scripted exposure study. *Environ. Health* 12, 14. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-12-14>.
- Jia, M., Evangelidou, N., Eckhardt, S., Huang, X., Gao, J., Ding, A., Stohl, A., 2021. Black carbon emission reduction due to COVID-19 lockdown in China. *Geophys. Res. Lett.* 48. <https://doi.org/10.1029/2021GL093243>.
- Krecl, P., Johansson, C., Ström, J., Lövenheim, B., Gallet, J.-C., 2014. A feasibility study of mapping light-absorbing carbon using a taxi fleet as a mobile platform. *Tellus Ser. B Chem. Phys. Meteorol.* 66, 23533. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v66.23533>.
- Krecl, P., Targino, A.C., Landi, T.P., Ketzler, M., 2018. Determination of black carbon, PM2.5, particle number and NOx emission factors from roadside measurements and their implications for emission inventory development. *Atmos. Environ.* 186, 229–240. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.05.042>.
- Kumar, R.R., Soni, V.K., Jain, M.K., 2020. Evaluation of spatial and temporal heterogeneity of black carbon aerosol mass concentration over India using three year measurements from IMD BC observation network. *Sci. Total Environ.* 723, 138060. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138060>.
- Kutzner, R.D., von Schneidmesser, E., Kuik, F., Quedenau, J., Weatherhead, E.C., Schmale, J., 2018. Long-term monitoring of black carbon across Germany. *Atmos. Environ.* 185, 41–52. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.04.039>.
- Lei, X., Bian, J., Xiu, G., Hu, X., Gu, X., Bian, Q., 2017. The mobile monitoring of black carbon and its association with roadside data in the chinese megacity of Shanghai. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 7482–7489. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8454-2>.
- Li, J., Fu, Q., Huo, J., Wang, D., Yang, W., Bian, Q., Duan, Y., Zhang, Y., Pan, J., Lin, Y., Huang, K., Bai, Z., Wang, S.-H., Fu, J.S., Louie, P.K.K., 2015. Tethered balloon-based black carbon profiles within the lower troposphere of Shanghai in the 2013 East China smog. *Atmos. Environ.* 123, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.096>.
- Li, Y., Henze, D.K., Jack, D., Henderson, B.H., Kinney, P.L., 2016. Assessing public health burden associated with exposure to ambient black carbon in the United States. *Sci. Total Environ.* 539, 515–525. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.129>.
- Liu, B., He, M.-M., Wu, C., Li, J., Li, Y., Lau, N.T., Yu, J.Z., Lau, A.K.H., Fung, J.C.H., Hoi, K.L., Mok, K.M., Chan, C.K., Li, Y.J., 2019. Potential exposure to fine particulate matter (PM2.5) and black carbon on jogging trails in Macau. *Atmos. Environ.* 198, 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.10.024>.

- Liu, M., Peng, X., Meng, Z., Zhou, T., Long, L., She, Q., 2019. Spatial characteristics and determinants of in-traffic black carbon in Shanghai, China: combination of mobile monitoring and land use regression model. *Sci. Total Environ.* 658, 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.135>.
- Mousavi, A., Sowlat, M.H., Hasheminassab, S., Polidori, A., Sioutas, C., 2018. Spatio-temporal trends and source apportionment of fossil fuel and biomass burning black carbon (BC) in the Los Angeles Basin. *Sci. Total Environ.* 640–641, 1231–1240. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.022>.
- Okokon, E.O., Yli-Tuomi, T., Turunen, A.W., Taimisto, P., Pennanen, A., Vouitsis, I., Samaras, Z., Voogt, M., Keuken, M., Lanki, T., 2017. Particulates and noise exposure during bicycle, bus and car commuting: a study in three European cities. *Environ. Res.* 154, 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.12.012>.
- Pörtner, H.-O., Roberts, D.C., Tignor, M.M.B., Poloczanska, E.S., Minterbeck, K., Alegría, A., Craig, M., Langsdorf, S., Löschke, S., Möller, V., Okem, A., Rama, B. (Eds.), 2022. *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodríguez, S., González, Y., Fernández-Camacho, R., de la Rosa, J., Dall'Osto, M., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Harrison, R.M., Quincey, P., 2011. New considerations for PM, Black Carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 6207–6227. <https://doi.org/10.5194/acp-11-6207-2011>.
- Sand, M., Berntsen, T.K., von Salzen, K., Flanner, M.G., Langner, J., Victor, D.G., 2016. Response of Arctic temperature to changes in emissions of short-lived climate forcers. *Nat. Clim. Chang.* 6, 286–289. <https://doi.org/10.1038/nclimate2880>.
- Sandradewi, J., Prévôt, A.S.H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M.R., Lanz, V.A., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2008. Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3316–3323. <https://doi.org/10.1021/es702253m>.
- Silva, R.A., West, J.J., Zhang, Y., Anenberg, S.C., Lamarque, J.-F., Shindell, D.T., Collins, W.J., Dalsoren, S., Faluvegi, G., Folberth, G., Horowitz, L.W., Nagashima, T., Naik, V., Rumbold, S., Skeie, R., Sudo, K., Takemura, T., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Doherty, R.M., Eyring, V., Josse, B., MacKenzie, I.A., Plummer, D., Righi, M., Stevenson, D.S., Strode, S., Szopa, S., Zeng, G., 2013. Global premature mortality due to anthropogenic outdoor air pollution and the contribution of past climate change. *Environ. Res. Lett.* 8, 034005. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/3/034005>.
- Singh, V., Ravindra, K., Sahu, L., Sokhi, R., 2018. Trends of atmospheric black carbon concentration over the United Kingdom. *Atmos. Environ.* 178, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.01.030>.
- Sun, J., Birmili, W., Hermann, M., Tuch, T., Weinhold, K., Merkel, M., Rasch, F., Müller, T., Schladitz, A., Bastian, S., Löschau, G., Cyrys, J., Gu, J., Flentje, H., Briel, B., Asbach, C., Kaminski, H., Ries, L., Sohmer, R., Gerwig, H., Wirtz, K., Meinhardt, F., Schwerin, A., Bath, O., Ma, N., Wiedensohler, A., 2020. Decreasing trends of particle number and black carbon mass concentrations at 16 observational sites in Germany from 2009 to 2018. *Atmos. Chem. Phys.* 20, 7049–7068. <https://doi.org/10.5194/acp-20-7049-2020>.
- Targino, A.C., Gibson, M.D., Krecl, P., Rodrigues, M.V.C., dos Santos, M.M., de Paula Corrêa, M., 2016. Hotspots of black carbon and PM_{2.5} in an urban area and relationships to traffic characteristics. *Environ. Pollut.* 218, 475–486. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.027>.
- Wang, Y., Li, X., Shi, Z., Huang, L., Li, J., Zhang, H., Ying, Q., Wang, M., Ding, D., Zhang, X., Hu, J., 2021. Premature mortality associated with exposure to outdoor black carbon and its source contributions in China. *Resour. Conserv. Recycl.* 170, 105620. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105620>.
- Wang, Z., Ehn, M., Rissanen, M.P., Garmash, O., Quéléver, L., Xing, L., Monge-Palacios, M., Rantala, P., Donahue, N.M., Berndt, T., Sarathy, S.M., 2021. Efficient alkane oxidation under combustion engine and atmospheric conditions. *Commun. Chem.* 4, 18. <https://doi.org/10.1038/s42004-020-00445-3>.
- Wei, L., Lu, Z., Wang, Y., Liu, X., Wang, W., Wu, C., Zhao, X., Rahimi, S., Xia, W., Jiang, Y., 2022. Black carbon-climate interactions regulate dust burdens over India revealed during COVID-19. *Nat. Commun.* 13, 1839. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29468-1>.
- WHO, 2012. *Sixty-fifth World Health Assembly, Resolutions and Decisions*. World Health Organ. WHO.
- Williams, R.D., Knibbs, L.D., 2016. Daily personal exposure to black carbon: a pilot study. *Atmos. Environ.* 132, 296–299. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.023>.
- WMO, 2016. *The Global Climate in 2011–2015*, World Meteorological Organization. World Meteorological Organization, Geneva.
- Zhang, F., Wang, Yuan, Peng, J., Chen, L., Sun, Y., Duan, L., Ge, X., Li, Y., Zhao, J., Liu, C., Zhang, X., Zhang, G., Pan, Y., Wang, Yuesi, Zhang, A.L., Ji, Y., Wang, G., Hu, M., Molina, M.J., Zhang, R., 2020. An unexpected catalyst dominates formation and radiative forcing of regional haze. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 117, 3960–3966. <https://doi.org/10.1073/pnas.1919343117>.
- Zotter, P., Herich, H., Gysel, M., El-Haddad, I., Zhang, Y., Močnik, G., Hüglin, C., Baltensperger, U., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., 2017. Evaluation of the absorption Ångström exponents for traffic and wood burning in the aethalometer-based source apportionment using radiocarbon measurements of ambient aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 4229–4249. <https://doi.org/10.5194/acp-17-4229-2017>.



Application of TXRF in monitoring trace metals in particulate matter and cloud water

Khanneh Wadinga Fomba¹, Nabil Deabji^{1,2}, Sayf El Islam Barcha², Ibrahim Ouchen², El Mehdi Elbaramoussi², Rajaa Cherkaoui El Moursli², Mimoun Harnafi³, Souad El Hajjaji², Abdelwahid Mellouki⁴, and Hartmut Herrmann¹

¹Leibniz Institute for Tropospheric Research (TROPOS), Atmospheric Chemistry Department (ACD), Permoserstraße 15, 04318, Leipzig, Germany

²Faculty of Science, Mohammed V University in Rabat, 4 Avenue Ibn Battouta, B.P 1040, 10100 Rabat, Morocco

³Scientific Institute, Mohammed V University in Rabat, Av. Ibn Battouta, B.P 703, 10106 Rabat, Morocco

⁴Institut de Combustion Aérothermique Réactivité et Environnement, OSUC-CNRS, 1C Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans CEDEX 2, France

Correspondence: Hartmut Herrmann (herrmann@tropos.de)

Received: 9 November 2019 – Discussion started: 10 March 2020

Revised: 22 June 2020 – Accepted: 26 June 2020 – Published: 9 September 2020

Abstract. Trace metals in ambient particulate matter and cloud are considered key elements of atmospheric processes as they affect air quality, environmental ecosystems, and cloud formation. However, they are often available at trace concentrations in these media such that their analysis requires high-precision and sensitive techniques. In this study, different analytical methods were applied to quantify trace metals in particulate matter (PM) samples collected on quartz and polycarbonate filters as well as cloud water, using the Total reflection X-Ray Fluorescence (TXRF) technique. These methods considered the measurement of filter samples directly without and with chemical pretreatment. Direct measurements involved the analysis of PM samples collected on polycarbonate filters and cloud water samples after they are brought onto TXRF carrier substrates. The chemical treatment method involved the assessment of different acid digestion procedures on PM sampled on quartz filters. The solutions applied were reverse aqua regia, nitric acid, and a combination of nitric acid and hydrogen peroxide. The effect of cold-plasma treatment of samples on polycarbonate filters before TXRF measurements was also investigated.

Digestion with the reverse aqua regia solution provided lower blanks and higher recovery in comparison to other tested procedures. The detection limits of the elements ranged from 0.3 to 44 ng cm⁻². Ca, K, Zn, and Fe showed the highest detection limits of 44, 35, 6, and 1 ng cm⁻², while As and Se had the lowest of 0.3 and 0.8 ng cm⁻², respectively.

The method showed higher recovery for most trace metals when applied to commercially available reference materials and field samples. TXRF measurements showed good agreement with results obtained from ion chromatography measurements for elements such as Ca and K. Cold-plasma treatment did not significantly lead to an increase in the detected concentration, and the results were element specific. Baking of the quartz filters prior to sampling showed a reduction of more than 20 % of the filter blanks for elements such as V, Sr, Mn, Zn, and Sb.

The methods were applied successfully on ambient particulate matter and cloud water samples collected from the Atlas Mohammed V station in Morocco and the Cape Verde Atmospheric Observatory. The obtained concentrations were within the range reported using different techniques from similar remote and background regions elsewhere, especially for elements of anthropogenic origins such as V, Pb, and Zn with concentrations of up to 10, 19, and 28 ng m⁻³, respectively. Enrichment factor analysis indicated that crustal matter dominated the abundance of most of the elements, while anthropogenic activities also contributed to the abundance of elements such as Sb, Se, and Pb. The results confirm that TXRF is a useful complementary sensitive technique for trace metal analysis of particulate matter in the microgram range as well as in cloud water droplets.

1 Introduction

Aerosols play an important role in atmospheric processes as they control the atmospheric composition. Aerosol particles (particulate matter) provide surfaces for the adsorption of gases and atmospheric species, thereby, serving as a catalyst for heterogeneous chemical reactions. Particulate matter is the main source of condensation nuclei on which cloud droplets are formed. Clouds affect the climate and weather and are the source of precipitation and, hence, water in arid ecosystems. However, these impacts are closely related to their chemical compositions, amongst which is their elemental composition. Trace metals in aerosols and cloud water play an important role in defining aerosol and cloud physico-chemical properties as they control key reactions within these media. Aerosol trace metals control atmospheric oxidation capacity and serve as catalysts for chemical reactions that influence radical budgets and atmospheric chemical reaction rates (Losno, 1999; Herrmann et al., 2015). They provide important hints to the sources of particulate matter emission and their fate. Studies have shown that aerosol emission sources have specific profiles with certain characteristic trace metals, making elemental analysis an important tool for particulate matter source apportionment studies (VanCuren et al., 2012; Zhang et al., 2014; Miller et al., 2019), and in the quantification of PM source contributions (Harrison et al., 2012; van Pinxteren et al., 2016; Pacyna et al., 2007). Moreover, elemental analysis of cloud water provides information on cloud condensation nuclei types (Bianco et al., 2017; Ma et al., 2004), possible in-cloud heterogeneous reactions (Pasananti et al., 2016; Ervens, 2015), such as the oxidation of S(IV) to sulfate (Harris et al., 2013), or trace metal influence on the HO_x budget due to the Fenton reaction (Deguillaume et al., 2005). However, an assessment of their levels in mountain regions in the Saharan region where a combination of different natural and anthropogenic sources may control their abundance is lacking.

Evaluating the trace metal composition and the metals' effects in these media require sensitive techniques that can quantify the typically low concentration levels of metals in these media, over a wide range of particle sizes. Studies have shown that although ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry), ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy), and AAS (atomic absorption spectroscopy) are sensitive techniques, most often a larger amount of sample substance is necessary for adequate sample preparation and handling (Bennun and Sanhueza, 2010). This makes the application of alternative techniques such as total reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) attractive in the analysis of particulate matter with very little mass, (typically in the microgram range) in comparison to the other techniques (Bulska and Ruszczyńska, 2017). TXRF is a highly sensitive surface technique, which is a variation in the energy-dispersive X-ray fluorescence (XRF) (Kchih et al., 2015), designed such that the X-ray beam is incident at a

glancing angle on a polished substrate to enable a total internal reflection of the incident beam at its surface. This setup improves on the spectral background, increases the excitation frequency of the elements, and enhances the element sensitivity compared to conventional XRF methods (Bertin, 1975; Klockenkämper and von Bohlen, 2014a). However, to obtain the advantages offered by TXRF, only a very thin film of the analyte is required on a polished surface of which quartz and sapphire substrates are often used. TXRF is applicable to soil, biological, water, and sediment samples (Towett et al., 2013; Bilo et al., 2014; Stosnach, 2005). Due to its enhanced sensitivity, TXRF can easily be applied to cloud samples, as these matrices provide optimum conditions for the realization of a thin film on the carrier surface. As with other established methods for cloud water analysis such as ICP-MS, ICP-OES, and AAS (Xu et al., 2018) and also ion chromatographic techniques for cations and transition metal ions (Fomba et al., 2015), sample preparation steps are few and fast.

As particulate matter is typically sampled on filter material, the application of this technique on aerosol samples requires different sampling and sample preparation methods to obtain the requisite geometry of the sample on the polished substrates to make use of the expected enhanced sensitivity. Recently, Prost et al. (2017) showed that by direct sampling of aerosol particles on polished quartz substrates greased with a jelly organic paste and subsequent cold-plasma oxidation of the paste, it is possible to perform TXRF analysis directly on such substrates and obtained measurable concentrations in the picogram per cubic meter (pg m⁻³) range. However, the limitation of this method lies in the difficulty in controlling the thickness of the particles on the film especially in highly polluted regions where PM loading is high, which could lead to multiple layers of particulate matter on the carrier. Studies have also shown the applicability of TXRF on particulate matter sampled on polycarbonate filters (Wagner and Mages, 2010; Bilo et al., 2018; Motellier et al., 2011), which for some cases were subsequently combusted via cold-plasma ashing and not combusted in others, before measurement. Despite the advantage of the cold-plasma ashing step in reducing the thickness of the sample layer and attenuation of the signal, the risk of contamination and variable recovery have been reported (Woelfl et al., 2003), making its applicability for aerosol samples unclear. Different sample preparation methods have been evaluated on PTFE membranes and polycarbonate filters, which are commonly used for aerosol sampling (De La Calle et al., 2013). However, the applicability of TXRF on aerosol particles collected on quartz fibers is not well investigated (Okuda et al., 2013). This is mainly because of the high metal blank concentrations often obtain in this material making it less attractive to other materials such as Teflon or polycarbonate (Upadhyay et al., 2009; Buck and Paytan, 2012). Besides, the thickness of the quartz filters increases the attenuation of the X-ray signals when measured directly (Bertin, 1975), requiring thinner filters than those

currently commercially available. However, in comparison to other standard techniques such as ICP-MS and ICP-AES, digestion methods of quartz filters suitable for TXRF analysis are not known, especially as particles must not be fully digested in acids to obtain the required sensitivity. As many air quality monitoring networks sample aerosol particles on quartz filters due to the feasibility of using the same filter sample for many analyses including elemental and organic carbon and ionic contents of the particulate matter, the development and applicability of analytical methods with quartz filters need further examination. This reduces energy consumption through the deployment of fewer monitoring devices, as well as the cost of acquisition of many collectors, which is a challenge for monitoring networks in developing countries.

In the present study, different digestion procedures have been examined on different batches of quartz fiber filters to assess the most preferred protocol that offers less matrix effect for quantification of trace metals using TXRF. In addition, the role of the baking of filters on their blank concentration has been evaluated. Furthermore, the use of plasma ashing of polycarbonate filters has been reassessed to evaluate if this procedure could be redundant for samples with high particulate matter loading. The methods were applied to aerosol samples collected at the Atlas Mohammed V (AM5) observatory and the Cape Verde Atmospheric Observatory (CVAO) during intensive field studies lasting 2 to 3 weeks. The technique was also applied to quantify elemental concentrations in cloud water samples from the AM5 site. The results provide the first assessment of trace metal levels at the high remote Atlas mountain regions in northern Africa and activities that contribute to their abundance in the region.

2 Material and methods

2.1 Instrument

Trace metals were quantified using a benchtop S2 PICOFOX TXRF spectrometer (Bruker AXS Microanalysis GmbH, Germany). The instrument is equipped with a Mo anode metal–ceramic X-Ray tube having a multilayer monochromator and an XFlash[®] Si drift detector, which has an area of 30 mm² with energy resolution < 160 eV for the Mn- K_{α} line. The Mo K_{α} excitation was 17.5 keV, and the instrument was operated at 750 μ A and 50 kV. The typical measurement time was 500 s, and the treatment of the X-ray spectra, analysis of elemental concentration, and deconvolution of spectra fluorescence peaks were performed using the SPECTRA 6.2 software.

2.2 Reagents and materials

Internal standards consisting of gallium (Ga) inductively coupled plasma (ICP) standard solution with the concentration of 1000 mg L⁻¹ (Merck, Germany) and yttrium (Y)

ICP standard solution with the concentration of 1000 mg L⁻¹ (Roth, Germany) mixed in the ratio 1:1 was used. High-purity water deionized with Milli-Q water purification system (Millipore) was used for the dilution of standards. Hydrogen peroxide 30 % (Th.Geyer, Germany) solution was used for filter digestion procedures. Quartz glass discs with a 30 mm diameter and a thickness of 3 mm $\pm$ 0.1 mm were applied as TXRF sample carriers. They were cleaned using different cleaning solutions in three subsequent steps, involving boiling in 10 % conc. HCl (supra-quality, ROTIPURAN, Roth Germany) and 15 % conc. HNO₃ (supra-quality, ROTIPURAN, Roth Germany) and in a detergent solution (RBS 50, 4 % concentrated). Between each solution, the carriers were rinsed with ultrapure water and treated in an ultrasonic bath for 30 min. After cleaning, they were dried in an oven for about 3 h. Sample carriers were, thereafter, silicized by 5 μ L of a silicon solution in isopropanol (Merck, Germany) to avoid the spreading of the samples on the surface of the carriers.

2.3 Reference material

To compare the measured values with those observed with other techniques, calibrate the instrument, and validate sample preparation methods, various commercial standard reference materials were used. The NIST 2783 Standard Reference Material (SRM) air particulate matter sample and a multielement standard solution (lot N15521), with a concentration of 100 mg L⁻¹ for 28 elements (23 detectable with the PICOFOX, excluding lighter elements such as Li, B, Be, Na, and Mg) were purchased from Sigma Aldrich, Germany, and C.P.A. Ltd, Bulgaria (CPA), respectively. The NIST 2783 is an air particulate matter sample that simulates particles with an aerodynamic equivalent diameter of 2.5 μ m (PM_{2.5}) deposited on polycarbonate filter membranes.

2.4 Particulate matter and cloud water sample collection

Particulate matter and cloud water samples were collected at the AM5 observatory in Michlifen, Morocco, and the CVAO in São Vicente, Cabo Verde.

The AM5 site is located in the middle of the Atlas Mountains, 2000 m a.s.l., in a predominantly hilly site (33°24'22.2'' N 5°06'12.0'' W) that experiences frequent changes in the wind direction. It lies in a remote region about 20 km away from the nearest urban cities. The aerosol particles were collected using a high-volume sampler (DIGITEL, DHA-80, Switzerland) with a flow rate of 500 L min⁻¹, equipped with a PM₁₀ inlet. The collector was mounted on the roof of a container with an inlet height of about 5 m above the ground. The aerosol particles were collected on quartz fiber filters (Munktell, MK 360) in a 12 h day–night sampling routine. The sampling routine was set to identify differences between the transport of day and night emissions

to this remote site. Sampling was done for 3 weeks between August and September 2017. Cloud water was sampled using a Caltech Active Strand Cloud water Collector (CASCC2) (Demoz et al., 1996) on the roof of the container. This was done whenever the mountain was covered with clouds. The sampling time varied depending on the duration of the cloud coverage, and one sample was collected per cloud event. The cloud water volume ranged between 30 and 150 mL, and the samples were frozen immediately after sampling. Although freezing may induce the formation of insoluble carbonates, e.g., CaCO_3 , in the sample as indicated by Cherif et al. (1998), the freezing helps prevent microbial decomposition of organics and subsequent chemical reactions in the samples. For the collection of the cloud water blanks, the CASCC2 strands were cleaned with deionized water and ethanol, and deionized water was thereafter sprayed onto the cleaned strands, and the resulting droplets were collected and used as blanks.

The CVAO is located 30 m offshore the east coastline of the Sao Vicente island of Cabo Verde. It experiences predominantly northeast winds, providing an ideal location for monitoring long-range transport of particulate matter from Africa and Europe. At the CVAO, a five-stage Berner impactor with a sampling rate of 75 L min^{-1} also equipped with a PM_{10} inlet was deployed for the collection of the aerosol particles. With the impactor system, the air is pumped through nozzles of defined diameter, and particulate matter is deposited onto the impaction surface due to their inertia. The deployed Berner impactor has five stages with decreasing nozzle diameter stacked on top of each other enabling the collection of particles of different sizes on the impaction plates. The cut-off of the various stages (St.) was 50–140 nm, 140–420 nm, 420–1200 nm, 1200–3500 nm, and 3.5–10 μm , corresponding to St. 1 to St. 5, respectively. The collector was mounted at the top of a 30 m tall tower, and particles were collected on polycarbonate membranes placed beneath the nozzles of the respective impaction plates in a 24 h sampling routine for 2 weeks in January 2017. During the sampling, blank filters were collected by exposing the sampler to the ambient with no air sucked through the filters. This field blank sample collection procedure was done for both the Berner impactor and the DIGITEL sample collection.

2.5 Sample preparation

2.5.1 Bulk aerosol samples

The quartz fiber filters from the DIGITEL were weighed before and after sampling to determine the aerosol particulate mass collected on the filters. After weighing the filters, three spots of 8 mm in diameter (ca. 0.5 cm^2 each) were punched out of the filters using a ceramic puncher. The punched-out filters were further cut into small pieces using ceramic scissors and placed into a 10 mL acid-cleaned Teflon bomb. A total of 1.5 mL of concentrated acids of HCl and HNO_3 in the

ratio 1 : 3 was added into the digestion bomb which was then treated in a microwave for 2 h. The digestion was done with a high-pressure digestion device with 10 mL bombs (MARS 6, CEM GmbH, Kamp-Lintfort, Germany). The main objective of digestion was to wash the particles off of the surface of the filters and have them in a homogenous solution that is representative of the sample and can be easily quantified. This is because typical filters are too thick to be directly analyzed by TXRF. After cooling, the solution was stirred and aliquots (50 μL) of the digested solution taken and pipetted onto polished TXRF quartz carrier (3 cm diameter and 3 mm thickness). The aliquots were pipetted in a series of 25 μL each on a siliconized quartz glass sample carrier to ensure confinement of the samples within a diameter of 1 cm for an effective excitation of the sample. Ga_4Y was added to the solution, providing internal standards for the quantification of the elements. The solution was allowed to evaporate on a heating plate for 10 min at 80°C . For these measurements, quartz TXRF sample carriers were used, and their surfaces siliconized as previously described. Blank samples were also analyzed with a similar procedure, and the field samples were subsequently blank corrected.

The elemental concentrations of blank filters from different batches (MK 360 lot #, 3194, 3169, 3236, 910952, 2749219) were investigated using different digestion procedure. Three digestion procedures were tested including nitric acid, reverse aqua regia ($3\text{HNO}_3 : 1\text{HCl}$), and $3\text{HNO}_3 : 1\text{H}_2\text{O}_2$ solution. They were applied to field samples to evaluate the method with a higher recovery. In addition, the effect of pre-firing of the filters on their blank values was performed.

2.5.2 Size-resolved samples

In a clean bench, a defined area (ca. 0.5 cm^2) of the polycarbonate filters collected with the five-stage cascade impactor was cut out. The cut-out filter area contained six, three, two, one, and one, impaction spots corresponding to filters of St. 1 to St. 5, respectively. The cutoff filter pieces were placed on polished quartz carrier substrates and spiked with 5 μL of concentrated nitric acid, to enable a planar film on the carrier surface. In addition, Ga_4Y was added as an internal standard onto the sample. However, quantification was done with Ga, while Y was used as a reference. The solution was allowed to evaporate on a heating plate for 10 min at 80°C , and after cooling, the sample was measured. A similar procedure was performed for field blank filters. To investigate the effect of cold-plasma treatment on the signal recovery, the prepared samples were measured before and after cold-plasma treatment. The samples were treated in a cold-plasma asher (Technics Plasma GmbH, Kirchheim, Germany) operated at an oxygen pressure of 1 mbar using high-purity oxygen (99.99 %), at a microwave power of up to 300 W for 4 h.

2.5.3 Cloud water samples

Cloud water samples were defrosted and 25 μL of the sample pipetted twice onto polished siliconized quartz carriers. The samples were further spiked with the Ga–Y internal standard solution and allowed to evaporate on a hotplate as explained above for the other samples. The dry carrier was, thereafter, transferred to the instrument for measurements. The same procedure was carried out for field blanks.

2.5.4 Standards

Similar methods to those used on field samples were applied to the standard reference material. The NIST SRM 8785 sample was prepared by microwave digestion with a similar procedure as the bulk aerosol samples. The NIST 2783 SRM was prepared using the direct measurement procedure by punching out a 0.5 cm^2 area of the filter and placing it on a quartz carrier, followed by subsequent spiking with an internal standard and 5 μL of concentrated nitric acid similar to the procedure used for the size-resolved samples. The multielement standards were directly pipetted onto the carriers and allowed to evaporate as was done with the cloud water samples. The recoveries of the elements from the sample preparation methods were evaluated by comparing the obtained values with the reference certified values.

2.6 Measurements

All samples were measured thrice using a measurement time of 500 s; after which, it was rotated at an angle of 90° and remeasured. The measurements at the different angles were to ensure that in the cases where the sample diameter is bigger than the recommended 10 mm, the rotation will enable the sample out of the center to be measured and as such improve the probability of analyzing the entire sample effectively. The maximum values of the measurements were then used for subsequent analysis. Typically, for samples whose diameter is < 10 mm, there is a high reproducibility of the measurements and a coefficient of variability of less than 5 % within a 95 % confidence interval. However, for samples with larger areas on the carriers the variation can attain 20 %. Typically about 18 elements or more were analyzed based on their abundance in the PM and cloud water field samples. Si was not considered in these measurements due to the utilization of quartz filters and sample carriers. The lower limit of detection for the given media was estimated from the reference samples according to Klockenkämper (Klockenkämper and von Bohlen, 2014b), $\text{LLD} = 3C_{\text{X}} \sqrt{2N_{\text{back}}/N_{\text{net}}}$, where C_{X} is the concentration of element in the blank sample; N_{net} and N_{back} are the net and background count rate of the fluorescent X-ray signal, respectively. The method detection limit (MDL) for the given matrices was estimated as $3\sigma_{\text{blank}}$, where σ_{blank} is the standard deviation of the element concentration in the blank filter.

3 Results and discussions

3.1 Reference material

The reference materials NIST (SRM) were measured using the S2 PICOFOX, and the values obtained were compared with the certified values provided by NIST. Figure 1 shows the plot of the determined trace metal concentrations in the standards and the certified values. The determined concentrations showed good agreement with the certified values within an 8 % error margin, indicating that measurements with the direct filter sample preparation method without microwave digestion is a reliable method for analyzing atmospheric particulate matter collected on thin polycarbonate filter membranes.

Similar results were obtained with the CPA multielement standard solution, revealing good agreement between the measured and the certified values. The standard was prepared by direct pipetting of the solution on the quartz carrier surface. For elements such as Al, As, Ti, Cr, Cu, Mn, and Sb the certified concentrations were slightly higher than the measured values, while for elements such as Ba, Ca, Co, K, Ni, Pb, Sr, and Zn the measured values were slightly higher than the certified values. As observed in Fig. 2, despite the variation obtained between the individual runs of the measurements, the measured mean values were often within 1 % of the certified values. This result further confirms the strength of TXRF in quantifying trace elements in thin membranes and liquid samples, without further sample preparation also reported for other matrices (von Bohlen and Fernández-Ruiz, 2020).

Quartz filter was used as reference material for the microwave digestion method as described above. In principle, for analysis with TXRF, complete digestion of the filters is not essential. However, the resulting particles have to be fine and less than 10 μm to avoid adsorption effects and ensure reliable measurements. Hence, for particulate matter collected on thick filter substrates, dissolution of the particles is necessary prior to TXRF measurements. In the absence of certified metal concentrations on quartz fiber filters, an 8 mm diameter area of a blank filter was punched out and spiked with 100 μL of the CPA multielement standard. After allowing them to dry for 30 min at 70°C on a hotplate, they were transferred into PTFE digestion bombs and treated with reverse aqua regia solution in a microwave. The recoveries of the high-pressure digestion treatment are presented in Table 1. The recoveries ranged from 72 % to 118 % except for Al, where the recovery was 55 %. The high recoveries were obtained for Ba, Pb, Mo, and Ca, while the lower recoveries were observed for As, Ti, Sb, Ag, and Se. This is most likely because signals of these elements overlapped with other elements of the standard solution, leading to high uncertainties in their quantification. This was the case with Mo and S, Ca and Sb, Ti and Ba, and Pb and As. The low recovery of Al from the filter indicates that the digestion process could not

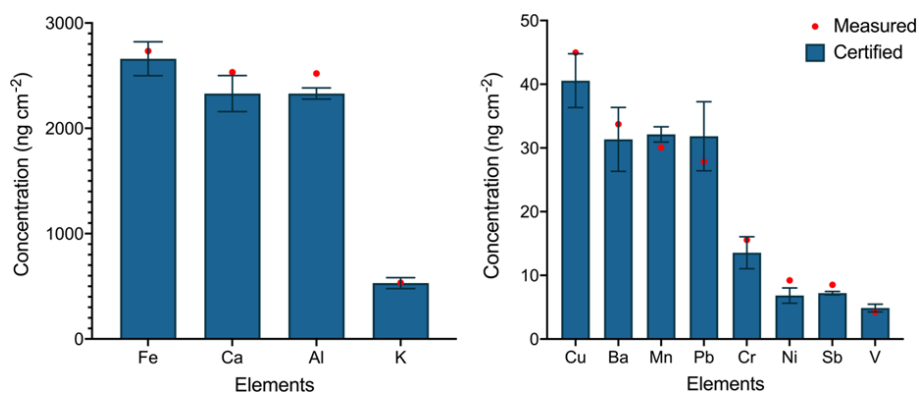


Figure 1. Plot of measured metal concentrations of NIST SRM 2783 sample using direct sample preparation method without microwave digestion.

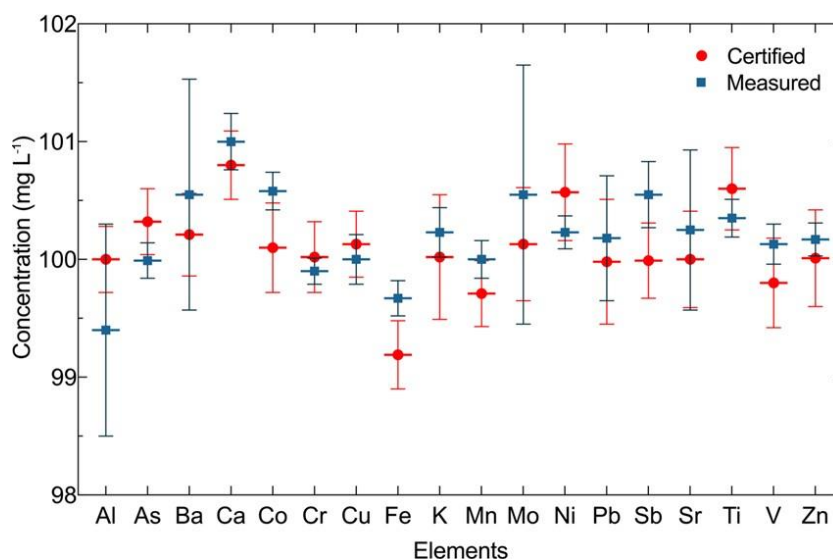


Figure 2. Good agreement observed between measured and certified values of metals in the multielement standard solution.

completely extract the Al from the quartz filter. For the field samples, the values of Al were not adjusted with the percentage of the recovery, as the sample composition and adhesion of the particles on the filters are different, which could lead to an overestimation of the values. Contrary to other studies whereby Mo could not be determined with a Mo-anode TXRF instrument (Stosnach, 2005), the result from this CPA standard illustrates that using the L lines, Mo can be quantified within a given uncertainty with the S2 PICOFOX instrument. The recoveries of the other elements were above 90 %. This indicates that the dissolution method can provide reliable results, especially if all the particles are effectively dissolved or miscible in the solvent.

To compare the direct analysis method and the microwave digestion method, the SRM 2783 was prepared using both methods and measured using the S2 PICOFOX. As shown in Fig. 3, good agreement in the determined elements was observed between the samples prepared by both methods.

For elements such as Ca, Fe, and Al, the microwave digestion method revealed a higher recovery in comparison to the direct analytical method without digestion with a difference of about 8 %. The differences between the two methods were much lower for the other elements ranging from 2 % to 5 %. Comparatively, the microwave digestion method, in general, revealed a higher recovery than the direct measurement method for particles on polycarbonate membranes with difference varying between 2 % and 8 % depending on the element. It is worth noting that the SRM 2783 is an urban particulate matter reference containing a different mineralogical property compared to soil samples or sediments. Hence, the observed difference in some elements may vary when other particulate matter types are measured, and this should be taken note of when comparing the results of this study with other studies.

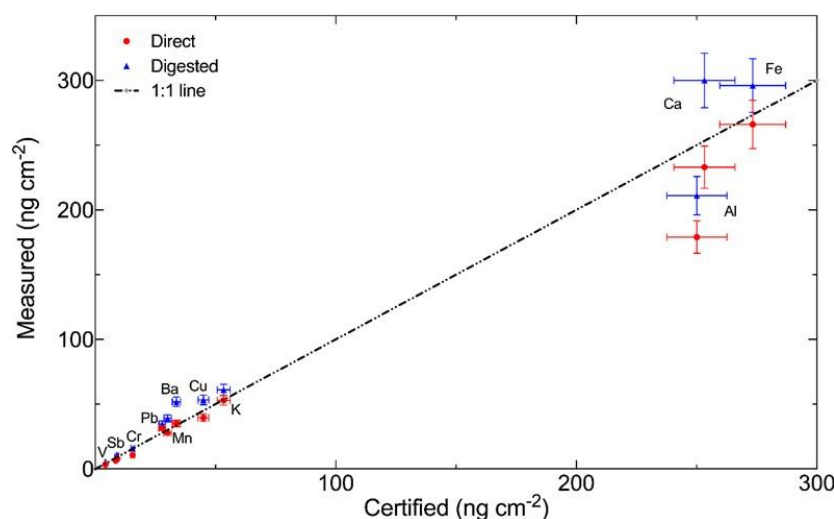


Figure 3. Comparison of microwave digestion and direct analysis method using SRM 2783 samples on polycarbonate membranes.

Table 1. Recoveries of the tested digestion procedures for quartz filters spiked with 10 μg CPA multielement solution ($n = 3$).

Elements	Measured (μg)		Certified		Recovery (%)
	Mean	SD	Mean	SD	
Al	5.47	0.94	10.00	0.28	54.7 ± 17.2
K	10.01	0.21	10.02	0.53	99.9 ± 2.1
Ca	11.16	0.24	10.00	0.29	111.6 ± 2.2
Ti	7.97	0.16	10.04	0.35	79.5 ± 2
V	9.43	0.17	10.01	0.38	94.2 ± 1.8
Cr	9.61	0.11	10.00	0.30	96.1 ± 1.1
Mn	9.71	0.16	10.00	0.28	97.1 ± 1.7
Fe	9.19	0.15	10.00	0.29	91.9 ± 1.6
Co	9.88	0.16	10.03	0.38	98.5 ± 1.6
Ni	10.57	0.14	10.00	0.41	105.7 ± 1.3
Cu	9.23	0.21	10.00	0.28	92.3 ± 2.3
Zn	9.98	0.14	10.00	0.41	99.8 ± 1.4
As	7.23	0.15	10.03	0.28	72.1 ± 2.1
Se	7.81	0.17	10.02	0.62	78 ± 2.2
Sr	13.66	1.68	10.03	0.41	136.2 ± 12.3
Mo	12.83	1.49	10.01	0.54	128.1 ± 11.6
Ag	7.44	0.76	10.01	0.29	74.3 ± 10.2
Cd	11.27	0.82	10.01	0.41	112.6 ± 7.3
Sb	8.88	0.28	9.99	0.32	88.9 ± 3.2
Ba	12.00	0.98	10.04	0.35	119.6 ± 8.2
Tl	9.65	0.16	10.00	0.28	96.5 ± 1.6
Pb	11.84	0.53	10.02	0.53	118.1 ± 4.5
Bi	10.97	0.15	9.99	0.29	109.8 ± 1.4

3.1.1 Filter blanks and method recovery

The blank values of both the polycarbonate membranes and the quartz fiber filters were determined and the lower limit of detection of the elements on these filters evaluated. Table 2 summarizes the absolute elemental blank concentrations of

the filters as well as the lower limits of detection and the method detection limits. The blank concentrations of the elements observed in the filters ranged from 60 pg to 55 ng (ca. 0.1 to 26 ng cm^{-2}) for the polycarbonate filter membranes and from 300 pg to 566 ng (ca. 0.3 to 44 ng cm^{-2}) for the quartz fiber filter. This value varied between the delivery batches. Despite the variation in the concentrations per delivery batch, the range of the concentrations was typically less than a factor of 2 for most of the elements. The method detection limit for the quartz filters was higher than that observed for the polycarbonate membranes. In comparison to detection limits and blank concentrations reported from other digestion procedures using combinations of HNO_3/HF for ICP-MS measurements (Upadhyay et al., 2009) and XRF (Okuda et al., 2013; Steinhoff et al., 2000; Itoh et al., 2018) analysis, the results from this method show lower detection limits for elements such as Ca, Zn, Fe, and Ti but higher limits for Sr. For Al and Co; the blank concentrations using the methods of this study were below the instrument detection limit. Comparatively to digestion procedures without HF, the application of HF (especially for analysis with ICP-MS technique) leads to an increase in the blank for elements such as Ca, Ti, and Fe, which are partly embedded into the filter matrix and readily dissolved by HF, yielding higher blanks for such elements as observed elsewhere (Upadhyay et al., 2009).

The differences between these studies may also be due to the use of different filter materials in these studies. However, the use of HF has often been associated with high blank values for quartz filters (Buck and Paytan, 2012; Cullen and Sherrell, 1999). This observation shows the advantages of applying TXRF for samples with low elemental concentrations using quartz filters especially as complete filter digestion is not required. However, for both this study and other reported studies, Ca, K, and Zn showed relatively higher blanks for

Table 2. The average blank filter concentrations, method detection limit (MDL) of elements in both quartz (QF) and polycarbonate (PC) filter material ($\emptyset$: 8 mm, $n = 3$).

Quartz	Conc. (ng)	LLD (ng)	MDL (ng cm ⁻²)			Conc. (ng g ⁻¹) ^c	PC	Conc. (ng)	LLD (ng)	MDL (ng cm ⁻²)
			This study	a	b					
Ca	566	3.4	44.2	144	193	2 243 664	Ca	55.5	0.7	26.4
Zn	172	0.3	6.3	24	16.2	1935	Zn	5.3	0.1	4.1
K	132	3.4	35.1	40	82.2	297 324	Fe	2.5	0.2	1.4
Fe	25	0.4	1.3	80	67	52 679	Ba	1.9	0.9	1.9
Sb	5.0	3.6	1.8	102		301	Cr	0.5	0.3	0.8
Cr	4.9	0.7	1.2	68	13	2498	Sr	0.4	0.1	1.0
Ba	4.3	0.7	10.7				K	0.4	0.1	0.5
Ti	3.0	0.5	4.5	56	28.7	6169	Ti	0.3	0.1	0.7
Cu	1.6	0.3	1.1	25	25.9	496	V	0.3	0.3	0.6
Pb	1.5	0.2	2.4	48	23.1	924	Ni	0.3	0.1	0.4
Ni	1.4	0.4	1.0	28	6.9	1371	Pb	0.2	0.1	0.4
V	0.9	0.1	1.1	40	9.1	67	Cu	0.1	0.1	0.3
Sr	0.7	0.2	1.1			1619	Rb	0.1	0.1	0.2
As	0.7	0.1	0.8	24		70	As	0.1	0.1	0.2
Se	0.3	0.1	0.3	18	39.7	25	Se	0.1	0.04	0.1
Mn	0.9	0.2	1.1	40	7.2	1674				

^a Steinhoff et al. (2000). ^b Okunda et al. (2013). ^c Upadhyay et al. (2009).

quartz filters in comparison to the other elements. This suggests that quartz filters can be used in situations where higher concentrations of these elements, especially, Fe, K, Zn, and Ca, are expected.

The effect of the baking of filters at higher temperatures revealed a decrease in the blank values. Three batches of filters were baked at 100 °C for 24 h, digested in reverse aqua regia solution, and had 10 μ L aliquots analyzed for their blanks. As shown in Table 3, the blank values showed a decrease in concentrations for elements such as Sb, Ca, V, Sr, Mn, Zn, and Ti of more than 20 %. Elements such as K, Pb, Ni, and Ba showed the lowest decrease of less than 5 %, while Fe, Cr, As, and Cu showed no decrease, and Se showed an increase. This signifies that high-temperature baking is also a useful step in reducing the background concentrations of some elements in quartz fiber filters, especially when used in remote regions. Despite the lower blanks due to baking, the blank values of most of the elements were on average still higher than those in the polycarbonate filters, thereby, confirming the advantages of polycarbonate filters over quartz.

Table 4 summarizes the comparison between different acid digestion procedures on filter blank concentrations and the recovery of the elements on three field samples from the AM5 site. Three digestion methods, A (3 : 1 HNO₃:H₂O₂), B (HNO₃), and C (1 : 3, HCl : HNO₃), were applied to these filters. Averagely, lower blank concentrations were observed using method B, followed by C and A. Using method C, a higher recovery in comparison to the other methods (A and B) was observed. For most elements, the difference ranged between 5 % and 60 %. This difference is likely related to

Table 3. Effect of temperature treatment on blank concentrations showing mean values (ng), standard deviation, and the ratio of the concentrations before and after pre-firing of filters ($n = 3$).

Elements	Before		After		Ratio Before/after
	Mean	SD	Mean	SD	
Ca	148	94	108	45	1.37
Zn	13	6.1	10	4.3	1.29
K	5.7	0.8	5.4	0.8	1.05
Fe	3.5	3	3.5	1.2	1.01
Ni	1.4	1.8	1.3	0.1	1.02
Sb	1.3	1.1	0.9	0.6	1.52
Ba	0.9	0.7	0.9	0.2	1.02
Cr	0.9	0.9	0.9	0.9	1
Ti	0.3	0.1	0.2	0.1	1.21
Sr	0.2	0.1	0.1	0.1	1.36
Cu	0.13	0.05	0.13	0.09	0.98
Pb	0.07	0.01	0.06	0.01	1.04
V	0.04	0.02	0.03	0.03	1.37
As	0.04	0.01	0.04	0.01	1
Se	0.01	0	0.01	0	0.81
Mn	0.02	0.03	0.01	0	1.43

the efficiency of the solution to clean the filter's surface effectively and get a homogeneous mixture of the particles in the solution. Similar to other studies (Zhao et al., 2015; Dehghani et al., 2018) we observe that although the inverse aqua regia solution does not provide the lowest blank values for the majority of the elements as nitric acid digestion, the re-

covery of the elements under the digestion protocol is significantly higher. This indicates that reverse aqua regia solution is more suitable for the dissolution of quartz filters for TXRF measurements.

3.1.2 Comparison of TXRF and ion chromatography data

Ca and K were analyzed with both TXRF and ion chromatography (ICS3000, Thermo Fischer, USA). Particulate matter on quartz fiber filters was dissolved in high-purity deionized water through sonification and subsequent shaking for 1 h and the solution filtered through a 0.45 μm syringe filter to get rid of colloidal particles that could eventually block the chromatographic columns. Aliquots of the filtrates were analyzed for the soluble Ca and K content using both techniques. Figure 4 shows a comparison between the obtained values from both instruments. Within a 95 % confidence interval, good agreement was observed between the values from these instruments with an $r^2 > 0.86$. For both elements, slightly higher concentrations were observed with the IC with an average bias of about 7 % in comparison to TXRF. As these are different measurement techniques with differences in detection and quantification procedures, one reason for this discrepancy could lie in the quantification uncertainties relating to the separation of neighboring peaks such as Ca (K line: 3.692 keV) and Sb (L line: 3.604 keV) and in the evaluation of the background signals of both instruments. Differences of up to 8 % were observed between IC and TXRF for Cl in nuclear fuel samples (Dhara et al., 2012). Despite such matrix specific differences, the regressions indicate satisfactory linearity between the two techniques and high compatibility of TXRF with other techniques when quantifying particulate matter elemental composition.

3.1.3 Effect of plasma ashing

Table 5 summarizes the effect of cold-plasma ashing of polycarbonate samples before and after treatment. For Ca, Sr, Cr, V, Ni, Pb, Mn, and Al no significant difference was observed, while for Fe, K, Ti, Cu, Rb, Mo differences of less than 5 % were observed. As, Se, Ba, Zn, and Co showed differences between 7 % and 13 %, while the Sb difference was about 30 %. In general, the effect of plasma treatment was not significant for most of the elements for the samples collected at the CVAO. Hence, subsequent sample preparation of polycarbonate samples of size-resolved particulate matter samples was carried out without plasma treatment. This reduces analytical time and saves costs. It is, however, worth noting that although this procedure did not significantly increase trace metal concentrations for all the elements, for samples with high organic matter content this procedure can be useful to decrease background noise and improve the signal to noise ratio and analytical sensitivity. This is effective with biolog-

ical samples (Woelfl et al., 2003) or when aerosol particles are directly collected on organic pastes (Prost et al., 2017).

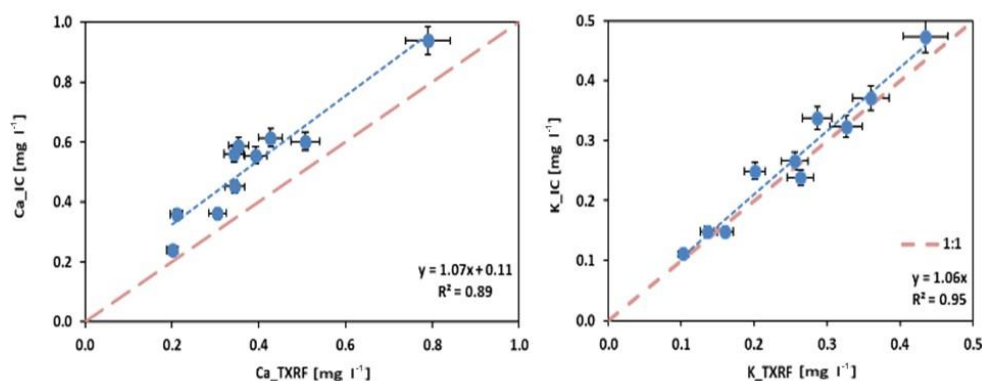
3.2 Field samples

3.2.1 Bulk aerosol samples

Particulate matter PM_{10} samples collected at the AM5 station and measured with TXRF with the Mo-excitation anode were analyzed for their metal elements (Fig. 5). Figure 6 shows boxplots of the identified particulate matter trace metal concentrations at the AM5 station during August and early September 2017. The axis separates the elements according to their abundance, with elements of lower concentrations on the left in nanograms per cubic meter (ng m^{-3}) and those with higher values on the right in micrograms per cubic meter ($\mu\text{g m}^{-3}$). In detail, Ca, was the most abundant element with a median concentration of $2.3 \mu\text{g m}^{-3}$, followed by Al ($1.1 \mu\text{g m}^{-3}$), Fe ($1.0 \mu\text{g m}^{-3}$), and K ($0.5 \mu\text{g m}^{-3}$). The least abundant elements were Co (1.5 ng m^{-3}), Cu (2.4 ng m^{-3}), Ni (3.2 ng m^{-3}), and Pb (4.4 ng m^{-3}). These values did not vary significantly between daytime and nighttime measurements (Table 6). Indeed, the variation in the elemental concentrations between daytime and nighttime samples was often less than 5 % as illustrated in Table 6. Elements such as Pb, V, Ni, and Cu showed an increase during the nighttime measurements in comparison to the daytime measurements. This indicates that these elements could have had a small nighttime source from the nearby cities due to the changing air mass inflow to the mountains at nighttime. Ca, Al, Ti, K, and Fe were higher during the daytime, which was coincidental as most dust events were stronger during daytime than nighttime. The elements showed in general strong variation during the investigated sampling period with a wide range of concentrations observed as revealed by their broad concentration ranges indicated by the edges of the whisker. In comparison to concentrations reported for different locations in Tunis, Tunisia (Kchih et al., 2015), the values in this study were similar for elements such as K, Cr, Cu, Mn, Ni, V, and Zn. They observed higher values for Ca ($< 10 \mu\text{g m}^{-3}$), and Pb ($< 2 \mu\text{g m}^{-3}$) and lower values for Fe ($< 0.7 \mu\text{g m}^{-3}$), Al ($< 0.6 \mu\text{g m}^{-3}$), and Ti ($0.08 \mu\text{g m}^{-3}$). The AM5 station concentrations of most elements were higher than those observed at other regional background regions in southern Africa and Europe. For elements such as Ca, Al, Fe, and Zn, the concentrations in this study were higher than those reported for similar background regions in Welgegung, South Africa (Venter et al., 2017), and Puy-de-Dôme, France (Vlastelic et al., 2014). Venter et al. (2017) observed mean concentrations of $1.1 \mu\text{g m}^{-3}$ Ca, $0.17 \mu\text{g m}^{-3}$ Al, $1.2 \mu\text{g m}^{-3}$ Fe, and $0.05 \mu\text{g m}^{-3}$ for Zn, while Vlastelic et al. (2014) observed, at the Puy-de-Dôme mountain site, mean concentrations of 115 ng m^{-3} Al, 62 ng m^{-3} Fe, and 9.4 ng m^{-3} Zn. For elements such as Ni and Cu, lower concentrations were observed at AM5 ($4.4, 3.0 \text{ ng m}^{-3}$), respectively, in compari-

Table 4. Elemental concentrations (ng) of different digestion procedure on blank quartz filter and field samples from the AM5 site.

Elements	Blank (<i>n</i> = 3)						Field samples (<i>n</i> = 3)					
	Method A		Method B		Method C		Method A		Method B		Method C	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Al	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	183	45	117	25	273	78
K	4.7	0.3	4.3	0.2	4.1	0.4	52	15	35	7	66	17
Ca	32	3.3	31	2.3	28.3	2.7	146	34	138	29	159	56
Ti	0.1	0.03	0.09	0.02	0.10	0.02	11	2.5	5.4	1.1	14.2	3.2
V	0.04	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01	0.3	0.1	0.2	0.03	0.4	0.1
Cr	0.3	0.1	0.1	0.05	0.7	0.3	0.6	0.1	0.3	0.1	0.5	0.1
Mn	0.03	0.02	0.01	0.01	0.04	0.03	2.2	0.2	1.9	0.1	2.8	0.3
Fe	1.5	0.5	0.5	0.25	3.1	1.5	108	35	68	17	155	43
Ni	0.2	0.09	0.04	0.01	0.2	0.1	0.4	0.10	0.1	0.05	0.2	0.1
Cu	0.03	0.01	0.08	0.03	0.08	0.04	0.2	0.03	0.2	0.03	0.2	0.03
Zn	2.4	0.2	2.5	0.2	2.0	0.12	2.2	0.3	2.4	0.2	2.6	0.3
As	0.03	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01
Se	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Rb	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1
Sr	0.06	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	1.2	0.1	1.0	0.1	1.4	0.3
Sb	0.5	0.2	0.3	0.2	0.6	0.3	2.8	0.4	2.4	0.1	2.5	0.3
Ba	bdl	bdl	0.08	0.02	0.04	0.01	2.0	0.3	1.8	0.1	2.3	0.3
Pb	0.09	0.02	0.80	0.20	0.04	0.01	0.5	0.1	0.5	0.1	0.6	0.2

**Figure 4.** Comparison of Ca and K values of aerosol extracts in water measured by TXRF and ion chromatography ICS 3000.

son to Welgegung (7.9, 6.9 ng m⁻³) and Puy-de-Dôme (1.9, 5.8 ng m⁻³). Sb concentration in this study was higher than at Welgegung and Puy-de-Dôme sites but lower than those observed at other urban sites (Cheng et al., 2000). This could be partly due to the interference of the Sb signal with the high Ca signal in the samples as well as the different sources in the respective regions. The higher values observed in this study are mainly due to the influence of Saharan dust during the sampling period. The particulate matter mass concentration during the sampling period was up to 145 µg m⁻³. Based on the reddish-brown color of the filters, the predominant southwest winds, and back-trajectory information, these high concentrations were indicative of a strong influence of Saharan dust. However, the values of this study are within

reported range for mineral dust dominated particulate matter (Cardoso et al., 2018; Patey et al., 2015).

The temporal variation in some elements during the investigated period is depicted in Fig. 7. Strong concentration fluctuations were observed for the elements as shown in Fig. 7 for Ca, Al, Fe, K, and Ti. The highest concentrations of Ca, Al, and Fe were observed on 12 and 13 August 2017, while the lowest concentrations were observed on 17 and 21 August 2017. For other elements such as Cu, Zn, and Sb, the 12 and 13 August 2017 were the days with the highest concentrations, while 21 June 2017 and 26 August 2017 were the days with the lowest concentrations. Air-mass trajectory investigations indicated that on 12 and 13 August 2017, an air mass from the Saharan desert passing through urban cities arrived

Table 5. Effect of cold-plasma treatment on samples collected on polycarbonate filters. The mean values and the standard deviation from the mean are shown. Values are given in ng ($n = 5$).

Elements	Before		After		Ratio After/before
	Mean	SD	Mean	SD	
Al	4671	475	4733	581	1.01
As	0.7	0.3	0.8	0.3	1.06
Ba	57	7.5	61	3.9	1.07
Ca	5325	250	5340	273	1.00
Co	1.01	1.6	1.14	1.3	1.13
Cr	15	0.9	15	1.5	1.00
Cu	4.7	0.1	4.9	0.6	1.04
Fe	3460	275	3544	374	1.02
K	2013	164	2058	202	1.02
Mn	65	2.5	64	2.8	0.98
Mo	25	7.9	26	14	1.04
Ni	6.6	0.5	6.6	0.5	1.00
Pb	3.6	0.4	3.6	0.7	1.00
Rb	7.7	0.2	7.9	1.1	1.03
Sb	35	28	47	5.7	1.34
Se	0.6	0.04	0.7	0.05	1.07
Sr	59	3	59	2.6	1.00
Ti	308	27	315	41	1.02
V	8.5	0.8	8.5	1	1.00
Zn	7.4	0.6	8.2	0.8	1.11

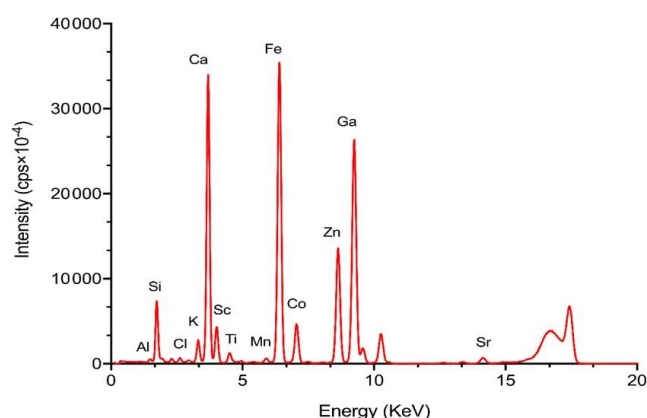


Figure 5. TXRF spectra of particulate matter PM₁₀ samples collected at the AM5 station and measured with the Mo-excitation anode for their metal element.

at the AM5 site, while on 21 and 26 August 2017 the air masses mainly crossed over the cities without passing over the Sahara. These differences indicated the strong variation observed in the air mass inflow at the remote mountainous site. Elements such as Al, Ti, and Fe showed a similar temporal variation in their concentrations especially during the period of intense dust influence, while Ca variation was different after the dust event, indicating other sources influence its concentration. The similarity amongst the other elements

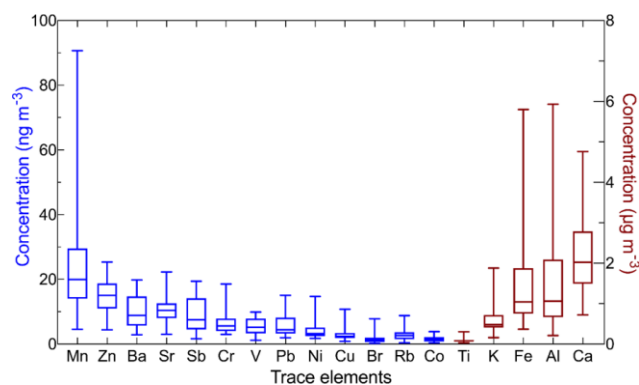


Figure 6. Boxplots of ambient aerosol trace metal concentrations observed at the AM5 station during August and early September 2017.

Table 6. Daytime and nighttime elemental concentrations at the AM5 station.

Elements	Day		Night	
	Mean	SD	Mean	SD
Ca	2301.0	1028.2	2201.0	928.2
Al	1663.0	1449.0	1563.0	1349.0
Fe	1539.0	1256.0	1439.0	1156.0
K	655.0	437.4	555.0	337.4
Ti	110.4	116.0	90.4	16.0
Mn	25.2	18.8	25.1	18.7
Zn	15.1	5.4	15.0	5.3
Sr	10.6	3.9	10.5	3.8
Ba	10.4	5.1	10.3	5.0
Sb	9.2	5.5	9.1	5.4
Ru	8.8	4.0	8.7	3.9
Cr	6.9	4.0	6.8	3.9
Pb	5.9	3.7	6.1	3.6
V	5.2	2.7	6.1	2.6
Ni	4.3	3.0	4.5	2.9
Rb	3.2	2.3	3.1	2.2
Cu	2.8	2.1	3.2	2.0
Br	1.7	1.6	1.6	1.5
Co	1.7	1.0	1.6	0.9

is indicative of their similar origins either relating to their emission sources or their air mass inflow characteristics.

Typically, Ca, Al, Ti, and Fe are elements associated with high crustal abundance, which will indicate a strong crustal matter influence at the AM5 site during the investigated period. Cu, Zn, and Sb are elements typical of traffic, industrial emissions, and waste incineration (Zhu et al., 2019).

3.2.2 Size resolved aerosol measurements

Table 7 shows the size-resolved elemental concentrations of aerosol particles observed at the CVAO during 2 weeks of measurements in January 2017. The concentration of each

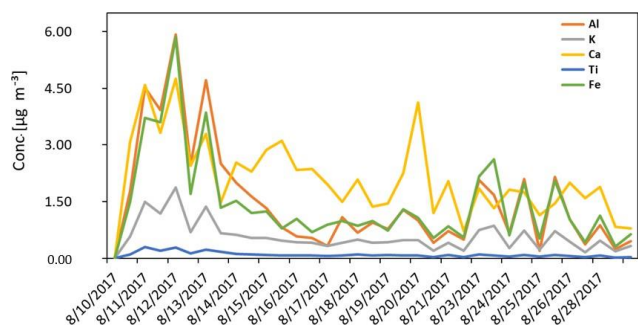


Figure 7. Temporal variation in elements observed at the AM5 station during the measurement period.

size fraction including the minimum, maximum, mean, and standard deviation of the elements as well as their total PM_{10} concentrations are presented. Al was the most abundant element in the PM_{10} particles with a mean concentration of $0.94 \mu\text{g m}^{-3}$, followed by Fe ($0.82 \mu\text{g m}^{-3}$) and Ca ($0.60 \mu\text{g m}^{-3}$). Cr (1.4 ng m^{-3}), Co (0.8 ng m^{-3}), Cu (0.6 ng m^{-3}), and Se (0.6 ng m^{-3}) were the least abundant elements. The difference between the least and the most abundant elements was over 3 orders of magnitude, indicating a strong variation in source regions and inter-daily meteorological influence on the ambient aerosol particle load at the CVAO during the investigated period.

The observed concentrations were found to be within the range of concentrations previously observed in this region, especially for PM_{10} elemental concentrations. Cardoso et al. (2018) observed yearly average Fe and Ca concentrations of 1.8 and $1.4 \mu\text{g m}^{-3}$ in Praia, Carbo Verde, while Patey et al. (2015) observed yearly mean Al concentrations of $0.76 \mu\text{g m}^{-3}$ at the CVAO. The differences observed between the present study and the literature values are based on the different measurement periods, yearly in comparison to the 2 weeks measurement, and the different seasons of measurement, especially as seasonal trends can markedly affect particulate matter concentrations. However, for the least abundant elements, their concentration ranges were higher than those reported for remote marine conditions at the CVAO. This indicates that during the investigated period, long-range transported air masses significantly influenced the particulate matter elemental composition. In comparison to other continental measurements, the values were similar to those observed in Wien (Austria) for Ca ($< 231 \text{ ng m}^{-3}$), Cu ($< 3.7 \text{ ng m}^{-3}$), and Ni ($< 1.6 \text{ ng m}^{-3}$) (Prost et al., 2017).

Generally, AM5 elemental concentrations were higher than those observed at the CVA despite the indications that long-range transport of continental air masses influenced the ambient aerosol composition during the period of investigation at the CVAO. The differences observed at these stations are related to the differences in their location and, hence, their different exposure to air masses of varying origins. While the CVAO is a coastal remote site, constantly influ-

Table 7. Ambient size-resolved elemental concentrations (ng m^{-3}) observed at the CVAO during the investigated period.

Elements	St. 1					St. 2					St. 3					St. 4					St. 5					PM ₁₀				
	Min	Max	Mean	SD		Min	Max	Mean	SD		Min	Max	Mean	SD		Min	Max	Mean	SD		Min	Max	Mean	SD		Min	Max	Mean	SD	
Al	19	69	45	24		0.4	20	8.4	7.5		61	355	179	156		28	2498	711	835		19	411	182	149		49	2786	937	999	
K	0.4	39	10	15		0.2	8.0	2.9	3.0		1.4	69	19	24		12	935	237	306		5.8	131	64	54		39	1109	334	365	
Ca	0.4	103	27	41		0.0	5.0	1.6	2.1		1.5	175	36	63		20	1422	426	503		8.1	333	126	117		47	1747	607	655	
Ti	0.04	6.4	1.8	2.7		0.03	1.0	0.3	0.3		0.02	8.2	2.1	3.0		0.2	204	40	69		0.1	24	8.3	10		0.7	234	52	80	
V	0.01	0.2	0.1	0.1		0.1	1.7	0.4	0.6		0.1	1.4	0.6	0.5		0.2	15.0	3.5	5.7		0.1	1.0	0.4	0.4		0.1	17.8	3.8	5.9	
Cr	bdl	bdl	bdl	bdl		bdl	bdl	bdl	bdl		bdl	bdl	bdl	bdl		0.2	3.8	1.6	1.6		0.3	0.5	0.4	0.2		0.2	3.8	1.4	1.6	
Mn	0.02	1.5	0.5	0.7		0.1	0.2	0.2	0.1		0.02	4.3	1.0	1.6		0.1	93	17	32		0.01	10	3.2	3.9		0.3	106	22	36	
Fe	0.2	75	17	29		0.3	10	3.1	4.0		0.2	131	32	49		2.2	3579	649	1211		0.3	404	121	148		4.3	4070	822	1371	
Co	0.01	0.1	0.1	0.04		0.03	0.03	0.03	0.3		0.01	0.1	0.0	0.03		0.04	1.8	0.6	0.7		0.01	0.6	0.2	0.3		0.01	2.5	0.8	1.0	
Ni	0.03	0.1	0.04	0.01		0.01	0.8	0.2	0.3		0.03	0.6	0.2	0.2		0.1	7.6	1.4	2.5		0.02	0.8	0.3	0.3		0.3	9.2	2.1	3.0	
Cu	0.01	0.04	0.02	0.01		0.02	0.03	0.02	0.01		0.01	0.1	0.04	0.03		0.03	2.0	0.5	0.6		0.01	0.2	0.1	0.1		0.1	2.3	0.6	0.7	
Zn	0.01	0.2	0.05	0.1		0.02	0.2	0.1	0.1		0.03	0.6	0.2	0.2		0.3	16	3.2	5.3		0.06	0.7	0.3	0.2		0.5	17	3.9	5.5	
As	0.01	0.6	0.3	0.4		0.03	2.7	1.7	1.5		0.03	2.5	1.6	1.4		0.1	27	11	14		0.6	10	5.3	5.2		0.01	42	13	20	
Se	0.01	0.01	0.01	0.01		0.01	0.1	0.03	0.02		0.02	0.2	0.1	0.1		0.1	1.8	0.5	0.6		0.01	0.1	0.1	0.04		0.1	1.9	0.6	0.6	
Rb	0.01	0.1	0.04	0.05		0.03	0.03	0.03	0.04		0.03	0.1	0.1	0.1		0.01	5.3	1.4	2.2		0.1	0.2	0.1	0.03		0.01	5.5	1.1	2.0	
Sr	0.01	1.4	0.3	0.5		0.02	0.1	0.05	0.04		0.03	0.1	0.1	0.1		0.01	30	7.6	9.9		0.2	4.5	1.8	1.5		1.0	34	10	12	
Mo	0.4	0.9	0.7	0.4		1.4	6.5	3.4	1.8		1.1	5.7	2.3	1.7		2.1	52	17	20		0.5	2.2	1.3	0.7		4.4	60	19	20	
Sb	0.2	1.8	1.0	0.8		bdl	bdl	bdl	0.01		0.9	0.9	0.9	1.1		1.4	14	6.0	5.0		0.05	5.0	2.2	1.8		0.2	19.8	7.8	7.2	
Ba	0.1	1.2	0.7	0.6		0.1	0.1	0.1	0.05		0.1	2.6	0.8	1.1		0.3	47	13	18		0.5	5.5	2.9	2.1		0.5	54	16	20	
Pb	0.01	0.03	0.02	0.01		0.01	0.1	0.1	0.05		0.02	0.8	0.7	0.2		0.03	13	7.7	4.8		0.04	0.3	0.7	0.1		0.1	14	3.0	5.1	

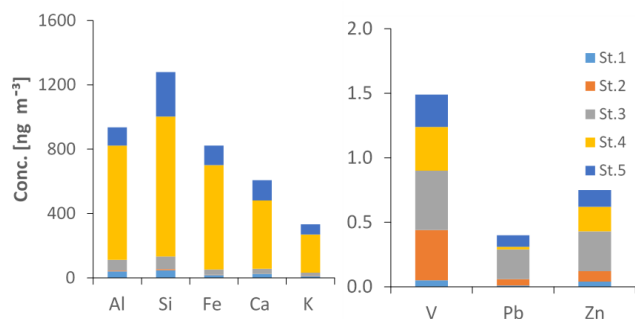


Figure 8. Size distribution of given elements with Fe, Ca, K, and Al found in larger particles, while V, Pb, and Zn are found in smaller particles.

enced by oceanic and ship emissions, the AM5 station is a mountainous site, influenced strongly by crustal matter re-suspension from the neighboring agricultural fields and the Saharan desert. As such, the variability in the elemental concentrations in these regions depends on the prevailing winds at the period of sampling as well as the local meteorological conditions. This could explain the differences in the concentrations observed at these two sites despite the influence of mineral dust in their elemental compositions.

Figure 8 shows an overview of the size distribution of given elements observed at the CVAO during the sampling period. Ca, Fe, Al, Si, Ti, Mn, Rb, and Sr were more abundant in the coarse-mode particles (i.e., St. 3 to St. 5), while elements such as Ni, Pb, V, Pb, and Zn were more abundant in the fine-mode particles (i.e., St. 1 to St. 3). These differences in the size distribution indicate their different emission sources and likely different transport patterns.

3.2.3 Method evaluation and limitations

The presented methods for extracting PM from polycarbonate and quartz fiber filters show satisfactory reproducibility on reference materials; however, for quartz fiber filters it is difficult to establish the recovery of the particles on every aerosol type. Our experience shows that using the reverse aqua regia solution for digestion and washing off of urban particulate matter from the quartz surface, a clean filter is observed with very negligible particulate matter remaining on the filter. Similar observations were made also for filters that were dominated by mineral dust particulate matter mixed with soot particles. However, for field samples that have different properties from the SRM samples, the recovery of the elements via this method is difficult to estimate as the adhesion of the particles to the surface may differ. We, however, recommend that for such samples, a series of tests be done to establish typical recoveries of the required elements to improve their quantification in the given matrix. As observed in Table 2, the MDL with the digestion method is low for most elements in the blank filters except for Ca and Zn in the

polycarbonate membrane and Ca, Zn, and K for the quartz fiber filters. Thus, if this method has to be applied to particulate matter elemental analysis, the expected concentrations should be higher for the given elements. Typically, polycarbonate and Teflon filters are more suitable for trace metal analysis as they could be digested without risk of high blank values. Nevertheless, as mentioned above, the utilization of quartz fiber filters has its merits as it reduces sampling cost and monitoring cost especially if the metals of interest are within concentration ranges that are far higher than the filter blanks. A general limitation of the PICOFOX instrument with the single Mo anode is that heavy metals (with $Z > 43$) can only be determined through their L lines, which leads to overlapping of their signals with the K lines of the lighter elements. This leads to higher uncertainties in the quantification of such elements especially when the element overlaps with other main matrix elements with high concentrations and broad peaks such as Cl, Ca, K, Ti, and S in mineral dust samples. This is the case for elements such as Ru, Sb, Sn, Ba, and Mo as observed with the recoveries of the CPA standards after filter digestion. When analyzing particulate matter samples from marine origin with high Cl and Ca concentrations, care must be taken in the quantification of Ru and Sb. It is worth diluting the samples to evaluate the presence of these elements, especially as the deconvolution procedure may falsely attribute residual Cl or Ca signals to these elements due to their closeness. If the dilution does not lead to a proportionate signal, it is an indication of quantification error from the signal processing software. Despite these limitations, for investigations with limited sample material, as is the case with particulate matter samples, TXRF is quite sensitive and suitable for such analysis. As shown with the elemental content of size-resolved aerosol samples with particle sizes < 140 nm, as well as those between 140–420 nm, the analytical errors that can be encountered using filter digestion methods for such a small microgram sample mass are typically too high in comparison to those obtained with TXRF direct measurement method. This indeed illustrates the merit of this technique for ambient elemental particulate matter analysis.

3.2.4 Cloud water samples

The results of the determined elemental concentrations in five cloud water samples collected at the AM5 station during discrete cloud events are summarized in Table 8. Similar to the aerosol particle concentrations observed above, Ca ($379 \mu\text{g L}^{-1}$) and K ($331 \mu\text{g L}^{-1}$) were the most abundant elements, followed by Zn ($17 \mu\text{g L}^{-1}$), Ba ($15 \mu\text{g L}^{-1}$), and Fe ($5.1 \mu\text{g L}^{-1}$). Rb ($0.4 \mu\text{g L}^{-1}$), Cr ($0.3 \mu\text{g L}^{-1}$), Se ($0.2 \mu\text{g L}^{-1}$), and Pb ($0.1 \mu\text{g L}^{-1}$) were the least abundant elements. The observed concentrations and ranges of these elements are comparable to those reported for cloud water elsewhere. Bianco et al. (2017) reported similar concentration ranges for Zn ($3.32\text{--}130 \mu\text{g L}^{-1}$), Ti ($< 12.89 \mu\text{g L}^{-1}$), Fe

(< 54.9 $\mu\text{g L}^{-1}$), As (< 0.42 $\mu\text{g L}^{-1}$), Sb (0.02–0.42 $\mu\text{g L}^{-1}$), and Cu (< 55 $\mu\text{g L}^{-1}$) in cloud water samples collected over a contracted period of 2 years at the Puy-de-Dôme in France. Despite the higher number of samples that encompassed different cloud origin and formation processes in their study in comparison to the samples in this study, the similarity in the concentration range is significant. In comparison to cloud water concentrations observed in the Thuringia forest at the Schmücke in Germany, the values of this study were generally lower, except for V whose concentration was higher (mean 0.8 $\mu\text{g L}^{-1}$; Thuringia forest 0.7 $\mu\text{g L}^{-1}$) in comparison to values observed at the Thuringia forest (Fomba et al., 2015). Similarly, the concentrations were lower than those observed at Mount (Mt.) Elden in Arizona (Hutchings et al., 2009). Despite the differences in the mean concentrations, the reported concentrations of this study are within the range of concentrations observed in other regions in Europe and the USA. The differences in the absolute values are related to the different sample collection locations. In comparison to measurements performed in regions in China, the trace metal concentrations in this study were significantly lower. Liu et al. (2012), reported concentrations of Zn (249.1 $\mu\text{g L}^{-1}$), Mn (42.84 $\mu\text{g L}^{-1}$), Fe (108.8 $\mu\text{g L}^{-1}$), and Pb (46.2 $\mu\text{g L}^{-1}$) at Mt. Tai, which is more than an order of magnitude higher than those at the Atlas mountain site. Similar high concentrations were also reported at Mt. Heng (Li et al., 2017), Zn (224.6 $\mu\text{g L}^{-1}$), Pb (100.5 $\mu\text{g L}^{-1}$), and As (19.9 $\mu\text{g L}^{-1}$), and at Mt. Lu (Li et al., 2013), Zn (200 $\mu\text{g L}^{-1}$), Fe (88 $\mu\text{g L}^{-1}$), and Pb (77 $\mu\text{g L}^{-1}$), in China. This indicates a strong contrast in the trace metal levels in cloud water in northern African mountain regions as compared to more polluted regions in China.

3.3 Crustal matter contribution to element abundance

Enrichment factor (EF) analysis was performed to evaluate the contribution of crustal matter to the trace metal levels. Ti was used as the reference element for crustal matter as it had a higher recovery than Al, and it has been used in many studies as a reference element since its anthropogenic sources are few (Shelley et al., 2015; Buck et al., 2019). The EF for an element Z is defined as $(Z/\text{Ti})_{\text{aerosol}}/(Z/\text{Ti})_{\text{soil}}$. For the soil reference concentrations, the average upper-continental crust values (Wedepohl, 1995) were used.

Figure 9 shows the average enrichment factors for the elements at the AM5 and the CVAO sites. From both stations, Al, Fe, Mn, Ca, K, Sr, Ba, and Rb were dominated from crustal sources. Their EF were within those of the reference upper-continental crust values. Sb, As, Mo, and Se showed high enrichment especially at the CVAO site in both the fine- and coarse-mode fraction. This indicates their non-crustal and probable anthropogenic sources. Mo and Se are emitted from oceanic emissions as well as coal combustion (Cho and Wu, 2004; Weller et al., 2008), while Sb is often used as a brake lubricant and hence often emitted from traffic activities

(Pant and Harrison, 2013; He et al., 2012). These elements are also sourced from coal combustion (Pan et al., 2013; Tian et al., 2014). The other elements showed low enrichment, indicating a combination of crustal and anthropogenic sources contributing to their emissions. These elements included Ni, V, Co, Cr, Cu, Zn, and Pb.

Using Pearson's correlation analysis, groups of elements could be identified. Fe, Mn, Ti, K, and Al showed good correlation amongst each other with $r > 0.91$ within a 95 % confidence interval, confirming that these elements were mostly of crustal origin. Ca, Cu, Cr, Ni, V, and Pb also revealed satisfactory correlation amongst themselves, although it was weaker in comparison to the crustal metal groups with $r > 0.7$ within a 90 % confidence interval. This group of elements is indicative of the presence of road and urban dust, originating from resuspension of nearby roadside particles containing non-exhaust and exhaust car emissions (Milando et al., 2016) or dust from construction sites, which are common in the nearby cities close to the AM5 sites. Pb, V, and Ni are often emitted from fuel and oil combustion (Pacyna et al., 2007), while Zn, Cr, and Cu are emitted from traffic activities relating to tire and brake wear, as well as metallurgical industries and waste incineration (Font et al., 2015; Harrison et al., 2012). As these sites are located in remote regions, far away from local contamination, trace metals at these sites are as a result of long-range transport from the continent over the oceans to the CVAO or from neighboring cities to the Atlas mountain.

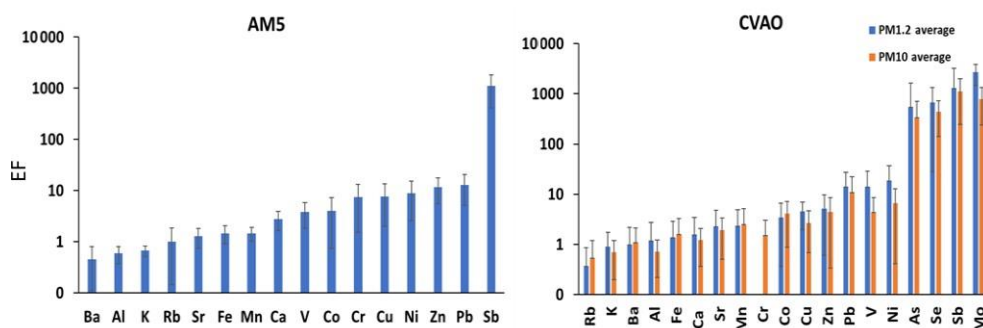
4 Conclusion

TXRF has been investigated for its appropriateness in determining trace metal concentrations in particulate matter sampled on quartz and polycarbonate substrates as well as on cloud water samples. Methods for determining the elemental concentrations in these matrices were developed and tested on commercial standard reference material. The test results showed good agreement between determined values and commercially certified values obtained from different techniques. Extraction procedures for the preparation of particulate matter collected on membranes and quartz fiber filters using microwave digestion were assessed, and the evaluated concentrations from this method were compared with those obtained from direct measurements without sample digestion procedure. The results showed good agreement between the results obtained from both methods. It was observed that the pre-firing of quartz filters reduces the blank concentrations of some elements and that reverse aqua regia digestion provided comparatively lower blanks but higher recovery when applied to field samples. This indicated its effectiveness in cleaning aerosol particles from quartz filter surfaces. Despite its high sensitivity, care should be taken when performing aerosol multielement analysis with TXRF as overlapping of signals between K lines of light elements

Table 8. Trace metal concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) in cloud water samples in the Atlas mountain region collected at the AM5 station and those observed in other regions in Asia and Europe.

Elements $\mu\text{g L}^{-1}$	Atlas station ^a		Mt. Heng ^b		Mt. Tai ^c		Puy-de-Dôme ^d		Schmücke ^e		Mt. Elden ^f
	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	
Ca	< 682	379									
K	144–645	331									
Zn	< 42	17	0.1–3257	224.6	8.6–2775	249.1	3.3–130.4	57.5			
Ba	8–25	15	0.01–138	12.7							15.2
Fe	< 22	5.1	12.3–876	155.2	< 1369	105.8	< 54.93	4.5			5.6
Ni	1.9–13	6.3	0.46–81.7	7.2	< 142.2	9.3					5.7
Mn	2.2–8.9	4.4	0.49–694	34.0	0.6–1645	42.8	< 9.1	1.1	0.1–30.1	5.59	34
Sr	0.1–5.8	1.9					0.3–6.2	1.6	0.2–13.5	2.45	
Cu	0.8–5.6	2.5	0.01–424	11.7	< 113.8	9.2	< 55.7	10.2			25
Sb	< 4.8	1	0.01–31.8	2.6			< 0.42	0.1			
Ti	< 4.6	1.5					< 12.9	2.9	0.1–79.1	9.18	
V	< 2.1	0.8	0.16–29.2	2.3			0.04–3.9	0.8	0.1–2.5	0.71	3.2
Cr	< 0.8	0.3	0.01–14.3	1.6	< 11.53	0.9			0.3–52	5.54	1.7
Rb	< 0.5	0.4					< 1.1	0.4	0.1–1.7	0.57	
Pb	< 0.3	0.1	0.01–1421	100.5	< 619.5	46.2	< 2.6	0.3	0.3–10.5	1.4	0.4
Se	< 0.3	0.2	0.56–58.3	5.7					0.1–4.9	1.38	2

^a This study. ^b Li et al. (2017). ^c Liu et al. (2012). ^d Bianco et al. (2017). ^e Fomba et al. (2015). ^f Hutchings et al. (2009).

**Figure 9.** Crustal enrichment factors of samples collected at the AM5 station and the CVAO sorted in ascending order of the enrichment of the observed elements.

and L lines of heavier elements may lead to faulty conclusions. The methods were applied successfully to field samples of particulate matter and cloud water collected at different regions in Morocco and Cabo Verde. The determined elemental concentrations obtained from these samples (both size-resolved and bulk particulate matter) and cloud water samples were similar to those reported elsewhere. The determined trace metals such as Fe, Ca, Al, Ti, and Mn showed strong correlation amongst themselves indicating their common crustal origin. The results indicate that TXRF is a useful and complementary tool for determining elemental concentrations in the fine and coarse particulate matter as well as in cloud water.

Data availability. All data will be made available upon request by the authors.

Author contributions. AM, HH, RCEM, MH, and SEH designed the experiment at the AM5 station, and IO and EME collected the samples at the AM5 site. SEIB, performed the TXRF measurements for the particles, and ND carried out the cloud water and bulk aerosol sampling at the AM5 site, performed the TXRF investigations and analysis, and assembled the data. HH and KWF designed the experiment at the CVAO. KWF compiled the analysis and prepared the article. All authors reviewed and edited the article and contributed to the discussion.

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

Acknowledgements. The authors would like to thank Luis Neves for assistance in sample collection at the CVAO. The authors would also acknowledge the support of Mrs. Julia Wilk and Cornelia Pielok for their support with the trace metal analysis.

Financial support. This research has been supported by the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme (MARSU (grant no. 690958)) and the German Research Foundation (PHOSDMAP (grant no. GZ: FO1106/2-1)).

The publication of this article was funded by the Open Access Fund of the Leibniz Association.

Review statement. This paper was edited by Pierre Herckes and reviewed by Semia Cherif, Weijun Li, and one anonymous referee.

References

- Bennun, L. and Sanhueza, V.: A Procedure for the Improvement in the Determination of a TXRF Spectrometer Sensitivity Curve, *Anal. Sci.*, 26, 331–335, <https://doi.org/10.2116/analsci.26.331>, 2010.
- Bertin, E. P.: Principles and practice of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis, 2nd ed., Plenum Press, New York, USA, 1975.
- Bianco, A., Vaitilingom, M., Bridoux, M., Chaumerliac, N., Pichon, J. M., Piro, J. L., and Deguillaume, L.: Trace Metals in Cloud Water Sampled at the Puy De Dome Station, *Atmosphere-Basel*, 8, 225, <https://doi.org/10.3390/atmos8110225>, 2017.
- Bilo, F., Borgese, L., Cazzago, D., Zacco, A., Bontempi, E., Guarneri, R., Bernardello, M., Attuati, S., Lazo, P., and Depero, L. E.: TXRF analysis of soils and sediments to assess environmental contamination, *Environ. Sci. Pollut. R.*, 21, 13208–13214, <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2203-y>, 2014.
- Bilo, F., Borgese, L., Wambui, A., Assi, A., Zacco, A., Federici, S., Eichert, D. M., Tsuji, K., Lucchini, R. G., Placidi, D., Bontempi, E., and Depero, L. E.: Comparison of multiple X-ray fluorescence techniques for elemental analysis of particulate matter collected on air filters, *J. Aerosol Sci.*, 122, 1–10, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.05.003>, 2018.
- Buck, C. S. and Paytan, A.: Evaluation of commonly used filter substrates for the measurement of aerosol trace element solubility, *Limnol Oceanogr. Meth.*, 10, 790–806, <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.790>, 2012.
- Buck, C. S., Aguilar-Islas, A., Marsay, C., Kadko, D., and Landing, W. M.: Trace element concentrations, elemental ratios, and enrichment factors observed in aerosol samples collected during the US GEOTRACES eastern Pacific Ocean transect (GP16), *Chem. Geol.*, 511, 212–224, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.002>, 2019.
- Cardoso, J., Almeida, S. M., Nunes, T., Almeida-Silva, M., Cerqueira, M., Alves, C., Rocha, F., Chaves, P., Reis, M., Salvador, P., Artiñano, B., and Pio, C.: Source apportionment of atmospheric aerosol in a marine dusty environment by ionic/composition mass balance (IMB), *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 13215–13230, <https://doi.org/10.5194/acp-18-13215-2018>, 2018.
- Cheng, Z. L., Lam, K. S., Chan, L. Y., Wang, T., and Cheng, K. K.: Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996, *Atmos. Environ.*, 34, 2771–2783, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00343-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00343-X), 2000.
- Cherif, S., Millet, M., Sanusi, A., Herckes, P., and Wortham, H.: Protocol for analysis of trace metals and other ions in filtered and unfiltered fogwater, *Environ. Pollut.*, 103, 301–308, [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00108-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00108-0), 1998.
- Cho, K. and Wu, C. Y.: Control of molybdenum emission by sorbents: Equilibrium analysis, *J. Environ. Eng.*, 130, 201–204, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2004\)130:2\(201\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:2(201)), 2004.
- Cullen, J. T. and Sherrell, R. M.: Techniques for determination of trace metals in small samples of size-fractionated particulate matter: phytoplankton metals off central California, *Mar. Chem.*, 67, 233–247, [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00060-2), 1999.
- De La Calle, I., Cabaleiro, N., Romero, V., Lavilla, I., and Bendiño, C.: Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review, *Spectrochim. Acta B*, 90, 23–54, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.10.001>, 2013.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Desboeufs, K., Mailhot, G., George, C., and Chaumerliac, N.: Transition metals in atmospheric liquid phases: Sources, reactivity, and sensitive parameters, *Chem. Rev.*, 105, 3388–3431, <https://doi.org/10.1021/Cr040649c>, 2005.
- Dehghani, S., Moore, F., Vasiluk, L., and Hale, B. A.: The geochemical fingerprinting of geogenic particles in road deposited dust from Tehran metropolis, Iran: Implications for provenance tracking, *J. Geochem. Explor.*, 190, 411–423, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.04.011>, 2018.
- Demoz, B. B., Collett, J. L., and Daube, B. C.: On the Caltech Active Strand Cloudwater Collectors, *Atmos. Res.*, 41, 47–62, [https://doi.org/10.1016/0169-8095\(95\)00044-5](https://doi.org/10.1016/0169-8095(95)00044-5), 1996.
- Dhara, S., Misra, N. L., Thakur, U. K., Shah, D., Sawant, R. M., Ramakumar, K. L., and Aggarwal, S. K.: A total reflection X-ray fluorescence method for the determination of chlorine at trace levels in nuclear materials without sample dissolution, *X-Ray Spectrom.*, 41, 316–320, <https://doi.org/10.1002/xrs.2400>, 2012.
- Ervens, B.: Modeling the Processing of Aerosol and Trace Gases in Clouds and Fogs, *Chem. Rev.*, 115, 4157–4198, <https://doi.org/10.1021/cr5005887>, 2015.
- Fomba, K. W., van Pinxteren, D., Müller, K., Iinuma, Y., Lee, T., Collett Jr., J. L., and Herrmann, H.: Trace metal characterization of aerosol particles and cloud water during HCCT 2010, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8751–8765, <https://doi.org/10.5194/acp-15-8751-2015>, 2015.
- Font, A., de Hoogh, K., Leal-Sanchez, M., Ashworth, D. C., Brown, R. J. C., Hansell, A. L., and Fuller, G. W.: Using metal ratios to detect emissions from municipal waste incinerators in ambient air pollution data, *Atmos. Environ.*, 113, 177–186, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.05.002>, 2015.
- Harris, E., Sinha, B., van Pinxteren, D., Tilgner, A., Fomba, K. W., Schneider, J., Roth, A., Gnauk, T., Fahlbusch, B., Mertes, S., Lee, T., Collett, J., Foley, S., Borrmann, S., Hoppe, P., and Herrmann, H.: Enhanced Role of Transition Metal Ion Catalysis During In-Cloud Oxidation of SO₂, *Science*, 340, 727–730, <https://doi.org/10.1126/science.1230911>, 2013.

- Harrison, R. M., Jones, A. M., Gietl, J., Yin, J. X., and Green, D. C.: Estimation of the Contributions of Brake Dust, Tire Wear, and Resuspension to Nonexhaust Traffic Particles Derived from Atmospheric Measurements, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 6523–6529, <https://doi.org/10.1021/es300894r>, 2012.
- He, M. C., Wang, X. Q., Wu, F. C., and Fu, Z. Y.: Antimony pollution in China, *Sci. Total Environ.*, 421, 41–50, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.009>, 2012.
- Herrmann, H., Schaefer, T., Tilgner, A., Styler, S. A., Weller, C., Teich, M., and Otto, T.: Tropospheric Aqueous-Phase Chemistry: Kinetics, Mechanisms, and Its Coupling to a Changing Gas Phase, *Chem. Rev.*, 115, 4259–4334, <https://doi.org/10.1021/cr500447k>, 2015.
- Hutchings, J. W., Robinson, M. S., McIlwraith, H., Triplett Kingston, J., and Herckes, P.: The Chemistry of Intercepted Clouds in Northern Arizona during the North American Monsoon Season, *Water Air Soil Poll.* 199, 191–202, <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9871-0>, 2009.
- Itoh, A., Oshiro, Y., Azechi, S., Somada, Y., Handa, D., Miyagi, Y., Nakano, K., Tanahara, A., and Arakaki, T.: Long-term Monitoring of Metal Elements in Total Suspended Particle Aerosols Simultaneously Collected at Three Islands in Okinawa, Japan, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 12, 326–337, <https://doi.org/10.5572/ajae.2018.12.4.326>, 2018.
- Kchih, H., Perrino, C., and Cherif, S.: Investigation of Desert Dust Contribution to Source Apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} from a Southern Mediterranean Coast, *Aerosol Air. Qual. Res.*, 15, 454–464, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2014.10.0255>, 2015.
- Klockenkämper, R. and von Bohlen, A.: Worldwide distribution of Total Reflection X-ray Fluorescence instrumentation and its different fields of application: A survey, *Spectrochim. Acta B*, 99, 133–137, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.06.010>, 2014a.
- Klockenkämper, R. and von Bohlen, A.: Principles of Total Reflection XRF, in: *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 79–125, <https://doi.org/10.1002/9781118985953.ch02>, 2014b.
- Li, W. J., Wang, Y., Collett, J. L., Chen, J. M., Zhang, X. Y., Wang, Z. F., and Wang, W. X.: Microscopic Evaluation of Trace Metals in Cloud Droplets in an Acid Precipitation Region (vol. 47, pg. 4172, 2013), *Environ. Sci. Technol.*, 47, 6067–6067, <https://doi.org/10.1021/Es402145c>, 2013.
- Li, T., Wang, Y., Zhou, J., Wang, T., Ding, A. J., Nie, W., Xue, L. K., Wang, X. F., and Wang, W. X.: Evolution of trace elements in the planetary boundary layer in southern China: Effects of dust storms and aerosol-cloud interactions, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 122, 3492–3506, <https://doi.org/10.1002/2016jd025541>, 2017.
- Liu, X. H., Wai, K. M., Wang, Y., Zhou, J., Li, P. H., Guo, J., Xu, P. J., and Wang, W. X.: Evaluation of trace elements contamination in cloud/fog water at an elevated mountain site in Northern China, *Chemosphere*, 88, 531–541, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.015>, 2012.
- Losno, R.: Trace metals acting as catalysts in a marine cloud: a box model study, *Phys. Chem. Earth Pt. B*, 24, 281–286, [https://doi.org/10.1016/S1464-1909\(98\)00051-3](https://doi.org/10.1016/S1464-1909(98)00051-3), 1999.
- Ma, C. J., Tohno, S., Kasahara, M., and Hayakawa, S.: Determination of the chemical properties of residues retained in individual cloud droplets by XRF microprobe at SPring-8, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 217, 657–665, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2003.12.042>, 2004.
- Milando, C., Huang, L., and Batterman, S.: Trends in PM_{2.5} emissions, concentrations and apportionments in Detroit and Chicago, *Atmos. Environ.*, 129, 197–209, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.01.012>, 2016.
- Miller, A. J., Raduma, D. M., George, L. A., and Fry, J. L.: Source apportionment of trace elements and black carbon in an urban industrial area (Portland, Oregon), *Atmos. Pollut. Res.*, 10, 784–794, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.12.006>, 2019.
- Motellier, S., Lhaute, K., Guiot, A., Golanski, L., Geoffroy, C., and Tardif, F.: Direct quantification of airborne nanoparticles composition by TXRF after collection on filters, *J. Phys. Conf. Ser.*, 304, 012009, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/304/1/012009>, 2011.
- Okuda, T., Fujimori, E., Hatoya, K., Takada, H., Kumata, H., Nakajima, F., Hatakeyama, S., Uchida, M., Tanaka, S., He, K. B., Ma, Y. L., and Haraguchi, H.: Rapid and Simple Determination of Multi-Elements in Aerosol Samples Collected on Quartz Fiber Filters by Using EDXRF Coupled with Fundamental Parameter Quantification Technique, *Aerosol Air Qual. Res.*, 13, 1864–1876, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.11.0308>, 2013.
- Pacyna, E. G., Pacyna, J. M., Fudala, J., Strzelecka-Jastrzab, E., Hlawiczka, S., Panasiuk, D., Nitter, S., Pregger, T., Pfeiffer, H., and Friedrich, R.: Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe, *Atmos. Environ.*, 41, 8557–8566, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.07.040>, 2007.
- Pan, Y. P., Wang, Y. S., Sun, Y., Tian, S. L., and Cheng, M. T.: Size-resolved aerosol trace elements at a rural mountainous site in Northern China: Importance of regional transport, *Sci. Total Environ.*, 461, 761–771, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.065>, 2013.
- Pant, P., and Harrison, R. M.: Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review, *Atmos. Environ.*, 77, 78–97, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.028>, 2013.
- Passananti, M., Vinatier, V., Delort, A. M., Mailhot, G., and Brigante, M.: Siderophores in Cloud Waters and Potential Impact on Atmospheric Chemistry: Photoreactivity of Iron Complexes under Sun-Simulated Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 50, 9324–9332, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02338>, 2016.
- Patey, M. D., Achterberg, E. P., Rijkenberg, M. J., and Pearce, R.: Aerosol time-series measurements over the tropical Northeast Atlantic Ocean: Dust sources, elemental composition and mineralogy, *Mar. Chem.*, 174, 103–119, <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.06.004>, 2015.
- Prost, J., Wobrauschek, P., and Strelci, C.: Quantitative total reflection X-ray fluorescence analysis of directly collected aerosol samples, *X-Ray Spectrom.*, 46, 454–460, <https://doi.org/10.1002/xrs.2752>, 2017.
- Shelley, R. U., Morton, P. L., and Landing, W. M.: Elemental ratios and enrichment factors in aerosols from the US-GEOTRACES North Atlantic transects, *Deep-Sea Res. Pt. II*, 116, 262–272, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.12.005>, 2015.
- Steinboff, G., Haupt, O., and Dannecker, W.: Fast determination of trace elements on aerosol-loaded filters by X-ray fluorescence analysis considering the inhomogeneous elemental distribution, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 366, 174–177, <https://doi.org/10.1007/s002160050034>, 2000.

- Stosnach, H.: Environmental trace-element analysis using a bench-top total reflection X-ray, fluorescence spectrometer, *Anal. Sci.*, 21, 873–876, <https://doi.org/10.2116/analsci.21.873>, 2005.
- Tian, H. Z., Zhou, J. R., Zhu, C. Y., Zhao, D., Gao, J. J., Hao, J. M., He, M. C., Liu, K. Y., Wang, K., and Hua, S. B.: A Comprehensive Global Inventory of Atmospheric Antimony Emissions from Anthropogenic Activities, 1995–2010, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 10235–10241, <https://doi.org/10.1021/es405817u>, 2014.
- Towett, E. K., Shepherd, K. D., and Cadisch, G.: Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF), *Sci. Total Environ.*, 463, 374–388, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.068>, 2013.
- Upadhyay, N., Majestic, B. J., Prapaipong, P., and Herckes, P.: Evaluation of polyurethane foam, polypropylene, quartz fiber, and cellulose substrates for multi-element analysis of atmospheric particulate matter by ICP-MS, *Anal. Bioanal. Chem.*, 394, 255–266, <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2671-6>, 2009.
- van Pinxteren, D., Fomba, K. W., Spindler, G., Müller, K., Poulain, L., Iinuma, Y., Loschau, G., Hausmann, A., and Herrmann, H.: Regional air quality in Leipzig, Germany: detailed source apportionment of size-resolved aerosol particles and comparison with the year 2000, *Faraday Discuss.*, 189, 291–315, <https://doi.org/10.1039/c5fd00228a>, 2016.
- VanCuren, R. A., Cahill, T., Burkhardt, J., Barnes, D., Zhao, Y. J., Perry, K., Cliff, S., and McConnell, J.: Aerosols and their sources at Summit Greenland - First results of continuous size- and time-resolved sampling, *Atmos. Environ.*, 52, 82–97, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.047>, 2012.
- Venter, A. D., van Zyl, P. G., Beukes, J. P., Josipovic, M., Hendriks, J., Vakkari, V., and Laakso, L.: Atmospheric trace metals measured at a regional background site (Welge-gund) in South Africa, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 4251–4263, <https://doi.org/10.5194/acp-17-4251-2017>, 2017.
- Vlastelic, I., Suchorski, K., Sellegri, K., Colomb, A., Nauret, F., Bouvier, L., and Piro, J. L.: The trace metal signature of atmospheric aerosols sampled at a European regional background site (puy de Dôme, France), *J Atmos Chem*, 71, 195–212, <https://doi.org/10.1007/s10874-014-9290-0>, 2014.
- von Bohlen, A. and Fernández-Ruiz, R.: Experimental evidence of matrix effects in total-reflection X-ray fluorescence analysis: Coke case, *Talanta*, 209, 120562, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120562>, 2020.
- Wagner, A., and Mages, M.: Total-Reflection X-ray fluorescence analysis of elements in size-fractionated particulate matter sampled on polycarbonate filters - Composition and sources of aerosol particles in Göteborg, Sweden, *Spectrochim. Acta B*, 65, 471–477, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.02.007>, 2010.
- Wedepohl, K. H.: The Composition of the Continental-Crust, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 59, 1217–1232, 1995.
- Weller, R., Woltjen, J., Piel, C., Resenberg, R., Wagenbach, D., König-Langlo, G., and Kriews, M.: Seasonal variability of crustal and marine trace elements in the aerosol at Neumayer station, Antarctica, *Tellus B*, 60, 742–752, <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2008.00372.x>, 2008.
- Woelfl, S., Mages, M., and Encina, F.: Cold plasma ashing improves the trace element detection of single *Daphnia* specimens by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 58, 2157–2168, [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00196-4](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00196-4), 2003.
- Xu, X. M., Chen, J. M., Zhu, C., Li, J. R., Sui, X., Liu, L., and Sun, J. F.: Fog composition along the Yangtze River basin: Detecting emission sources of pollutants in fog water, *J. Environ. Sci.-China*, 71, 2–12, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.09.018>, 2018.
- Zhang, R., Cao, J. J., Tang, Y. R., Arimoto, R., Shen, Z. X., Wu, F., Han, Y. M., Wang, G. H., Zhang, J. Q., and Li, G. H.: Elemental profiles and signatures of fugitive dusts from Chinese deserts, *Sci. Total Environ.*, 472, 1121–1129, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.011>, 2014.
- Zhao, J. H., Yan, X., Zhou, T. Y., Wang, J., Li, H. Y., Zhang, P., Ding, H., and Ding, L.: Multi-throughput dynamic microwave-assisted leaching coupled with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for heavy metal analysis in soil, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 30, 1920–1926, <https://doi.org/10.1039/c5ja00233h>, 2015.
- Zhu, C., Tian, H., and Hao, J.: Global anthropogenic atmospheric emission inventory of twelve typical hazardous trace elements, 1995–2012, *Atmos. Environ.*, 220, 117061, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117061>, 2019.



Atmospheric chemistry of ketones: Reaction of OH radicals with 2-methyl-3-pentanone, 3-methyl-2-pentanone and 4-methyl-2-pentanone

Yangang Ren ^a, El Mehdi El Baramoussi ^b, Véronique Daële ^a, Abdelwahid Mellouki ^{a,c},

^a Institut de Combustion, Aérodynamique, Réactivité et Environnement (ICARE), CNRS (UPR 3021), Observatoire des Sciences de l'Univers en région Centre (OSUC), 1C Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France

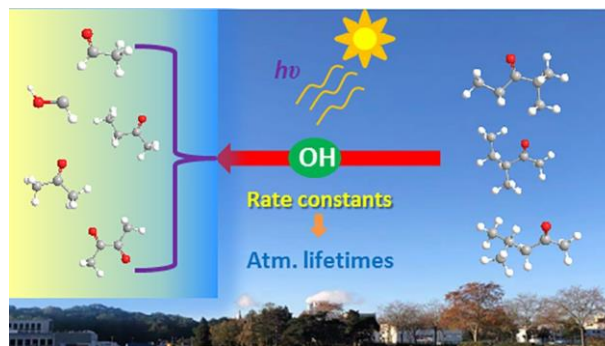
^b Earth Sciences Department, Scientific Institute, Mohammed V- University, Rabat 10106, Morocco

^c Environment Research Institute, School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Qingdao 266237, China

HIGHLIGHTS

- Room temperature rate constants are determined for the reactions of 2M3P, 3M2P and 4M2P with OH radicals;
- This work constitutes the first temperature dependence study of the reactions of OH with 2M3P and 3M2P;
- OH-initiated oxidation products of the studied ketones have been investigated under atmospheric conditions;
- Mechanistic degradation schemes of the investigated ketones are proposed mainly based on the experimental data;
- The new kinetic and mechanistic information enabled to discuss the atmospheric fate of the studied ketones.

GRAPHICAL ABSTRACT



article info

Article history:

Received 17 January 2021

Received in revised form 22 February 2021

Accepted 27 February 2021

Available online 17 March 2021

Editor: Jianmin Chen

Keywords:

OH radicals

Ketones

Kinetics

Reaction mechanism

abstract

This work reports new kinetic and mechanistic information on the atmospheric chemistry of ketones. Both absolute and relative rate methods were used to determine the rate constants for OH reactions with 2-methyl-3-pentanone (2M3P), 3-methyl-2-pentanone (3M2P) and 4-methyl-2-pentanone (4M2P), three widely used compounds in the industry. This work constitutes the first temperature dependence study of the reactions of OH with 2M3P and 3M2P. The following rate constants values are recommended at 298 K (in $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$): $k_{\text{OH}+2\text{M3P}} = 3.49 \pm 0.5$; $k_{\text{OH}+3\text{M2P}} = 6.02 \pm 0.14$ and $k_{\text{OH}+4\text{M2P}} = 11.02 \pm 0.42$. The following Arrhenius expressions (in units of $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) adequately describe the measured rate constants for OH reactions with 2M3P and 3M2P in the temperature range 263–373 K: $k_{2\text{M3P}} = (2.33 \pm 0.06) \times 10^{-12} \exp((127.4 \pm 18.6)/T)$ and $k_{3\text{M2P}} = (1.05 \pm 0.14) \times 10^{-12} \exp((537 \pm 41)/T)$. Products studies from the reactions of OH with the investigated ketones were conducted in a 7.3 m³ simulation chamber using PTR-ToF-MS, UHPLC-MS and GC-MS. A series of short chain carbonyl compounds including formaldehyde, acetone, acetaldehyde, 2-butanone and 2-methylpropanal were observed as products. Combining the yields of carbonyls measured with those estimated from the SAR method, we propose various mechanistic degradation schemes of the investigated ketones initiated by reaction with OH radicals.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author at: Environment Research Institute, School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Qingdao 266237, China.

E-mail address: mellouki@cns-orleans.fr (A. Mellouki).

1. Introduction

Ketones are widely used in the chemical industry (e.g. as solvents and intermediates); hence, a substantial fraction of these substances can be released into the atmosphere (Calvert et al., 2011; Mellouki et al., 2015). They are also formed in the atmosphere during the oxidation of other hydrocarbons. Significant amounts of ketones are emitted into the atmosphere and thus they are considered as ubiquitous pollutants in the atmosphere where they become available for photochemical transformation (Burkholder et al., 2015). Their degradation is mainly initiated by their photolysis and reaction with OH radicals. Photolysis is the dominant loss process at high altitudes while the reaction with OH radicals is predominant near the surface. Depending on the chemical structure and their degradation processes, ketones constitute a potential source of free radicals, organic acids, organic nitrates, secondary organic aerosols, and contribute to ozone formation (Mellouki et al., 2015).

Previous kinetic and products studies have mostly focused on the investigation of the reactions of OH with relatively short and straight-chain ketones, e.g. acetone and 2-butanone, 2-pentanone, 3-pentanone, 2-hexanone and 3-hexanone (Calvert et al., 2011). Only a limited number of studies have been performed so far on the OH-initiated oxidation of the long and branched chain ketones e.g. 3-methyl-butanone, 4-methyl-2-pentanone and 5-methyl-2-hexanone (Atkinson and Aschmann, 1995; Atkinson et al., 2000; Cuevas et al., 2004; Le Calvé et al., 1998). In light of the importance of ketones in the atmospheric chemistry, it is of importance to further investigate the degradation processes of ketones having different chemical structures. The present work is dedicated to an experimental investigation of the reactions of OH radicals with three branched ketones: 2-methyl-3-pentanone (2M3P, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3-methyl-2-pentanone (3M2P, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$) and 4-methyl-2-pentanone (4M2P, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), which are widely used as solvents or as intermediates in the chemical industry (Williams et al., 2017). We report the rate constant values and the products formed from the reactions of 2M3P, 3M2P, and 4M2P with OH radicals:

OH + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow$ products $\delta 1\text{p}$

OH + $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow$ products $\delta 2\text{p}$

OH + $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow$ products $\delta 3\text{p}$

This work provides the first determination of the rate constant of OH reaction with 2M3P and the second one for that with 3M2P. In addition, we report the first measurement of the temperature dependence for

reactions (1) and (2). The OH-initiated oxidation mechanism of 2M3P and 3M2P have not been investigated earlier, hence, we present in this work the first mechanistic studies of reactions (1) and (2). In addition to the experimental studies, our work aimed at better defining the reactivity and atmospheric fate of the studied ketones toward the OH radicals.

2. Experimental and material

The experiments have been performed using two complementary systems (i) pulsed laser photolysis–laser-induced fluorescence (PLP-LIF) and (ii) two atmospheric simulation chambers (200 L and 7.3 m³) at ICARE (CNRS - Orléans, France). The rate constants for the reaction of OH with 2M3P, 3M2P and 4M2P have been measured using both absolute (AR) and relative (RR) rate methods by employing the PLP-LIF and the 200 L simulation chamber. The OH-initiated oxidation mechanisms of the three ketones were investigated in the 7.3 m³ ICARE simulation chamber.

2.1. Relative rate method

All the experiments were performed at ambient temperature ($T \approx 295 \pm 4$ K) and pressure ($P \approx 760$ Torr) in the 200 L ICARE chamber, made of FEP Teflon, that has been previously described elsewhere (Bernard, 2009; Bernard et al., 2012; Ren et al., 2018). A GC-FID (supplementary information, SI) was employed here to follow the chemical loss. The reactions rate constants were determined by following the parallel decays of the ketones and reference compounds resulting from the reaction with OH radicals and other additional losses such as photolysis, leaks and sampling:

OH + ketone $\rightarrow$ products $k_{\text{ketone_RR}}$

OH + reference $\rightarrow$ products k_{ref}

ketone=reference $\rightarrow$ loss k_{loss}

k_{1_RR} , k_{2_RR} , k_{3_RR} and k_{ref} are the rate constants for the reaction of OH with 2M3P, 3M2P, 4M2P and reference compounds, respectively. k_{loss} is the loss rates of the studied ketones and reference compounds by dilution and on the wall of the chamber.

The typical experimental procedure consisted in:

- (1) series of tests prior to the initiation of the reaction: (i) mix in the chamber ketones in air without irradiation for 1 h to check the possible wall loss; (ii) ketones in air with irradiation (2–4 lamps emitting at 254 nm) for 1 h to check for their photolysis; (iii) ketones + H_2O_2 in air without irradiation for 1 h to verify possible dark reactions. The same tests have been conducted for the reference compounds. These tests showed that there were no significant losses from wall, dark reactions or photolysis of the ketones and reference compounds.
- (2) The reactions of OH with the ketones and reference compounds were initiated once OH radicals were generated via photolysis of H_2O_2 at 254 nm.

Assuming that the ketones and reference compounds are lost only by reaction with OH radicals, it can be shown that:

$$\frac{[\text{ketone}]_t}{[\text{ketone}]_0} = \frac{[\text{reference}]_t}{[\text{reference}]_0} \exp(-k_{\text{ref}}t) \exp(-k_{\text{ketone_RR}}t)$$

where $[\text{ketone}]_0$, $[\text{ketone}]_t$, $[\text{reference}]_0$, and $[\text{reference}]_t$ are the corresponding concentrations of ketone and reference compounds at initial reaction time and t . Hence, plots of $\ln([\text{ketone}]_t/[\text{ketone}]_0)$ against $\ln([\text{reference}]_t/[\text{reference}]_0)$ should be straight lines with the slope = $k_{\text{ketone_RR}}/k_{\text{ref}}$ and zero intercept.

2.2. Pulsed laser photolysis-laser induced fluorescence (PLP-LIF)

The apparatus employed in this work has been described in detail previously in a number of publications from our group (Le Calvé et al., 1998; Mellouki et al., 1995). The decay rate of OH was governed by its reactions with the ketone and H_2O_2 in addition to its removal from the detection zone by diffusion:

OH + ketone $\rightarrow$ Products $k_{\text{ketone_LIF}}$

OH + $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$ $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$

OH $\rightarrow$ diffusional loss k_{diff}

k_{1_LIF} , k_{2_LIF} , k_{3_LIF} , $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$, and k_{diff} are the OH reactions rate constants with ketones, H_2O_2 and the diffusional loss, respectively. All experiments were carried out under pseudo-first-order conditions by maintaining

$[\text{ketone}] \gg [\text{OH}]$. According to the above reactions sequences, the decay of OH concentration should follow the pseudo-first order rate law:

$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 \exp(-k't) \quad (2)$$

where k' is the pseudo-first order rate constant that combines all OH loss processes:

$$k' = k_{\text{ketone_LIF}} + k_{\text{ketone}} + k_0' \quad \text{where } k_0' = k_{\text{H}_2\text{O}_2} + k_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{diff}} \quad (3)$$

The OH concentration at various reaction times (delay between the photolysis pulses and the probe pulses) were determined by the LIF signal at each decay time. The values of k' and k_0' were extracted from the linear least-square analysis of OH LIF signal plotted vs. decay time in the presence and absence of the investigated ketone. The linear least-squares fit of the data $k'-k_0'$ vs. various ketone concentrations gives the second-order rate constant $k_{\text{ketone_LIF}}$.

The 2M3P and 3M2P were premixed in a 10 L glass light-tight bulb with helium to form (1.0–1.8)% mixtures. The experiments were performed at a total pressure $P \approx 100$ Torr of helium in the temperature range $T = (253\text{--}376)$ K. The ketones concentrations were calculated from their mass flow, pressure and temperature in the reaction cell. Pressure inside the reaction cell was measured with a capacitive manometer connected in the entrance of the cell.

2.3. Products studies

The experiments to explore the products formation from the reactions of 2M3P, 4M2P and 3M2P with OH radicals were conducted in the 7.3 m³ chamber made of Teflon foil and operating at room temperature ($T = 295$ K) and 760 Torr of purified air (RH < 2%). The experimental set-up has been described previously (Ren et al., 2019; Ren et al., 2020).

The analysis of the chemicals (organic reactants and products) was performed with in-situ Fourier Transform Infrared Spectrometry (Nicolet 5700 Magna spectrometer), online Proton Transfer Reaction - Time of Flight - Mass Spectrometer (PTR-ToF-MS, IONICON 8000), offline analysis by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Perkin Elmer GC-MS Clarus 600C) and Ultra-High Performance Liquid Chromatograph-Mass Spectrometry (UHPLC-MS, Shimadzu LCMS-2020 Nexera X2). The detailed information of the employed instruments is provided in supplementary information (SI).

2.4. Chemicals

H₂O₂ (50 wt%) solution was obtained from Prolabo and used as received in the chamber experiments while in the PLP-LIF experiments, it was concentrated by bubbling helium through it to reduce the water content for several days prior to use, continually concentrated during the course of the experiments and introduced into the reaction cell by passing a small flow of helium through a glass bubbler containing it. Helium carrier gas (Alphagaz 2, UHP certified >99.9999%) was used without further purification. The used chemicals were high purity commercial samples, 2M3P (~97%, Aldrich), 4M2P (99.5%, Aldrich), 3M2P (99%, Aldrich), propane (99.95%, Air liquid company), n-butane (99.5%, Air liquid company), hexane (>97%, Aldrich) and cyclohexane (>99.9%, Aldrich). All the liquid compounds were further purified by repeating freeze, pump, thaw cycles and fractional distillation before use. GCMS/UHPLC-MS analysis of the used samples did not show any substantial concentrations of reactive impurities.

3. Results

3.1. Reactions rate constants measurement: RR method

Propane, n-butane, n-hexane and cyclohexane were used as reference compounds. The initial concentrations of the ketones and reference

compounds were in the range (2–30) ppm. The reactions rate constants of reference compounds with OH used are: $k_{\text{propane}} = (1.01 \pm 0.15) \times 10^{-12}$ (Atkinson et al., 2006), $k_{\text{n-butane}} = (2.30 \pm 0.35) \times 10^{-12}$ (Atkinson et al., 2006), $k_{\text{n-hexane}} = (5.07 \pm 1.00) \times 10^{-12}$ (Atkinson, 2003) and $k_{\text{cyclohexane}} = (6.84 \pm 1.36) \times 10^{-12}$ (Atkinson, 2003), unit in cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ at $T = 292 \pm 2$ K.

Fig. 1(a–c) shows the decay losses of the ketones vs. those of the reference compounds ($\ln([\text{ketone}]_t/[\text{ketone}]_0)$ against $\ln([\text{ref}]_t/[\text{ref}]_0)$). The linear regression takes into account errors in $\ln([\text{ketone}]_t/[\text{ketone}]_0)$ and $\ln([\text{ref}]_t/[\text{ref}]_0)$ values. This calculation was carried out based on the program developed by Brauers and Finlayson-Pitts (1997), leading to straight line slope $k_{\text{ketone_RR}}/k_{\text{ref}}$. The relative rate ratios, $k_{\text{ketone_RR}}/k_{\text{ref}}$, obtained for the studied ketones are shown in Table S1 as well as the rate constants values, $k_{\text{ketone_RR}}$. The reported uncertainty for each $k_{\text{ketone_RR}}$ is a combination, in propagation of uncer-

tainty $\frac{k_{\text{ketone_RR}}}{k_{\text{ref}}} = \frac{1}{k_{\text{ref}}} \left(\frac{\sigma_{k_{\text{ketone_RR}}}}{k_{\text{ketone_RR}}} + \frac{\sigma_{k_{\text{ref}}}}{k_{\text{ref}}} \right)$ (Ren et al., 2020), of the error in $\frac{k_{\text{ketone_RR}}}{k_{\text{ref}}}$ and the error of k_{ref} . The recommended rate constant values as k_{av} in Table S1 are derived from the weighted average of $k_{\text{ketone_RR}}$ relative to the different references:

$$k_{\text{average}} = \frac{1}{\sum w_i} \sum w_i k_i \quad \text{where } w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (4)$$

where $w_i = 1/\sigma_i$, σ_i is the error, and k_i is the rate coefficient obtained with each individual reference.

The error (σ_{av}) was given by:

$$\sigma_{\text{av}} = \frac{1}{\sum w_i} \sqrt{\sum w_i^2 \sigma_i^2} \quad (5)$$

3.2. Reactions rate constants measurements: AR method

The possible contribution of secondary OH reaction with the radicals produced in ketone+OH to the measured rate constants were made negligible by using high $[\text{ketone}]/[\text{OH}]$ ratios, typically in the range (100–10,000), and low $[\text{OH}]$ initial concentrations. Fig. S1 shows the plot of $k'-k_0'$ vs. $[\text{ketone}]$ for 2M3P and 3M2P obtained at room temperature and from which k_{LIF} and k_{LIF} were derived. The quoted errors for k_{LIF} and k_{LIF} include the statistical errors (2σ from the linear least-square analysis) and estimated systematic error (5% due to the uncertainties in the measured concentration).

Tables S2 and S3 summarize the experimental conditions and the pseudo-first order rate constants over the temperature range 253–376 K for 2M3P + OH and 3M2P + OH, respectively. The plots are presented in Fig. 2. Combining the results obtained from both AR and RR methods, we derived the following Arrhenius expression in the temperature range $T = 253\text{--}376$ K:

$$k_1 = 0.06 \times 10^{-12} \exp(-1274/T) \quad \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 0.14 \times 10^{-12} \exp(-537/T) \quad \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

3.3. Products formation from the ketones + OH radicals

A series of experiments were conducted to investigate the OH-initiated degradation mechanisms of 2M3P, 3M2P and 4M2P in the presence of NO using the photolysis of H₂O₂ at 254 nm as OH source. The experiments were carried out in the 7.3 m³ ICARE chamber along with the following analytical techniques: FTIR, PTR-ToF-MS, HCHO monitor, UHPLC-MS and GC-MS. Table 1 summarizes the experimental conditions and the results obtained. The initial concentrations of the ketones were in the range 90–1100 ppb. The typical experimental procedure consisted in monitoring the ketones concentrations, for ≈ 1 h: (i) without irradiation in order to check their possible wall loss; (ii)

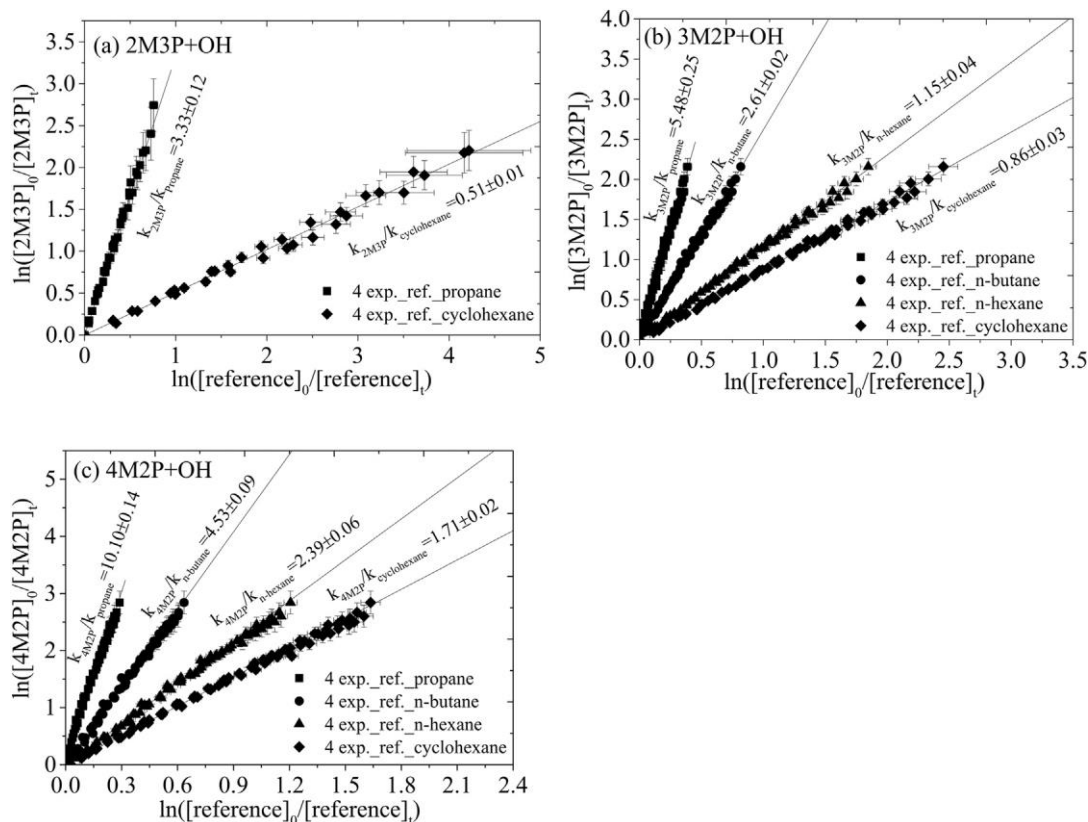


Fig. 1. (a–c): Plots of relative kinetic data from the reaction of 2M3P (a), 3M2P (b) and 4M2P (c) with OH radicals using propane, n-butane, n-hexane and cyclohexane as reference compounds. 4 exp. = 4 runs. Ref. = reference.

with irradiation on (254 nm) to check possible photolysis decomposition; (iii) in the presence of H_2O_2 and NO without irradiation to verify possible dark reactions; (iv) then the photolysis of the later gas mixture initiates the reaction of ketones with OH radicals. No significant wall loss or dark reactions have been observed for the studied ketones. However, the photolysis of 2M3P, 3M2P and 4M2P showed a decrease of these compounds and formation of a series of products. The photolysis rate constants J and the products formed are shown in Table S4. These data were used to correct the 2M3P, 3M2P and 4M2P consumption and products formation from the reaction of OH radicals.

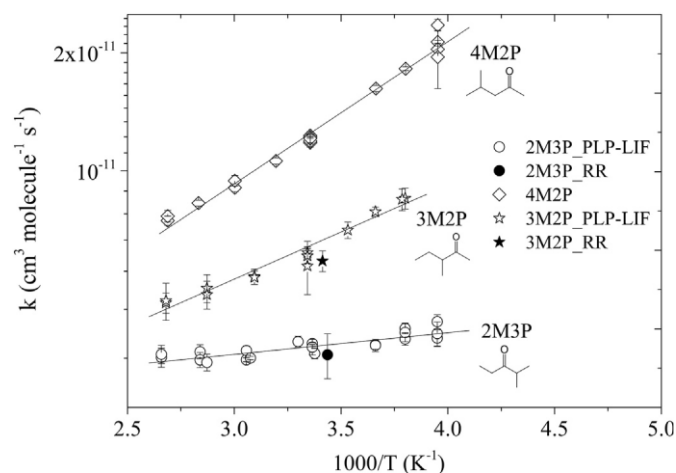


Fig. 2. Plots of k_{2M3P} and k_{3M2P} vs $1000/T$. The solid lines represent the Arrhenius parameter least-squares fits to the individual data points at different temperatures. The uncertainty of each point is 2σ . The temperature dependence data for reaction of OH radicals with 4M2P are from Le Calvé et al. (1998).

3.3.1. 2M3P + OH

PTR-ToF-MS showed the formation of acetone ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) and acetaldehyde (CH_3CHO) at m/z 59.049 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\text{H}^+$) and 45.034 (CH_3CHOH^+), respectively. The formation of formaldehyde (HCHO) was confirmed by the specific and sensitive monitor (Aerolaser 4021). UHPLC-MS analysis indicated the formation of acetone, acetaldehyde, formaldehyde and propanal ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) (Fig. S2). The formation of acetone was also confirmed by GC-MS (Fig. S3). The products formation from the photolysis of 2M3P (Table S4) and their losses due to the photolysis (Table S4) and reaction with OH radicals (Atkinson et al., 2006; Calvert et al., 2008) and dilution (decay of SF_6) were taken into account to derive the formation yields of acetone, acetaldehyde and formaldehyde from 2M3P + OH reaction using the equation reported by Ren et al. (2018) (see details in SI). The amounts of product formed versus the consumption of 2M3P by PTR-ToF-MS, plotted in Fig. 3a, enabled to calculate the formation yields using the least-squares analyses. The obtained data are summarized in Table 1. (e.g. formaldehyde $34.0 \pm 6.0\%$, acetone $79.8 \pm 3.0\%$, and acetaldehyde $104.3 \pm 10\%$).

3.3.2. 3M2P + OH

GC-MS showed the formation of acetone and 2-butanone as reaction products (Fig. S3). 2-Butanone, formaldehyde, acetaldehyde and propanal were detected by UHPLC-MS (Fig. S2). Formaldehyde was quantified by the Aerolaser A4021 monitor, 2-butanone, 2,3-butanedione and acetaldehyde were quantified using PTR-ToF-MS. The corrected amounts (from the contributions of photolysis and reaction with OH) of the formed products versus the consumption of 3M2P are plotted in Fig. 3b. The least-squares analyses lead to the formation yields given in Table 1 (e.g. formaldehyde $35.4 \pm 1.1\%$, 2-butanone $39.8 \pm 1.9\%$, 2,3-butanedione $2.5 \pm 1.8\%$, and acetaldehyde $109.2 \pm 6.1\%$).

Table 1

Experimental conditions and products formation for the reaction of 2M3P, 3M2P and 4M2P with OH radical at $T = 296 \pm 2$ K and atmospheric pressure.

	Exp.	[ketone] ₀ (ppb)	Formaldehyde (%) ^c	Acetone (%) ^c	2-butanone (%) ^c	2,3-BD ^a , 2MP ^b (%) ^c	Acetaldehyde (%) ^c
2M3P	1	1094	^d	83.1 ± 1.2			^d
	2	514	28.1 ± 0.1	81.9 ± 0.6			101.7 ± 5.7
	3	161	33.3 ± 0.1	75.9 ± 0.9			105.3 ± 1.4
	4	206	^d	80.5 ± 0.1			107.4 ± 3.8
	5	93	40.6 ± 0.5	77.7 ± 1.0			102.9 ± 7.2
	Average		34.0 ± 6.0	79.8 ± 3.0			104.3 ± 10
3M2P			Carbon balance ^e (%)				
	1	523	34.5 ± 0.1		40.9 ± 0.4	1.2 ± 0.1 ^a	104.4 ± 1.6
	2	389	35.2 ± 1.1		39.3 ± 1.8	1.8 ± 0.5 ^a	115.7 ± 2.1
	3	92	36.6 ± 1.2		39.1 ± 0.6	4.5 ± 0.7 ^a	107.4 ± 5.5
	Average		35.4 ± 1.1		39.8 ± 1.9	2.5 ± 1.8 ^a	109.2 ± 6.1
			Carbon balance ^e (%)				
4M2P	1	580	52.6 ± 0.2	87.3 ± 1.8		7.3 ± 0.2 ^b	
	2	630	51.9 ± 0.3	^d		^d	
	3	100	51.3 ± 3.5	87.5 ± 1.3		14.1 ± 0.4 ^b	
	Average		51.9 ± 3.5	87.4 ± 2.2		10.7 ± 4.8 ^b	
			Carbon balance ^e (%)				
			59.5 ± 3.1				

^a 2,3-BD = 2,3-butanedione;^b 2MP = 2-methylpropanal;^c Indicated errors are 2σ standard deviations combined with estimated overall uncertainties of instruments and statistic errors.^d The instrument did not function during this period.^e Carbon balance = (yield₁ × number of carbon₁/100 + yield₂ × number of carbon₂/100 + ...) / 6 × 100%.

3.3.3. 4M2P + OH

Acetone and 2-methylpropanal were detected as products using GC–MS (Fig. S3). The presence of acetone, formaldehyde and acetaldehyde were confirmed by UHPLC–MS (Fig. S2). Formaldehyde was quantified by the Aerolaser 4021 monitor, acetone, 2-methylpropanal and acetaldehyde were quantified using PTR-ToF-MS. The amounts of formed products versus the consumption of the 4M2P are plotted in Fig. 3c. The least-squares analyses lead to the formation yields given in Table 1 (e.g. formaldehyde 51.9 ± 3.5%, acetone 87.4 ± 2.2%, and 2-methylpropanal 10.7 ± 4.8%).

4. Discussion

4.1. Comparison with literature data

The rate constant values for the reactions of the studied ketones (2M3P, 4M2P and 3M2P) with OH obtained in the present work are compared with the literature data for k_2 and k_3 in Table 2. We report here the first determination for k_1 . It has to be noted that the reaction of 4M2P with OH has been already investigated in a previous study from our laboratory using PLP-LIF technique (Le Calvé et al., 1998).

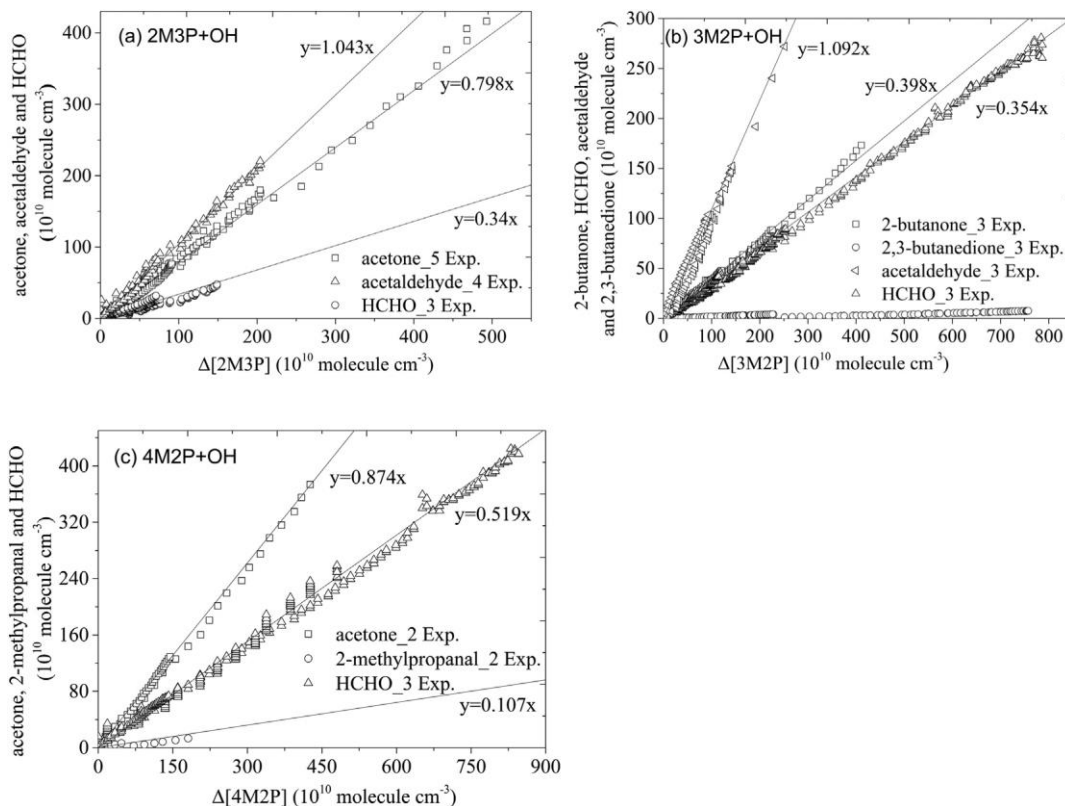


Fig. 3. (a–c): Plots of the amounts of formed products vs the consumed 2M3P (a) and 3M2P (b) and 4M2P (c), respectively. The concentration of products are corrected by their formation from the photolysis (254 nm) of 2M3P, 3M2P and 4M2P and their consumption by reacting with the OH radical, photolyzing (254 nm irradiation), diluting (decay rate of SF₆). The acetone, acetaldehyde, 2-butanone, 2,3-butanedione, 2-methylpropanal were monitored by PTR-ToF-MS and HCHO was followed by the Aerolaser 4021 monitor. Exp. = experiment.

Table 2 shows a good agreement between the values of k_1 , k_2 and k_3 obtained using both absolute and relative methods. Furthermore, the value of k_2 from this work is in good agreement with the only existing previous relative measurement (Tuazon et al., 2003). There are several studies on k_3 (Atkinson et al., 1982; Cox et al., 1980; Le Calvé et al., 1998; O'Rji and Stone, 1992; Winer et al., 1976). The reported k_3 values from different groups are in fair agreement, except that from Winer et al. (1976) which is lower than the others. Calvert et al. (2011) recommended the Arrhenius expression $k = 8.0 \times 10^{-13} \times \exp(828/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and a rate constant of $k = 12.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 298 K (uncertainty was estimated to be $\pm 15\%$).

4.2. Structure-reactivity relationships: OH + ketones

The obtained rate constants of the studied reactions at 298 K can be also compared with the calculated ones using three structure-reactivity relationship (SAR) methods:

- (1) Using the Kwok and Atkinson proposed SAR in which calculation of H-atom abstraction is based on the estimation of $\backslash\text{CH}<$, $\backslash\text{CH}_2\backslash$ and $\backslash\text{CH}_3$ group rate constants. Assuming these groups rate constants depend only on the identity of substituents attached to these groups:

$$k_{\text{CH}_3-\text{X}} = \frac{1}{4} k_{\text{prim}} F_{\text{X}} + k_{\text{X}-\text{CH}_2-\text{Y}} \frac{1}{4} k_{\text{sec}} F_{\text{X}} F_{\text{Y}} + k_{\text{X}-\text{CH}-\text{Y}} \frac{1}{4} k_{\text{tert}} F_{\text{X}} F_{\text{Y}} F_{\text{Z}}$$

At 298 K, the following parameters were used to calculate k_1 , k_2 and k_3 : $k_{\text{prim}} = 0.136$, $k_{\text{sec}} = 0.934$, $k_{\text{tert}} = 1.94$ (units in $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$). $F_{(-\text{CH}_3)} = 1$, $F_{(-\text{CH}_2-)} = F_{(-\text{CH}-)} = F_{(>\text{C}-)} = 1.23$, $F_{(>\text{CO})} = 0.75$, $F_{(-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R})} = 3.9$ (Kwok and Atkinson, 1995). As shown in Table 2, the calculated rate constant values are: $k_{2\text{M3P}} = 3.02 \times 10^{-12}$, $k_{3\text{M2P}} = 3.38 \times 10^{-12}$ and $k_{4\text{M2P}} = 8.86 \times 10^{-12}$ (units in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$). The agreement between the calculated $k_{2\text{M3P}}$ and $k_{4\text{M2P}}$ and the experimental ones is fairly good but a disagreement is observed between the calculated and the measured $k_{3\text{M2P}}$. Both the calculated and experimental values indicate that $k_{4\text{M2P}} > k_{3\text{M2P}} > k_{2\text{M3P}}$. This is line with the fact that $k(\backslash\text{CH}<) > k(\backslash\text{CH}_2\backslash) > k(\backslash\text{CH}_3)$ in the β position relative to C=O group.

- (2) Additivity method in which the rate constants for OH reaction with ketones $\text{RC}(\text{O})\text{R}'$ can be calculated by assuming that the reactivity

of the R and R' (alkyl groups) on either side of the C=O are independent and additive: $k_{\text{RC}(\text{O})\text{R}'} = k_{(\text{R})} + k_{(\text{R}')} (Wallington and Kurylo, 1987)$. Using the rate constants values for various groups, $k_{(\text{R})}$, calculated previously from our group (Le Calvé et al., 1998) as shown in Table S5: $k_{(\text{n-C}_2\text{H}_5)} = 1.0$, $k_{(\text{isoC}_3\text{H}_7)} = 2.7$, $k_{(\text{n-CH}_3)} = 0.1$ and $k_{(\text{isoC}_4\text{H}_9)} = 13.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, we obtain $k_{2\text{M3P}} = 3.7 \times 10^{-12}$ and $k_{4\text{M2P}} = 13.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. As shown in Table 2, the calculated and the measured rate constant values $k_{2\text{M3P}}$ and $k_{4\text{M2P}}$ are in excellent agreement. Our measured $k_{3\text{M2P}}$ has been used to derive the rate constant for sec-C₄H₉ group not available so far: $k_{(\text{sec-C}_4\text{H}_9)} = 6.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 298 K, (see Table S5).

- (3) $k_{(\text{CH}_x)}$ additivity method in which the rate constants for the reaction of OH with studied ketones can be calculated using $k_{(\text{CH}_x)}$ ($x = 1, 2, 3$) depending on their relative position to C=O group, e.g. $k_{2\text{M3P}} = k_{\beta(-\text{CH}_3)} + k_{\alpha(-\text{CH}_2-)} + k_{\alpha(-\text{CH}-)} + k_{\beta(-\text{CH}_3)} \times 2$. Using the recommended values of $k_{(\text{CH}_x)}$ from Calvert et al. (2011) for reaction of OH with ketones (see Table S6), we derived k_1 , k_2 and k_3 to be 3.8, 6.2 and $14.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. These calculated values are in excellent agreement with the experimental ones (Table 2).

4.3. Temperature dependence of the ketone + OH reaction

This work reports the first temperature dependence measurements for k_1 and k_2 . The temperature dependence of k has been reported previously by our group using the PLP-LIF technique (Le Calvé et al., 1998). The temperature dependences of k_2 and k_3 are significantly negative compared to that of k_1 which is near zero (Fig. 2). A near zero temperature dependence was observed and reported earlier for other reactions of OH with ketones. Le Calvé et al. (1998) found the temperature dependences for the reactions of OH with 2-butanone and 3-methyl-2-butanone to be near zero, which was explained by the fact that they only contain the deactivated $\backslash\text{CH}<$ or $\backslash\text{CH}_2\backslash$ groups in the α position relative to C=O group and without the CH_x ($x = 1, 2$) groups in the β position relative to C=O. This is the same for 2M3P which does not contain CH_x ($x = 1, 2$) in the β position of C=O group. A near zero temperature dependence is reported k_1 in this work which is in line with the observation of Le Calvé et al. (1998). On the other hand, the pronounced negative temperature dependences of k_2 and k_3 are consistent with what was reported earlier for other ketones containing $\backslash\text{CH}<$ or $\backslash\text{CH}_2\backslash$ groups at the β , σ or γ position relative to the C=O group which are not deactivated.

4.4. Reaction mechanisms of the OH + 2M3P, 3M2P and 4M2P

The concentration-reaction time profiles of 2M3P, 3M2P, 4M2P and their OH-initiated oxidation products are shown in Fig. S4(a–c). The experimental conditions and the results obtained are summarized in Table 1. The literature experimental evidence suggests that at $T = 298 \text{ K}$ the ketones react with OH radicals in a similar way as alkanes via H-atom abstraction from different CH_x- groups ($\backslash\text{CH}_3$, $\backslash\text{CH}_2\backslash$ and $>\text{CH}<$) resulting in the formation of alkyl radicals (Calvert et al., 2011). Alkyl radicals (R) will be very quickly converted to alkoxy peroxy radicals (RO₂) following the reaction with O₂:



In the presence of NO, RO₂ could react with NO to form organic nitrate but may mainly lead to alkoxy radicals (RO):



In absence of NO, the RO₂ self-reactions may dominate through reactions (6) and (7):



Table 2
Summary of the rate constants for the reaction of OH radicals with the studied ketones obtained in this work and in previous studies.

Ketone	k_{SAR}	k	T (K)	Technique	Reference
2M3P	3.0 ^a	3.40 ± 0.45	291 ± 1	RR (GC-FID)	This work
	3.7 ^b	3.57 ± 0.05	297 ± 1	PLP-LIF	This work
	3.8 ^c				
3M2P	3.4 ^a	6.2 ± 0.3	298	RR (GC-FID)	Tuazon et al., 2003
	6.2 ^c	5.90 ± 0.36	293 ± 1	RR (GC-FID)	This work
		6.13 ± 0.11	299 ± 1	PLP-LIF	This work
4M2P	8.9 ^a	9 ± 3	305 ± 2	RR (GC-FID)	Winer et al., 1976
	13.8 ^b	12.0 ± 0.3	296	RR (GC-FID)	Cox et al., 1980
	14.0 ^c	14.5 ± 0.7	299 ± 2	RR (GC-FID)	Atkinson et al., 1982
		14.0 ± 0.07	297 ± 2	RR (GC-FID)	O'Rji and Stone, 1992
		12.1 ± 0.5	298	PLP-LIF	Le Calvé et al., 1998
		11.02 ± 0.42	293 ± 1	RR (GC-FID)	This work

Unit of k_{SAR} and k is $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

e.g. $k_1 = k_{\beta(-\text{CH}_3)} + k_{\alpha(-\text{CH}_2-)} + k_{\alpha(-\text{CH}-)} + k_{\beta(-\text{CH}_3)} \times 2$.

PLP-LIF = Pulsed Laser Photolysis-Laser Induced Fluorescence; RR (GC-FID) = Relative Rate method (Gas Chromatography-Flame Ionization Detection).

^a Values calculated using SAR is based on the estimation of $\backslash\text{CH}_3$, $\backslash\text{CH}_2\backslash$ and $\backslash\text{CH}<$ group rate constant ($k_{(\text{CH}_x)}$) and which depend only on the identity of substituents attached to these groups.

^b Values calculated using SAR is based on the reactivity of R and R' group on either side of C=O group for OH reaction with ketones as $k_{\text{RC}(\text{O})\text{R}'} = k_{(\text{R})} + k_{(\text{R}')}.$

^c Values calculated using SAR is based on the rate constants for each CH_x ($x = 1, 2, 3$) group of ketones depend on their position relative to C=O.

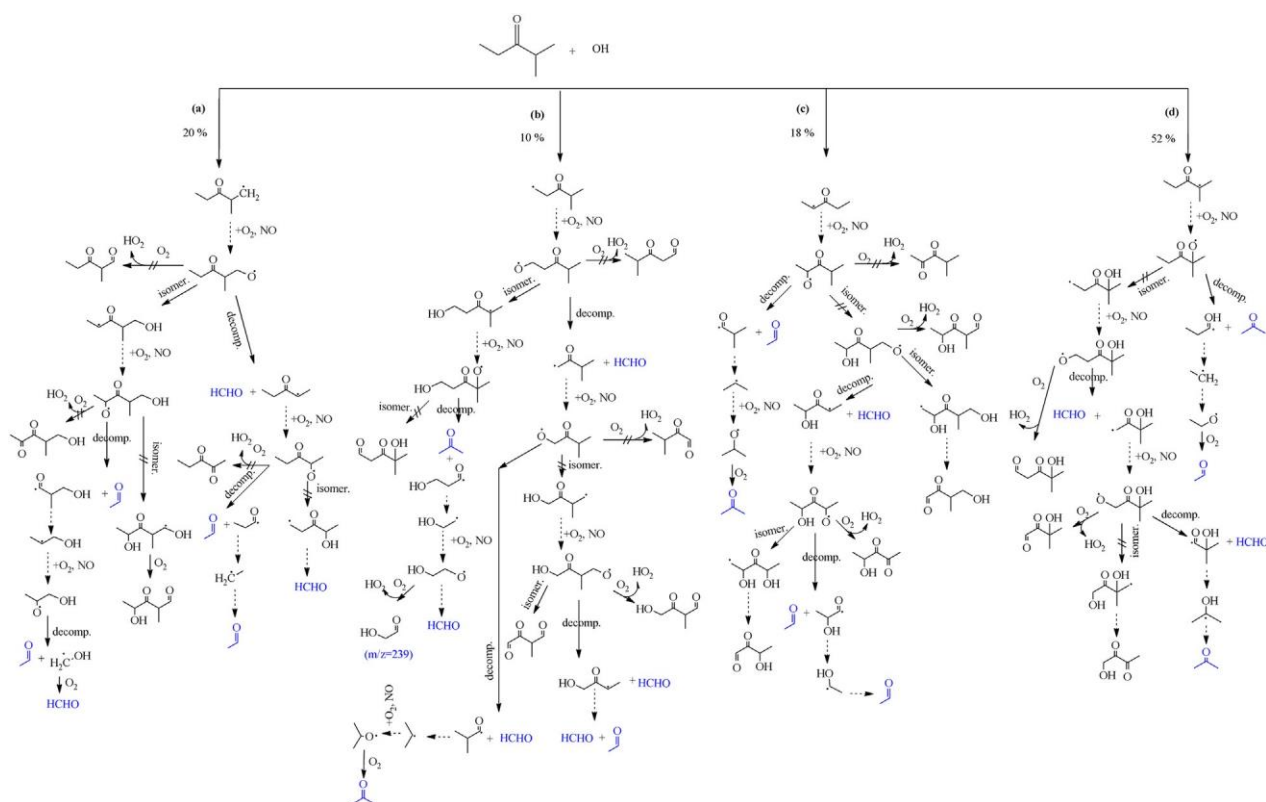


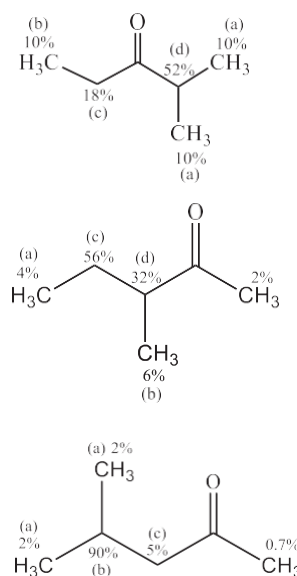
Fig. 4. (a–d): Reaction of OH radicals with 2M3P: proposed mechanism leading to the formation of observed reaction products. Compounds in blue represent products observed experimentally. The expected relative importance of the possible RO₂-reaction pathways are indicated by the arrows: $\rightarrow$ > $\rightarrow$; the intermediary of RO₂ / RO₂ are indicated by $\rightarrow$.

RO₂ $\rightarrow$ RO₂ ! RCHO $\rightarrow$ ROH

δ7p

RO radicals have various reaction channels, they further react with O₂, decompose and/or isomerizes via a 6-membered transition state complex. These processes depend on the nature and the structure of RO radicals (Orlando and Tyndall, 2012). Combining the sites attacks es-

timations derived from the SAR (Kwok and Atkinson, 1995) and the observed reactions products and their yields, we propose the possible reaction mechanisms for the investigated reactions displayed in Figs. 4–6. The SAR method enables the estimation of the branching ratios of the H-atoms abstraction from the various $\backslash\backslash\text{CH}_3$, $\backslash\backslash\text{CH}_2$ and $>\text{CH}\backslash\backslash$ groups:



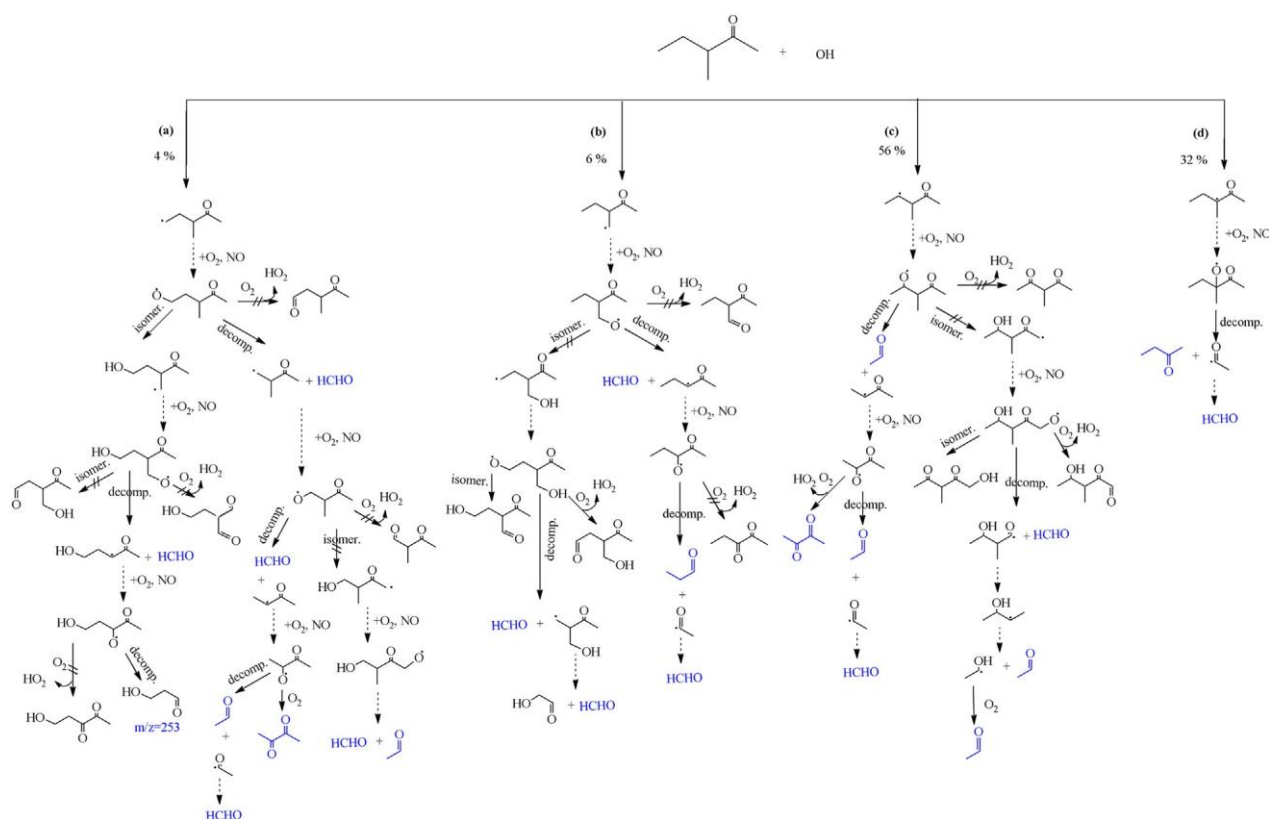


Fig. 5. (a–d): Reaction of OH radicals with 3M2P: proposed mechanism leading to the formation of observed reaction products. Compounds in blue represent products observed experimentally. The expected relative importance of the possible RO reaction pathways are indicated by the arrows: $\rightarrow > \rightarrow$; the intermediary of RO $\cdot$ /RO $_2\cdot$ are indicated by $\rightarrow$.

4.4.1. 2M3P + OH reaction mechanism

As shown in Table 1, acetaldehyde and acetone were found to be the main products from the reaction of OH radicals with 2M3P, with yields of $104.3 \pm 10\%$ and $79.8 \pm 3.0\%$, respectively. These yields are in excellent agreement with the ones derived from the SAR estimation of 102% ($20\% \times 2 + 10\% + 52\%$) and 80% ($10\% + 18\% + 52\%$). The formation yield of HCHO was determined to be $34.0 \pm 6.0\%$. Hence the carbon content of the formed products occupies $80.4 \pm 0.7\%$ of the carbon content of the consumed 2M3P. We were not able to detect 2-methylpentanedione using the available analytical techniques which led us to conclude that if formed there is a possibility that it could be minor and/or below the detection limits of the techniques used.

4.4.2. 3M2P + OH reaction mechanism

As shown in Table 1, acetaldehyde and 2-butanone were found to be the main products from the reaction of OH radicals with 3M2P with formation yields of $109.2 \pm 6.1\%$ and $39.8 \pm 1.9\%$, respectively. The reaction occurs mainly through H-atom abstraction from $\backslash\backslash\text{CH}_2\cdot$ and $>\text{CH}\cdot$ groups (Fig. 5(a–d)). 2,3-Butanedione was found to be a minor product with a yield of $2.5 \pm 1.8\%$, it was mainly formed after H-atom abstraction from $\backslash\backslash\text{CH}_2\cdot$ group. Propanal was also observed as a minor product using UHPLC-MS at $m/z = 237$ and it is expected to be produced following the H-atom abstraction from $\backslash\backslash\text{CH}_3$ group. By taking into account the experimental yields of formaldehyde, 2-butanone, 2,3-butanedione and acetaldehyde, the total carbon balance is estimated to be $70.5 \pm 1.7\%$.

4.4.3. 4M2P + OH reaction mechanism

As shown in Table 1, acetone, 2-methylpropanal and formaldehyde were found to be the main products from the reaction of OH radical with 4M2P, determined as $87.4 \pm 2.2\%$, $10.7 \pm 4.8\%$ and $51.9 \pm 3.5\%$, respectively. The formation yield of acetone, $87.4 \pm 2.2\%$, is in reasonable

agreement with the yields reported earlier by different groups. Indeed, yields of 68%, 90% and $78 \pm 6\%$ have been reported by Cox et al. (1980), Cox et al. (1981) and Atkinson et al., of (1995). In addition, Atkinson et al., (1995) reported the formation of 2-methylpropanal with a yield of $7.1 \pm 1.1\%$, which is in accordance with the present work. The possible reaction schemes for the four initially formed alkoxy

radicals formed after H-atom abstraction from CH_3 , CH_2 and $>\text{CH}$ groups at different positions, are shown in Fig. 6(a–c) as described by Atkinson and Aschmann (1995). The observed products

yields indicate that acetone and 2-methylpropanal must arise almost totally following H-abstraction from $>\text{CH}$ and CH_2 groups, respectively, as displayed in Fig. 6(a–c). Furthermore, the detected

acetaldehyde using UHPLC-MS mainly formed from H-abstraction from CH_3 . By taking account of the experimental formation yields of formaldehyde, acetone and 2-methylpropanal, the total carbon balance is estimated to be $59.5 \pm 3.1\%$.

5. Atmospheric implications and conclusion

This work provides new kinetic and mechanistic information on the atmospheric chemistry of ketones, which are essentials for improving atmospheric chemical models. Indeed, both absolute (AR) and relative (RR) rate methods have been used to determine the rate constants of OH reaction with 2-methyl-3-pentanone (2M3P), 3-methyl-2-pentanone (3M2P) and 4-methyl-2-pentanone (4M2P). This work constitutes the first temperature dependence study of the reactions of OH with 2M3P and 3M2P. Taking the average of the results obtained by both methods, the following rate constants values are recommended at 298 K (in $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$): $k_{\text{OH}+2\text{M3P}} = 3.49 \pm 0.5$; $k_{\text{OH}+3\text{M2P}} = 6.02 \pm 0.14$ and $k_{\text{OH}+4\text{M2P}} = 11.02 \pm 0.42$. We have com-

pared the experimental data obtained in this work with those estimated using three estimation methods. A fair agreement was observed between different set of values. The use of our data enables to derive a

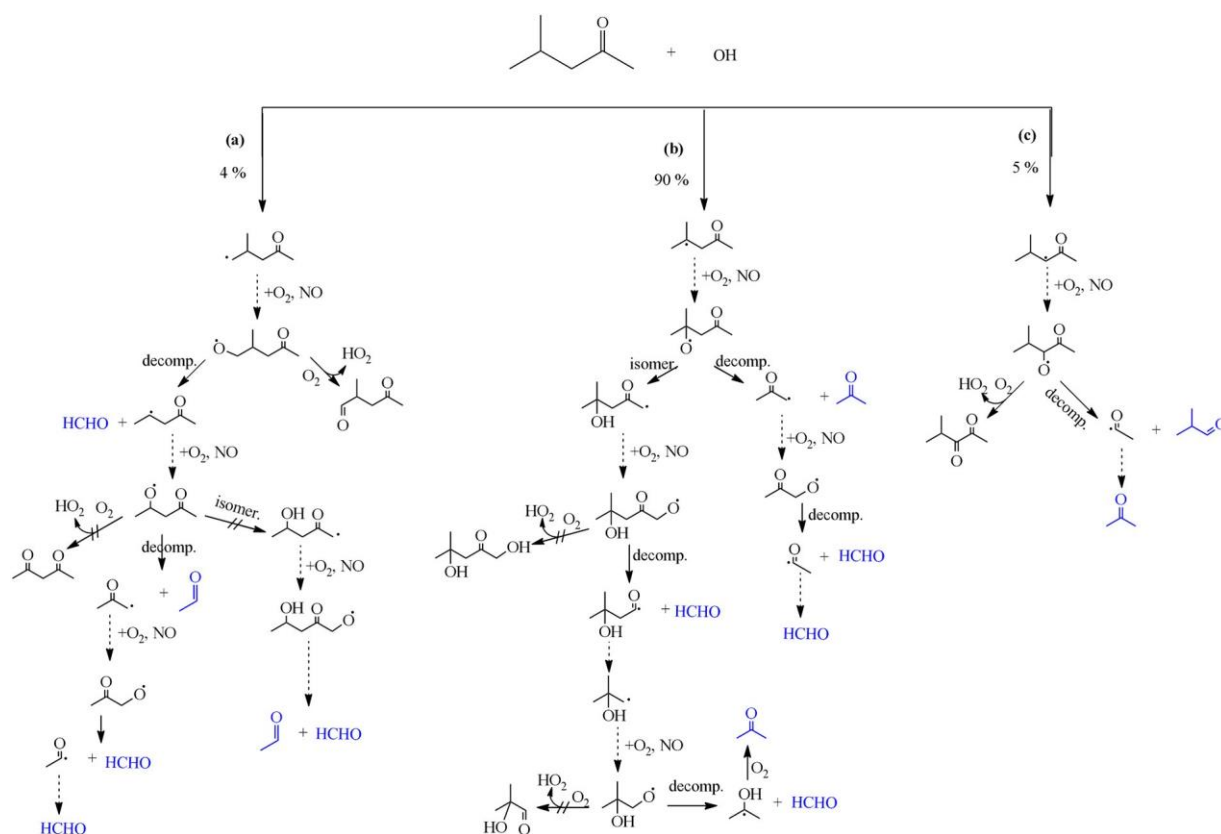


Fig. 6. (a–c): Reaction of OH radicals with 4M2P: proposed mechanism leading to the formation of observed reaction products. Compounds in blue represent products observed experimentally. The expected relative importance of the possible RO $\cdot$ reaction pathways are indicated by the arrows: $\rightarrow$ $\gg$ $\rightarrow$; The intermediary reaction of RO $\cdot$ –/ RO $_2\cdot$ is indicated by $\rightarrow$.

new R group rate constant for sec-C $_4$ H $_9$ to be used in the group additivity relationships for OH + ketones: $k(\text{sec-C}_4\text{H}_9) = 6.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

The reaction of OH with ketones proceeds through initial H-atom abstraction from CH $_3$ \, \, CH $_2$ \, and/or >CH\, groups depending on their position relative to the carbonyl group (>C=O) and the ketone chemical structure. Combining the information we obtained during the mechanistic studies on the reactions products and their measured yields along with the site attacks estimation from the SAR method, we have been able to propose various mechanistic degradation schemes of the investigated ketones initiated by reaction with OH radicals. The main reaction products and their formation yields observed experimentally are:

OH + 2M3P: formaldehyde ($34.0 \pm 6.0\%$) + acetone ($79.8 \pm 3.0\%$) + acetaldehyde ($104.3 \pm 10\%$).

OH + 3M2P: formaldehyde ($35.4 \pm 1.1\%$) + 2-butanone ($39.8 \pm 1.9\%$) + 2,3-butanedione ($2.5 \pm 1.8\%$) + acetaldehyde ($109.2 \pm 6.1\%$).

OH + 4M2P: formaldehyde ($51.9 \pm 3.5\%$) + acetone ($87.4 \pm 2.2\%$) + 2-methylpropanal ($10.7 \pm 4.8\%$).

This does not exclude the formation of other products that we could not detect with our experimental techniques.

Reactions of hydroxyl radicals with the ketones studied in this work appear to be relatively facile, and hence reaction with OH radicals is expected to be a major atmospheric sink for these species. However, photolysis could also contribute significantly to the atmospheric fate of these ketones during the daytime at high altitude, similarly to other ketones. Reactions with NO $_3$ radicals and O $_3$ are unlikely to be significant in comparison. The atmospheric lifetime of a compound with respect to OH radicals is a function of the rate constant and the OH concentration in the troposphere (lifetime $\tau = 1/k_{\text{OH}} \times [\text{OH}]$). Assuming a tropospheric concentration of $2 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ for OH radicals in moderately polluted atmospheres (Prinn et al., 1995) the calculated lifetimes of the investigated ketones are 41, 24 and 13 h for 2M3P, 3M2P

and 4M2P, respectively. As a consequence of these short calculated lifetimes, the products of the OH-initiated oxidation of these species will be important in local ozone formation and also possibly in the formation of long-lived nitrogen containing compounds.

CRedit authorship contribution statement

Yangang Ren: Investigation, Formal analysis, Writing – original draft. El Mehdi El Baramoussi: Investigation, Formal analysis, Writing – review & editing. Véronique Daële: Investigation, Writing – review & editing. Abdelwahid Mellouki: Supervision, Project administration, Writing – original draft.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work is supported by Labex Voltaire (ANR-10-LABX-100-01) and the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme through the EUROCHAMP-2020 Infrastructure Activity under grant agreement No. 730997 and the Marie Skłodowska Curie Actions Programme (690958-MARSU-RISE-2015). This work was also supported by the National Natural Science Foundation of China (21976106).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146249>.

References

- Atkinson, R., 2003. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 2233–2307.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., 1995. Products of the gas-phase OH radical-initiated reactions of 4-methyl-2-pentanone and 2,6-dimethyl-4-heptanone. *Int. J. Chem. Kinet.* 27, 261–275.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Carter, W.P.L., Pitts, J.N., 1982. Rate constants for the gas-phase reaction of OH radicals with a series of ketones at 299 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 14, 839–847.
- Atkinson, R., Tuazon, E.C., Aschmann, S.M., 2000. Atmospheric chemistry of 2-Pentanone and 2-Heptanone. *Environ. Sci. Technol.* 34, 623–631.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., et al., 2006. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: volume II ‐ gas phase reactions of organic species. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3625–4055.
- Bernard, F., 2009. Etude du devenir atmosphérique de composés organiques volatils biogéniques : réactions avec OH, O₃ et NO₂.
- 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.
- Brauers, T., Finlayson-Pitts, B.J., 1997. Analysis of relative rate measurements. *Int. J. Chem. Kinet.* 29, 665–672.
- Burkholder, J.B., Sander, S.P., Abbatt, J., Barker, J.R., Huie, R.E., Kolb, C.E., et al., 2015. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 18. JPL Publication 15–10 JPL, Pasadena.
- Calvert, J.G., Derwent, R.G., Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Wallington, T.J., 2008. Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkanes. Oxford University Press, USA.
- Calvert, J.G., Mellouki, A., Orlando, J.J., Pilling, M.J., Jaa, W.T., 2011. The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates. New York. Oxford University Press.
- Cox, R.A., Derwent, R.G., Williams, M.R., 1980. Atmospheric photooxidation reactions. Rates, reactivity, and mechanism for reaction of organic compounds with hydroxyl radicals. *Environ. Sci. Technol.* 14, 57–61.
- Cox, R.A., Patrick, K.F., Chant, S.A., 1981. Mechanism of atmospheric photooxidation of organic compounds. Reactions of alkoxy radicals in oxidation of n-butane and simple ketones. *Environ. Sci. Technol.* 15, 587–592.
- Cuevas, C.A., Notario, A., Martinez, E., Albaladejo, J., 2004. A kinetic study of the reaction of Cl with a series of linear and ramified ketones as a function of temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 2230–2236.
- Kwok, E.S.C., Atkinson, R., 1995. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update. *Atmos. Environ.* 29, 1685–1695.
- Le Calvé, S., Hitier, D., Le Bras, G., Mellouki, A., 1998. Kinetic studies of OH reactions with a series of ketones. *J. Phys. Chem. A* 102, 4579–4584.
- Mellouki, A., Teton, S., Le Bras, G., 1995. Kinetics of OH radical reactions with a series of ethers. *Int. J. Chem. Kinet.* 27, 791–805.
- Mellouki, A., Wallington, T.J., Chen, J., 2015. Atmospheric chemistry of oxygenated volatile organic compounds: impacts on air quality and climate. *Chem. Rev.* 115, 3984–4014.
- O'Rji, L.N., Stone, D.A., 1992. Relative rate constant measurements for the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with 4-methyl-2-pentanone, trans-4-octene, and trans-2-heptene. *Int. J. Chem. Kinet.* 24, 703–710.
- Orlando, J.J., Tyndall, G.S., 2012. Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: an overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance. *Chem. Soc. Rev.* 41, 6294–6317.
- Prinn, R.G., Weiss, R.F., Miller, B.R., Huang, J., Alyea, F.N., Cunnold, D.M., et al., 1995. Atmospheric trends and lifetime of CH₃CCl₃ and global OH concentrations. *Science* 269, 187–192.
- Ren, Y., Wang, J., Grosselin, B., Daële, V., Mellouki, A., 2018. Kinetic and product studies of Cl atoms reactions with a series of branched ketones. *J. Environ. Sci.* 71, 271–282.
- Ren, Y., Cai, M., Daële, V., Mellouki, A., 2019. Rate coefficients for the reactions of OH radical and ozone with a series of unsaturated esters. *Atmos. Environ.* 200, 243–253.
- Ren, Y., McGillen, M., Ouchen, I., Daële, V., Mellouki, A., 2020. Kinetic and product studies of the reactions of NO₃ with a series of unsaturated organic compounds. *J. Environ. Sci.* 95, 111–120.
- Tuazon, E.C., Aschmann, S.M., Nguyen, M.V., Atkinson, R., 2003. H-atom abstraction from selected C-H bonds in 2,3-dimethylpentanal, 1,4-cyclohexadiene, and 1,3,5-cycloheptatriene. *Int. J. Chem. Kinet.* 35, 415–426.
- Wallington, T.J., Kurylo, M.J., 1987. Flash photolysis resonance fluorescence investigation of the gas-phase reactions of hydroxyl radicals with a series of aliphatic ketones over the temperature range 240–440 K. *J. Phys. Chem.* 91, 5050–5054.
- Williams, A.J., Grulke, C.M., Edwards, J., McEachran, A.D., Mansouri, K., Baker, N.C., et al., 2017. The CompTox chemistry dashboard: a community data resource for environmental chemistry. *J. Cheminformatics* 9, 61.
- Winer, A.M., Lloyd, A.C., Darnall, K.R., Pitts, J.N., 1976. Relative rate constants for the reaction of the hydroxyl radical with selected ketones, chloroethenes, and monoterpene hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* 80, 1635–1639.

ANNEXE

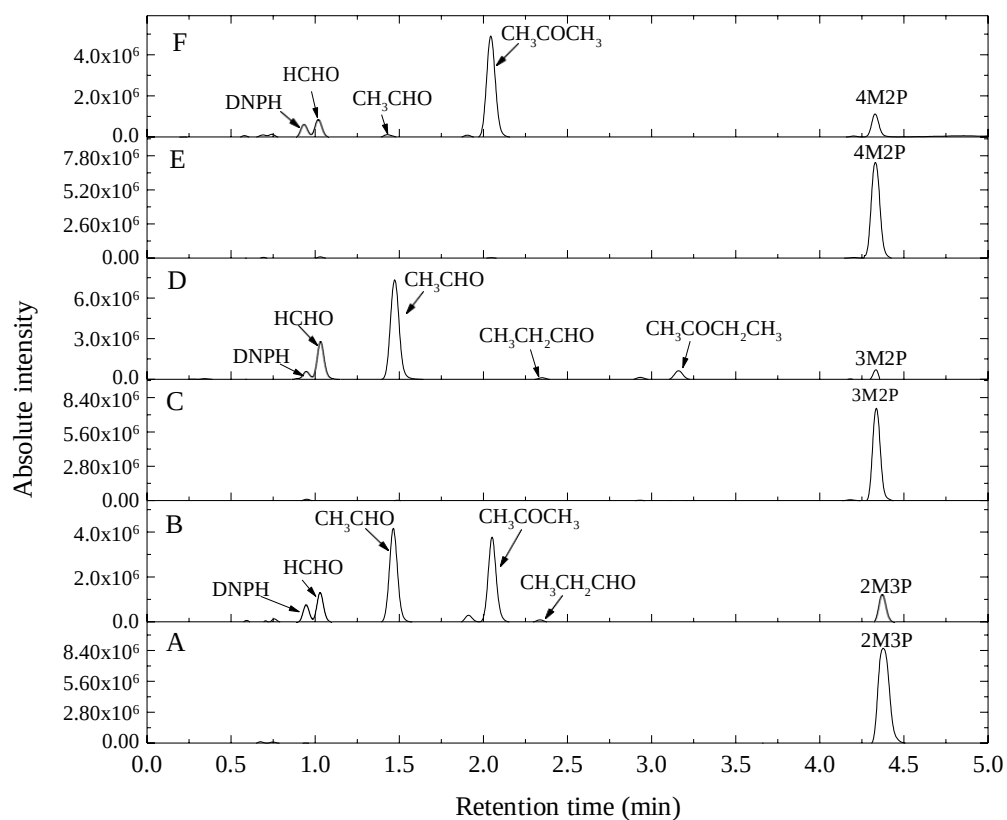


Figure Annexes. 1 Spectres des chromatogrammes de l'analyse UHPLC-MS : (A) avant et (B) après 1 heure de réaction du 2M3P avec le radical OH ; (C) avant et (D) après 1 heure de réaction du 3M2P avec le radical OH ; (E) avant et (F) après 1 heure de réaction du 4M2P avec le radical OH.

ANNEXE

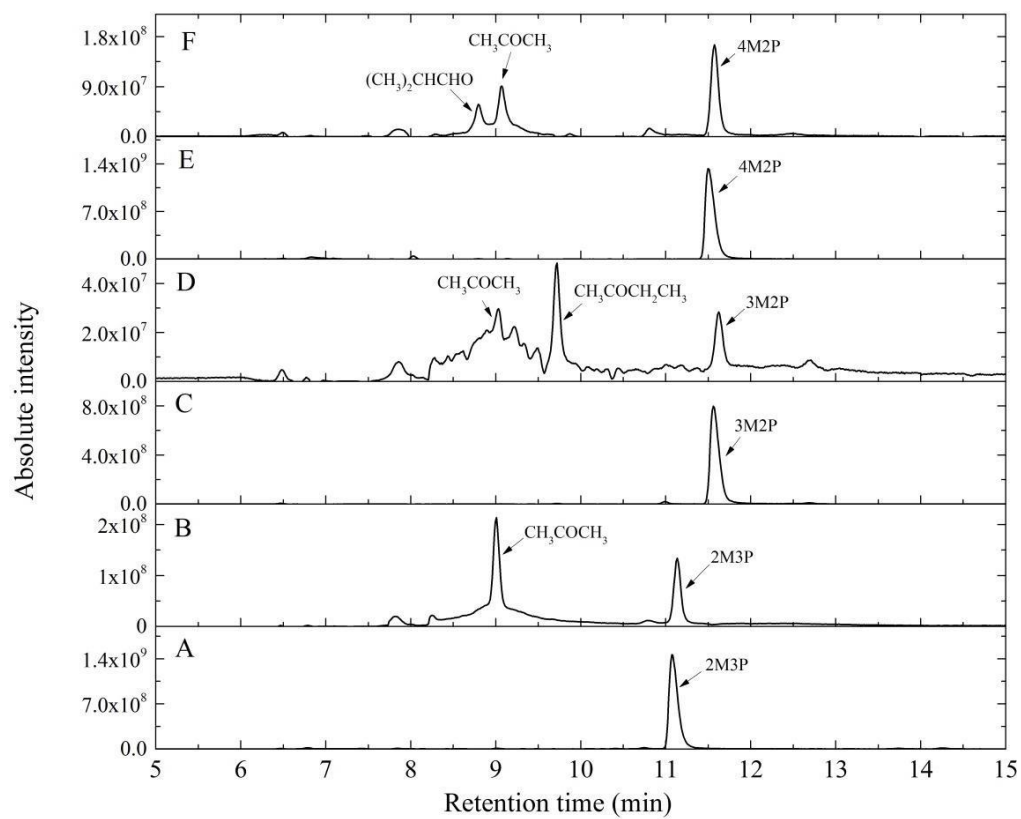


Figure Annexes. 2 Spectres des chromatogrammes de l'analyse GC-MS : (A) avant et (B) après 1 heure de réaction du 2M3P avec le radical OH ; (C) avant et (D) après 1 heure de réaction du 3M2P avec le radical OH ; (E) avant et (F) après 1 heure de réaction du 4M2P avec le radical OH.

ANNEXE

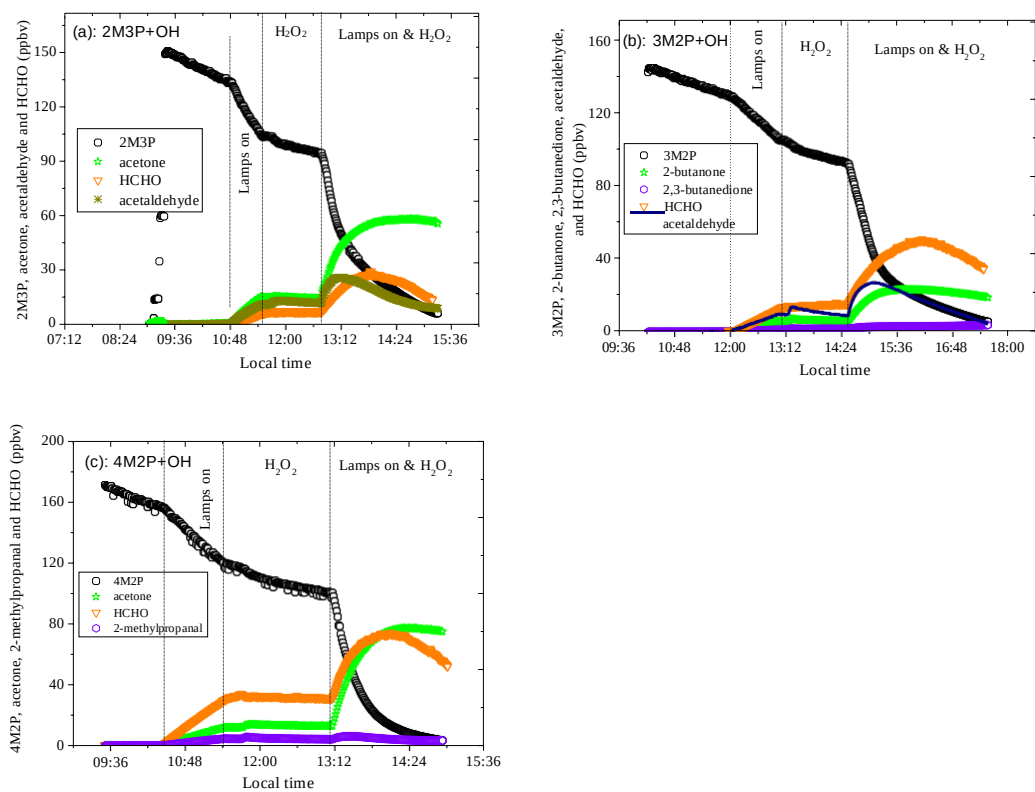


Figure Annexes. 3 (a-c) Profils temps-concentration des réactifs (2M3P, 3M2P et 4M2P) et des produits formés pendant l'expérience de photolyse et de réaction OH

ANNEXE

Tableau annexes. 1 Conditions expérimentales et constantes de vitesse mesurées pour la réaction de 2M3P+OH avec PLP-LIF.

T (K)	$[2M3P]$ (10^{14} molecule cm^{-3})	k'_0 (s^{-1}) ^b	k' (s^{-1}) ^a	$k'-k'_0$ (s^{-1})	$k_{2M3P_LIF} \pm 2\sigma$ (10^{-12} cm^3 molecule ⁻¹ s^{-1})
253	2.3-17.8	111-115	958-6680	845-6567	3.43±0.05
253	2.4-17.9	115-116	1000-7019	884-6904	3.31±0.02
253	2.2-16.8	112-143	1021-6989	908-6875	3.46±0.07
263	2.1-16.1	113-282	940-6382	826-6100	3.30±0.07
263	2.2-17.0	139-145	987-6180	845-6038	3.35±0.09
263	2.3-16.9	128	1051-6036	923-5908	3.49±0.05
273	2.0-15.7	107-113	767-5451	657-5341	3.68±0.06
273	2.1-16.4	124-126	857-5738	732-5613	3.61±0.05
296	2.0-15.3	83-135	320-5357	236-5274	3.97±0.06
297	1.8-14.3	127-142	872-5105	745-4978	4.13±0.09
297	1.9-14.6	112-113	813-5363	701-5250	3.63±0.01
303	1.9-13.4	120-122	793-5193	672-5072	3.56±0.08
325	1.7-13.3	120	784-4349	667-4233	3.26±0.08
327	0.8-13.4	108-142	218-4613	109-4478	3.41±0.09
327	1.7-14.3	117	699-4836	582-4719	3.34±0.02
348	1.6-12.5	111-112	633-3932	522-3820	3.60±0.06
352	0.9-8.7	107-130	423-3147	297-3026	3.73±0.07
352	1.7-13.2	110-113	605-4474	493-4363	3.75±0.09
376	1.1-12.1	124-108	421-4183	305-4067	3.85±0.14
376	1.5-11.7	122-124	643-3842	520-3701	3.88±0.10
298					3.57±0.05
253-376 ^e	A^c (10^{12} cm^3 molecule ⁻¹ s^{-1}): 2.33±0.06			E/R^d (K): (127.4±18.6)	

ANNEXE

^a $k' = k_{\text{ketone}} \times [\text{ketone}] + k_0'$; k_{ketone} is the rate constant of OH radical reaction with ketones

^b $k_0' = k_{\text{H}_2\text{O}_2} \times [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{\text{diff}}$; $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ is the rate constant of OH radical reaction with H_2O_2 ; k_{diff} is the decay rate of OH radical due to the diffusional loss.

^c The uncertainties for A is $\Delta A = 2A\sigma \ln A$ for the Arrhenius form.;

^d The uncertainties for E/R is $\Delta E/R = 2\sigma E/R$ for the Arrhenius form.

^e Arrhenius expression using all data from AR and RR methods.

ANNEXE

Tableau annexes. 2 Conditions expérimentales et constantes de vitesse mesurées pour la réaction de 3M2P+OH avec PLP-LIF

T (K)	[3M2P] (10^{14} molecule cm^{-3})	k'_0 (s^{-1}) ^b	k' (s^{-1}) ^a	$k'-k'_0$ (s^{-1})	$k_{3\text{M2P_LIF}} \pm 2\sigma$ (10^{-12} cm^3 molecule ⁻¹ s^{-1})
263	1.8-11.4	11-359	1711-10419	1600-10061	8.5 $\pm$ 0.5
264	1.8-10.9	138-326	1400-9797	1224-9484	8.5 $\pm$ 0.5
273	1.7-11	131-362	1381-9005	1208-8651	7.9 $\pm$ 0.2
283	1.6-10.3	179-350	807-7616	596-7277	7.1 $\pm$ 0.3
299	1.5-10.1	114-150	818-6484	670-6339	6.2 $\pm$ 0.2
299	1.7-10.6	239-287	949-6895	756-6618	6.1 $\pm$ 0.3
323	1.5-9.3	191-211	737-5366	600-5162	5.4 $\pm$ 0.2
323	1.4-9.1	207-239	890-5218	741-4987	5.4 $\pm$ 0.2
348	1.4-8.8	206-219	717-4700	568-4483	4.8 $\pm$ 0.4
348	1.4-8.7	122-225	714-4613	585-4439	5.0 $\pm$ 0.4
373	1.3-8.3	135-193	646-4001	500-3823	4.6 $\pm$ 0.3
373	1.3-8.1	134-233	619-4095	485-3909	4.7 $\pm$ 0.5
299					6.13 $\pm$ 0.11
263-373 ^e	A ^c (10^{12} cm^3 molecule ⁻¹ s^{-1}): 1.05 $\pm$ 0.14			E/R ^d (K): (537 $\pm$ 41)	

^a $k' = k_{\text{ketone}} \times [\text{ketone}] + k'_0$; k_{ketone} is the rate constant of OH radical reaction with ketones

^b $k'_0 = k_{\text{H}_2\text{O}_2} \times [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{\text{diff}}$; $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ is the rate constant of OH radical reaction with H_2O_2 ; k_{diff} is the decay rate of OH radical due to the diffusional loss.

^c The uncertainties for A is $\Delta A = 2A\sigma \ln A$ for the Arrhenius form.;

^d The uncertainties for E/R is $\Delta E/R = 2\sigma E/R$ for the Arrhenius form.

^e Arrhenius expression using all data from AR and RR methods.

ANNEXE

Tableau annexes. 3 Les constantes de vitesse de photolyse du 2M3P, 3M2P, 4M2P, formaldéhyde, éthanal, acétone, 2-butanone, 2,3-butanedione et 2-méthylpropanal en utilisant 14 lampes (254 nm) dans la chambre ICARE de 7,3 m3 et les rendements des produits de la photolyse du 2M3P, 3M2P et 4M2P.

VOC	J (10^{-5} s^{-1})	HCHO (%)	Acetone (%)	Ethanal (%)	2B (%)	2,3-BD (%)	2MP (%)
2M3P	8.0±0.2	20.0±0.5	64.6±1.2	50.9±6.7			
3M2P	4.5±0.1	59.8±0.8		62.4±9.8	43.4±0.6	8.2±0.1	
4M2P	5.3±0.1	87.7±2.3	59.2±1.7				115.3±6.0
HCHO	3.9±0.1						
Acetone	6.8±0.2						
Ethanal	6.5±0.3						
2B	10.7±0.2						
2,3-BD	5.2±0.1						
2MP	274.4±1						

The uncertainties are 1σ of the repeat experiments.

2B: 2-butanone, 2,3-BD: 2,3-butanedione, 2MP: 2-methylpropanal

ANNEXE

Tableau annexes. 4 Réactivité des groupes alkyles R ou R' dans les cétones (RC(O)R') pour la réaction cétone + OH à 298 K d'après Le Calvé et al. (1998).

alkyl group R (R')	$10^{12} \times k_{(R)} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
CH ₃ -	0.1
n-C ₂ H ₅ -	1
n-C ₃ H ₇ -	3.9
iso-C ₃ H ₇ -	2.7
n-C ₄ H ₉ -	9
sec-C ₄ H ₉ -	6.3 ^a
iso-C ₄ H ₉ -	13.7
tert-C ₄ H ₉ -	1.1
n-C ₅ H ₁₁ -	8.8
iso-C ₅ H ₁₁ -	10.2

^a Valeur recommandée à partir des données expérimentales de k3M2P obtenues dans ce travail.

ANNEXE

Tableau annexes. 5 Coefficients de vitesse $k(\text{CH}_x)$ du groupe CH_x ($x=1, 2, 3$) pour la réaction du radical OH avec les cétones à 298 K d'après Calvert et al. (2011) (les unités sont $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

CH _x group	α- position	β-position	γ- position	>δ- position
-CH ₃	0.1	0.37	0.27	0.12
-CH ₂ -	0.7	3.5	2.4	1.2
>CH-	2.0	12.7	7.8	2.9

REFERENCES GENERALES

REFERENCES GENERALES

- [1] « Accueil - Agence de la transition écologique ». <https://www.ademe.fr/> (consulté le 16 octobre 2022).
- [2] P. Brimblecombe, « Interest in air pollution among early Fellows of the Royal Society. », *Notes Rec. R. Soc. Lond.*, vol. 32, n° 2, p. 123-129, 1978, doi: 10.1098/rsnr.1978.0011.
- [3] Firket, « fog along the meuse valley », *October*, vol. 68, n° 5, p. 1421-1448, 1936.
- [4] E. T. Wilkins, « Air pollution aspects of the London fog of December 1952 », *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, vol. 80, n° 344, p. 267-271, 1954, doi: 10.1002/qj.49708034420.
- [5] J. T. Middleton, J. B. Kendrick, et H. W. Schwalm, « Smog in the south coastal area: Injury to herbaceous plants in the affected area found to be result of air pollution by gases and aerosols », *Calif. Agric.*, vol. 4, n° 11, p. 7-10, 1950.
- [6] M. Wild, D. Folini, C. Schär, N. Loeb, E. G. Dutton, et G. König-Langlo, « The global energy balance from a surface perspective », *Clim. Dyn.*, vol. 40, n° 11-12, p. 3107-3134, 2013, doi: 10.1007/s00382-012-1569-8.
- [7] Jr. Barbara J. Finlayson-Pitts and James N. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. 2000.
- [8] A. Thapa, J. Cohen, S. Guffey, et A. Higgins-D'Alessandro, « A Review of School Climate Research », *Rev. Educ. Res.*, vol. 83, n° 3, p. 357-385, 2013, doi: 10.3102/0034654313483907.
- [9] Ø. Endresen *et al.*, « Emission from international sea transportation and environmental impact », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 108, n° 17, 2003, doi: 10.1029/2002jd002898.
- [10] D. T. Stern, A. Z. Frohna, et L. D. Gruppen, « The prediction of professional behaviour », *Med. Educ.*, vol. 39, n° 1, p. 75-82, 2005, doi: 10.1111/j.1365-2929.2004.02035.x.
- [11] P. J. Young *et al.*, « Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model

- Intercomparison Project (ACCMIP) », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 13, n° 4, p. 2063-2090, 2013, doi: 10.5194/acp-13-2063-2013.
- [12] P. S. Monks *et al.*, « Atmospheric composition change - global and regional air quality », *Atmos. Environ.*, vol. 43, n° 33, p. 5268-5350, 2009, doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.08.021.
- [13] H. Egsgaard, L. Carlsen, H. Florencio, T. Drewello, et H. Schwarz, « Experimental evidence for the gaseous $\text{HSO}_3^\bullet$ radical. The key intermediate in the oxidation of SO_2 in the atmosphere », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 148, n° 6, p. 537-540, 1988, doi: 10.1016/0009-2614(88)80327-0.
- [14] S. Hatakeyama et H. Akimoto, « Reactions of criegee intermediates in the gas phase », *Res. Chem. Intermed.*, vol. 20, n° 3-5, p. 503-524, 1994, doi: 10.1163/156856794X00432.
- [15] Gunz and Hoffmann, « Portraying analogy », *J. Linguist.*, vol. 20, n° 2, p. 1601-1633, 1990, doi: 10.1017/s0022226700013931.
- [16] W. C. Keene, R. Sander, A. A. P. Pszenny, R. Vogt, P. J. Crutzen, et J. N. Galloway, « Aerosol pH in the marine boundary layer: A review and model evaluation », *J. Aerosol Sci.*, vol. 29, n° 3, p. 339-356, 1998, doi: 10.1016/S0021-8502(97)10011-8.
- [17] G. Ayers, « On the vapor pressure of sulfuric acid », vol. 7, n° 6, p. 433-436, 1980.
- [18] J. Marti, X. Ping, et F. Eisele, « H_2SO_4 vapor pressure of sulfuric acid and ammonium sulfate solutions », vol. 102, n° 96, p. 3725-3735, 1997.
- [19] A. M. Winer et H. W. Biermann, « Long pathlength differential optical absorption spectroscopy (DOAS) measurements of gaseous HONO, NO_2 and HCNO in the California South Coast Air Basin », *Res. Chem. Intermed.*, vol. 20, n° 3-5, p. 423-445, 1994, doi: 10.1163/156856794X00405.
- [20] J. Kleffmann, K. H. Becker, et P. Wiesen, « Heterogeneous NO_2 conversion processes on acid surfaces: Possible atmospheric implications », *Atmos. Environ.*, vol. 32, n° 16, p. 2721-2729, 1998, doi: 10.1016/S1352-2310(98)00065-X.

REFERENCES GENERALES

- [21] C. Y. Su, C. Martelli, T. Emonet, et J. R. Carlson, « Temporal coding of odor mixtures in an olfactory receptor neuron », *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 108, n° 12, p. 5075-5080, 2011, doi: 10.1073/pnas.1100369108.
- [22] L. M. Wingen, W. S. Barney, M. J. Lakin, T. Brauers, et B. J. Finlayson-Pitts, « A Unique Method for Laboratory Quantification of Gaseous Nitrous Acid (HONO) Using the Reaction $\text{HONO} + \text{HCl} \rightarrow \text{ClNO} + \text{H}_2\text{O}$ », *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, n° 2, p. 329-335, 2000, doi: 10.1021/jp992890e.
- [23] F. F. Fenter et M. J. Rossi, « Heterogeneous kinetics of HONO on H₂SO₄ solutions and on ice: Activation of HCl », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 32, p. 13765-13775, 1996, doi: 10.1021/jp960797+.
- [24] N. Takenaka, A. Ueda, T. Daimon, H. Bandow, T. Dohmaru, et Y. Maeda, « Acceleration mechanism of chemical reaction by freezing: The reaction of nitrous acid with dissolved oxygen », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 32, p. 13874-13884, 1996, doi: 10.1021/jp9525806.
- [25] F. J. Dentener et P. J. Crutzen, « Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols: impact on the global distributions of NO_x, O₃, and OH », *J. Geophys. Res.*, vol. 98, n° D4, p. 7149-7163, 1993, doi: 10.1029/92JD02979.
- [26] M. Mozurkewich, « The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size », *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.*, vol. 27, n° 2, p. 261-270, 1993, doi: 10.1016/0960-1686(93)90356-4.
- [27] A. Tabazad, « Nitric acid scavenging by mineral and biomass burning aerosol », *Speech Process.*, vol. 25, n° 22, p. 4185-4188, 1998, doi: 10.1201/9781482276237-70.
- [28] M. A. Sutton *et al.*, « Establishing the link between ammonia emission control and measurements of reduced nitrogen concentrations and deposition », *Environ. Monit. Assess.*, vol. 82, n° 2, p. 149-185, 2003, doi: 10.1023/A:1021834132138.
- [29] G. B. Drewitt, K. Curren, D. G. Steyn, T. J. Gillespie, et H. Niki, « Measurement of biogenic hydrocarbon emissions from vegetation in the Lower

REFERENCES GENERALES

- Fraser Valley, British Columbia », *Atmos. Environ.*, vol. 32, n° 20, p. 3457-3466, 1998, doi: 10.1016/S1352-2310(98)00043-0.
- [30] K. W. V. D. H. • and J. G. J. O. A. F. Bouwman 1 D. S Lee 2, W. A. H. Asman 3 F. J. Dentener 4, « A global high-resolution emission inventory for ammonia », *Glob. Biogeochem. Cycles*, vol. 11, n° 4, p. 561-587, 1997.
- [31] J. G. Sørensen, T. N. Kristensen, et V. Loeschcke, « The evolutionary and ecological role of heat shock proteins », *Ecol. Lett.*, vol. 6, n° 11, p. 1025-1037, 2003, doi: 10.1046/j.1461-0248.2003.00528.x.
- [32] K. H. Lee *et al.*, « Cloning and genetic mapping of zebrafish BMP-2 », *Dev. Genet.*, vol. 23, n° 2, p. 97-103, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1520-6408(1998)23:2<97::AID-DVG1>3.0.CO;2-0.
- [33] J. Kirkby *et al.*, « Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation », *Nature*, vol. 476, n° 7361, p. 429-435, 2011, doi: 10.1038/nature10343.
- [34] M. Kulmala, L. Pirjola, et J. M. Mäkelä, « Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles », *Nature*, vol. 404, n° 6773, p. 66-69, 2000, doi: 10.1038/35003550.
- [35] J. Park et M. C. Lin, « Laser-initiated NO reduction by NH₃: Total rate constant and product branching ratio measurements for the NH₂ + NO reaction », *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, n° 1, p. 5-13, 1997, doi: 10.1021/jp961568q.
- [36] K. Butterbach-Bahl et M. Dannenmann, « Denitrification and associated soil N₂O emissions due to agricultural activities in a changing climate », *Curr. Opin. Environ. Sustain.*, vol. 3, n° 5, p. 389-395, 2011, doi: 10.1016/j.cosust.2011.08.004.
- [37] Friedrich et Obermeier, *Emissions of Air Pollutants*. 1999. doi: 10.1007/978-3-662-07015-4.
- [38] F. Fehsenfeld *et al.*, « National Oceanic and », vol. 6, n° 4, p. 389-430, 1992.
- [39] P. D. Goldan, W. C. Kuster, F. C. Fehsenfeldl, et A. Montzka, « Paul D. Goldan, William C. Kuster, Fred C. Fehsenfeldl », vol. 20, n° 11, p. 1039-1042, 1993.

REFERENCES GENERALES

- [40] R. K. Monson, M. T. Lerdau, T. D. Sharkey, D. S. Schimel, et R. Fall, « Biological aspects of constructing volatile organic compound emission inventories », *Atmos. Environ.*, vol. 29, n° 21, p. 2989-3002, 1995, doi: 10.1016/1352-2310(94)00360-W.
- [41] M. K. Singh, H. B., « High Concentrations and Photochemical Fate of Oxygenated Hydrocarbons in the Global Troposphere », *Nature*, vol. 378, n° 7, p. 50-54, 1995.
- [42] A. Guenther, C. Nicholas, R. Fall, L. Klinger, W. A. Mckay, et B. Scholes, « A global model of natural volatile organic compound emissions s Raja the balance Triangle changes in the atmospheric accumulation rates of greenhouse Triangle Several inventories of natural and Exposure Assessment global scales have been two classes Fores », *J Geophys Res*, vol. 100, n° 94, p. 8873-8892, 1995.
- [43] S. Lamb, « THE ETHICS OF SURROGACY: A Framework for Legal Analysis », *Fam. Court Rev.*, vol. 31, n° 4, p. 401-424, 1993, doi: 10.1111/j.174-1617.1993.tb01058.x.
- [44] C. D. Geron, A. B. Guenther, et T. E. Pierce, « An improved model for estimating emissions of volatile organic compounds from forests in the eastern United States », *J. Geophys. Res.*, vol. 99, n° D6, 1994, doi: 10.1029/94jd00246.
- [45] S. N. Seinfeld, J.H. and Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 2012.
- [46] S. Claeys *et al.*, « Macrophage mannose receptor in chronic sinus disease », *Allergy Eur. J. Allergy Clin. Immunol.*, vol. 59, n° 6, p. 606-612, 2004, doi: 10.1111/j.1398-9995.2004.00471.x.
- [47] C. D. O'Dowd et G. De Leeuw, « Marine aerosol production: A review of the current knowledge », *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 365, n° 1856, p. 1753-1774, 2007, doi: 10.1098/rsta.2007.2043.
- [48] A. U. Frey, J. Sønksen, et M. Fode, « Neglected side effects after radical prostatectomy: A systematic review », *J. Sex. Med.*, vol. 11, n° 2, p. 374-385, 2014, doi: 10.1111/jsm.12403.

- [49] V. Kulkarni, R. J. Khadilkar, M. S. Srivathsa, et M. S. Inamdar, « Asrij maintains the stem cell niche and controls differentiation during drosophila lymph gland hematopoiesis », *PLoS ONE*, vol. 6, n° 11, 2011, doi: 10.1371/journal.pone.0027667.
- [50] W. A. Hoppel, G. M. Frick, J. W. Fitzgerald, et R. W. Larsen, « Marine boundary layer measurements of new particle formation and the effects nonprecipitating clouds have on aerosol size distribution », *J. Geophys. Res.*, vol. 99, n° D7, 1994.
- [51] A. Virkkula *et al.*, « Prescribed burning of logging slash in the boreal forest of Finland: Emissions and effects on meteorological quantities and soil properties », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 14, n° 9, p. 4473-4502, 2014, doi: 10.5194/acp-14-4473-2014.
- [52] W. C. Hinds, *Aerosol Technology, Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles*. 1999.
- [53] L. Laakso, M. Kulmala, et K. E. Lehtinen, « Effect of condensation rate enhancement factor on 3-nm (diameter) particle formation in binary ion-induced and homogeneous nucleation », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 108, n° 18, 2003, doi: 10.1029/2003jd003432.
- [54] J. G. Watson, J. C. Chow, L. Chen, X. Wang, et C. A. Diamond Bar, « Measurement system evaluation for fugitive dust emissions detection and quantification », *Prep. Desert Res. Inst. Reno NV*, 2010.
- [55] R. L. Radke, B.M. and Mathis, « On the Formation and Occurrence of Saddle Dolomite », *J. Sediment. Res.*, n° 50, p. 1149-1168, 1980.
- [56] J. L. Jimenez *et al.*, « Ambient aerosol sampling using the Aerodyne aerosol mass spectrometer », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 108, n° 7, p. 1-13, 2003, doi: 10.1029/2001jd001213.
- [57] V. M. Kerminen, « Relative roles of secondary sulfate and organics in atmospheric cloud condensation nuclei production », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 106, n° D15, p. 17321-17333, 2001, doi: 10.1029/2001JD900204.

- [58] T. A. Pakkanen *et al.*, « Use of atmospheric elemental size distributions in estimating aerosol sources in the Helsinki area », *Atmos. Environ.*, vol. 35, n° 32, p. 5537-5551, 2001, doi: 10.1016/S1352-2310(01)00232-1.
- [59] et al. JP PUTAUD, F RAES, R VAN DINGENEN, E BRUGGEMANN, MC FACCHINI, S DECESARI, S FUZZI, R GEHRIG, C HUGLIN, P LAJ, « European aerosol phenomenology, 2 : chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe », *Atmos. Environ.*, vol. 38, n° 16, p. 2579-2595, 2004.
- [60] M. Sillanpää *et al.*, « Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe », *Atmos. Environ.*, vol. 40, n° SUPPL. 2, p. 212-223, 2006, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.01.063.
- [61] J. J. Schauer, W. F. Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, G. R. Cass, et B. R. T. Simoneit, « Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers », *Atmos. Environ.*, vol. 30, n° 22, p. 3837-3855, 1996, doi: 10.1016/1352-2310(96)00085-4.
- [62] B. R. S. Patricia M Medeiros, Maureen H Conte, John C Weber, « Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine », *Atmos. Environ.*, vol. 40, n° 9, p. 1694-1705, 2006.
- [63] E. R. Graber et Y. Rudich, « Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 6, n° 3, p. 729-753, 2006, doi: 10.5194/acp-6-729-2006.
- [64] C. F. Matta, J. Hernández-Trujillo, T. H. Tang, et R. F. W. Bader, « Hydrogen - Hydrogen bonding: A stabilizing interaction in molecules and crystals », *Chem. - Eur. J.*, vol. 9, n° 9, p. 1940-1951, 2003, doi: 10.1002/chem.200204626.
- [65] K. J. Kupiainen, H. Tervahattu, M. Räisänen, T. Mäkelä, M. Aurela, et R. Hillamo, « Size and composition of airborne particles from pavement wear, tires, and traction sanding », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 3, p. 699-706, 2005, doi: 10.1021/es035419e.

- [66] J. C. Chow et J. G. Watson, « Review of PM_{2.5} and PM₁₀ apportionment for fossil fuel combustion and other sources by the Chemical Mass Balance receptor model », *Energy Fuels*, vol. 16, n° 2, p. 222-260, 2002, doi: 10.1021/ef0101715.
- [67] J. C. Chow, J. G. Watson, L. C. Pritchett, W. R. Pierson, C. A. Frazier, et R. G. Purcell, « The dri thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. Air quality studies », *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.*, vol. 27, n° 8, p. 1185-1201, 1993, doi: 10.1016/0960-1686(93)90245-T.
- [68] C. W. Foltz et H. F. Rase, « Effects of Phosphorus on Nickel-Molybdenum Hydrodesulfurization/Hydrodenitrogenation Catalysts of Varying Metals Content », *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 22, n° 1, p. 40-44, 1983, doi: 10.1021/i300009a011.
- [69] P. S. Chow et J. A. C. Bingham, « A Practical Discrete Multitone Transceiver Loading Algorithm for Data Transmission over Spectrally Shaped Channels », *IEEE Trans. Commun.*, vol. 43, n° 234, p. 773-775, 1995, doi: 10.1109/26.380108.
- [70] W. Maenhaut, S. Nava, F. Lucarelli, W. Wang, X. Chi, et M. Kulmala, « Chemical composition, impact from biomass burning, and mass closure for PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols at Hyytiälä, Finland, in summer 2007 », *X-Ray Spectrom.*, vol. 40, n° 3, p. 168-171, 2011, doi: 10.1002/xrs.1302.
- [71] G. Vecchi, V. Giannini, et J. Gómez Rivas, « Surface modes in plasmonic crystals induced by diffractive coupling of nanoantennas », *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, n° 20, p. 1-4, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.201401.
- [72] J. G. Watson, J. C. Chow, L. W. A. Chen, et N. H. Frank, « Methods to assess carbonaceous aerosol sampling artifacts for IMPROVE and other long-term networks », *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 59, n° 8, p. 898-911, 2009, doi: 10.3155/1047-3289.59.8.898.
- [73] W. John, « Particle-surface interactions: Charge transfer, energy loss, resuspension, and deagglomeration », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 23, n° 1, p. 2-24, 1995, doi: 10.1080/02786829508965291.

- [74] S. V. Hering, S. K. Friedl, J. J. Collins, et L. W. Richards, « Design and Evaluation of a New Low-Pressure Impactor. 2 », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 13, n° 2, p. 184-188, 1979, doi: 10.1021/es60150a009.
- [75] André Renoux et Denis Boulaud, « LES AEROSOLS, PHYSIQUE ET MÉTROLOGIE », n° 1, p. 65-66, 1998.
- [76] Yung-Sung Cheng' and Hsu-Chi yeh, « Particle bounce errors in cascade impactors », *Atmospheric Environ.* 1967, vol. 10, n° 3, p. 229-234, 1979, doi: 10.1016/0004-6981(76)90095-0.
- [77] A. L. Cahill et S. J. Morris, « Soluble and Membrane Lectin-Binding Glycoproteins of the Chromaffin Granule », *J. Neurochem.*, vol. 32, n° 3, p. 855-867, 1979, doi: 10.1111/j.1471-4159.1979.tb04570.x.
- [78] J. R. Turner et S. V. Hering, « Greased and oiled substrates as bounce-free impaction surfaces », *J. Aerosol Sci.*, vol. 18, n° 2, p. 215-224, 1987, doi: 10.1016/0021-8502(87)90057-7.
- [79] J. T. Jayne *et al.*, « Aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles », *J. Aerosol Sci.*, vol. 29, n° SUPPL 1, p. 49-70, 2000, doi: 10.1016/S0021-8502(98)00158-X.
- [80] P. Liu, P. J. Ziemann, D. B. Kittelson, et P. H. McMurry, « Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: II. Experimental evaluation of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 22, n° 3, p. 314-324, 1995, doi: 10.1080/02786829408959749.
- [81] X. Y. Zhang *et al.*, « Characterization of Atmospheric Aerosol over XiAn in the South Margin of the Loess Plateau, China », *Atmos. Environ.*, vol. 36, n° 26, p. 4189-4199, 2002, doi: 10.1016/S1352-2310(02)00347-3.
- [82] I. Rimšelytė, « Chemical composition and size distribution of fine aerosol particles on the east coast of the Baltic Sea », *Lith. J. Phys. Tech. Sci.*, vol. 47, n° 4, p. 523-529, 2007.
- [83] J. D. Allan *et al.*, « Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer 1. Techniques of data interpretation and error analysis », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 108, n° 3, p. 1-10, 2003, doi: 10.1029/2002jd002358.

- [84] P. F. Decarlo *et al.*, « Aerosol Mass Spectrometer », *Anal. Chem.*, vol. 78, n° 24, p. 8281-8289, 2006, doi: 8410.1029/2001JD001213.Analytical.
- [85] F. Drewnick, S. S. Hings, M. R. Alfarra, A. S. H. Prevot, et S. Borrmann, « Aerosol quantification with the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer: Detection limits and ionizer background effects », *Atmospheric Meas. Tech.*, vol. 2, n° 1, p. 33-46, 2009, doi: 10.5194/amt-2-33-2009.
- [86] P. Anttila *et al.*, « Organic compounds in atmospheric aerosols from a Finnish coniferous forest », *Boreal Environ. Res.*, vol. 10, n° 5, p. 371-384, 2005.
- [87] J. J. Royá Bahreini, Melita D Keywood, Nga L Ng, Varuntida Varutbangkul, Song Gao, Richard C Flagan, John H Seinfeld, DR Worsnop, « Measurements of Secondary Organic Aerosol from Oxidation of Cycloalkenes, Terpenes, and m-Xylene Using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 15, p. 5674-5688, 2005.
- [88] M. R. Alfarra *et al.*, « A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 6, n° 12, p. 5279-5293, 2006, doi: 10.5194/acp-6-5279-2006.
- [89] P. S. Chhabra *et al.*, « Elemental composition and oxidation of chamber organic aerosol », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 11, n° 17, p. 8827-8845, 2011, doi: 10.5194/acp-11-8827-2011.
- [90] I. J. George, A. Vlasenko, J. G. Slowik, K. Broekhuizen, et J. P. D. Abbatt, « Heterogeneous oxidation of saturated organic aerosols by hydroxyl radicals: Uptake kinetics, condensed-phase products, and particle size change », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 7, n° 16, p. 4187-4201, 2007, doi: 10.5194/acp-7-4187-2007.
- [91] A. P. Grieshop, N. M. Donahue, et A. L. Robinson, « Is the gas-particle partitioning in alpha-pinene secondary organic aerosol reversible? », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 34, n° 14, p. 1-5, 2007, doi: 10.1029/2007GL029987.
- [92] ‡ Allison C. Aiken,†,‡ Peter F. DeCarlo,‡,§ and Jose L. Jimenez*,†, « Elemental analysis of aerosol organic nitrates with electron ionization high-

resolution mass spectrometry », *Atmospheric Meas. Tech.*, vol. 79, n° 1, p. 8350-8358, 2007, doi: 10.5194/amt-3-301-2010.

[93] A. C. Aiken *et al.*, « O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 12, p. 4478-4485, 2008, doi: 10.1021/es703009q.

[94] N. L. Ng *et al.*, « Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 10, n° 10, p. 4625-4641, 2010, doi: 10.5194/acp-10-4625-2010.

[95] N. L. Ng, M. R. Canagaratna, J. L. Jimenez, P. S. Chhabra, J. H. Seinfeld, et D. R. Worsnop, « Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 11, n° 13, p. 6465-6474, 2011, doi: 10.5194/acp-11-6465-2011.

[96] Q. Zhang, D. R. Worsnop, M. R. Canagaratna, et J. L. Jimenez, « Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: Insights into sources and processes of organic aerosols », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 5, n° 12, p. 3289-3311, 2005, doi: 10.5194/acp-5-3289-2005.

[97] I. M. Ulbrich, M. R. Canagaratna, Q. Zhang, D. R. Worsnop, et J. L. Jimenez, « Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 9, n° 9, p. 2891-2918, 2009, doi: 10.5194/acp-9-2891-2009.

[98] S. Chattopadhyay, H. J. Tobias, et P. J. Ziemann, « A method for measuring vapor pressures of low-volatility organic aerosol compounds using a thermal desorption particle beam mass spectrometer », *Anal. Chem.*, vol. 73, n° 16, p. 3797-3803, 2001, doi: 10.1021/ac010304j.

[99] K. S. Docherty et P. J. Ziemann, « Reaction of oleic acid particles with NO₃ radicals: Products, mechanism, and implications for radical-initiated organic aerosol oxidation », *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, n° 10, p. 3567-3577, 2006, doi: 10.1021/jp0582383.

- [100] Y. Bin Lim et P. J. Ziemann, « Chemistry of secondary organic aerosol formation from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in the presence of NO_x », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 43, n° 6, p. 604-619, 2009, doi: 10.1080/02786820902802567.
- [101] Y. B. Lim et P. J. Ziemann, « Effects of molecular structure on aerosol yields from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in the presence of NO_x », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n° 7, p. 2328-2334, 2009, doi: 10.1021/es803389s.
- [102] Yong Bin Limz and Paul J. Ziemann, « Kinetics of the heterogeneous conversion of 1,4-hydroxycarbonyls to cyclic hemiacetals and dihydrofurans on organic aerosol particles », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 36, p. 7759, 2009, doi: 10.1039/b916865f.
- [103] A. Matsunaga et P. J. Ziemann, « Yields of β -hydroxynitrates and dihydroxynitrates in aerosol formed from OH radical-initiated reactions of linear alkenes in the presence of NO_x », *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, n° 3, p. 599-606, 2009, doi: 10.1021/jp807764d.
- [104] B. Williams, A. Goldstein, N. Kreisberg, et S. Hering, « An in-situ instrument for speciated organic composition of atmospheric aerosols: Thermal desorption aerosol GC/MS-FID (TAG) », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 40, n° 8, p. 627-638, 2006, doi: 10.1080/02786820600754631.
- [105] N. M. Kreisberg, S. V. Hering, B. J. Williams, B. J. Williams, D. R. Worton, et A. H. Goldstein, « Quantification of hourly speciated organic compounds in atmospheric aerosols, measured by an in-situ thermal desorption aerosol gas chromatograph (tag) », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 43, n° 1, p. 38-52, 2009, doi: 10.1080/02786820802459583.
- [106] B. J. Williams *et al.*, « Chemical speciation of organic aerosol during the International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004: Results from in situ measurements », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 112, n° 10, p. 1-14, 2007, doi: 10.1029/2006JD007601.

- [107] A. T. Lambe, M. A. Miracolo, C. J. Hennigan, A. L. Robinson, et N. M. Donahue, « Effective rate constants and uptake coefficients for the reactions of organic molecular markers (n-alkanes, hopanes, and steranes) in motor oil and diesel primary organic aerosols with hydroxyl radicals », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n° 23, p. 8794-8800, 2009, doi: 10.1021/es901745h.
- [108] N. C. Bouvier-Brown, A. H. Goldstein, J. B. Gilman, W. C. Kuster, et J. A. De Gouw, « In-situ ambient quantification of monoterpenes, sesquiterpenes and related oxygenated compounds during BEARPEX 2007: Implications for gas- And particle-phase chemistry », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 9, n° 15, p. 5505-5518, 2009, doi: 10.5194/acp-9-5505-2009.
- [109] B. J. Williams *et al.*, « Major components of atmospheric organic aerosol in southern California as determined by hourly measurements of source marker compounds », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 10, n° 23, p. 11577-11603, 2010, doi: 10.5194/acp-10-11577-2010.
- [110] D. Voisin, J. N. Smith, H. Sakurai, P. H. McMurry, et F. L. Eisele, « Thermal desorption chemical ionization mass spectrometer for ultrafine particle chemical composition », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 37, n° 6, p. 471-475, 2003, doi: 10.1080/027868203000959.
- [111] M. D. Smith, « Interannual variability in TES atmospheric observations of Mars during 1999-2003 », *Icarus*, vol. 167, n° 1, p. 148-165, 2004, doi: 10.1016/j.icarus.2003.09.010.
- [112] A. Held, G. J. Rathbone, J. N. Smith, et A. Held, « A thermal desorption chemical ionization ion trap mass spectrometer for the chemical characterization of ultrafine aerosol particles », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 43, n° 3, p. 264-272, 2009, doi: 10.1080/02786820802603792.
- [113] J. N. Smith *et al.*, « Chemical composition of atmospheric nanoparticles formed from nucleation in Tecamac, Mexico: Evidence for an important role for organic species in nanoparticle growth », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 35, n° 4, p. 2-6, 2008, doi: 10.1029/2007GL032523.

REFERENCES GENERALES

- [114] J. D. Hearn et G. D. Smith, « Kinetics and product studies for ozonolysis reactions of organic particles using aerosol CIMS », *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, n° 45, p. 10019-10029, 2004, doi: 10.1021/jp0404145.
- [115] J. D. Hearn et G. D. Smith, « A mixed-phase relative rates technique for measuring aerosol reaction kinetics », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 33, n° 17, p. 3-7, 2006, doi: 10.1029/2006GL026963.
- [116] J. D. Hearn, L. H. Renbaum, X. Wang, et G. D. Smith, « Kinetics and products from reaction of Cl radicals with dioctyl sebacate (DOS) particles in O₂: A model for radical-initiated oxidation of organic aerosols », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, n° 34, p. 4803-4813, 2007, doi: 10.1039/b707523e.
- [117] J. D. Hearn et G. D. Smith, « Reactions and mass spectra of complex particles using Aerosol CIMS », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 258, n° 1-3, p. 95-103, 2006, doi: 10.1016/j.ijms.2006.05.017.
- [118] R. Zhang *et al.*, « Formation Enhanced by Organic Acids », *Science*, vol. 304, n° 2000, p. 2000-2003, 2004.
- [119] J. Wang, M. J. Cubison, A. C. Aiken, J. L. Jimenez, et D. R. Collins, « The importance of aerosol mixing state and size-resolved composition on CCN concentration and the variation of the importance with atmospheric aging of aerosols », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 10, n° 15, p. 7267-7283, 2010, doi: 10.5194/acp-10-7267-2010.
- [120] R. Zhang *et al.*, « Formation of nanoparticles of blue haze enhanced by anthropogenic pollution », *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 106, n° 42, p. 17650-17654, 2009, doi: 10.1073/pnas.0910125106.
- [121] D. M. Murphy et D. S. Thomson, « Laser ionization mass spectroscopy of single aerosol particles », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 22, n° 3, p. 237-249, 1995, doi: 10.1080/02786829408959743.
- [122] D. S. Thomson, M. E. Schein, et D. M. Murphy, « Particle analysis by laser mass spectrometry WB-57F instrument overview », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 33, n° 1-2, p. 153-169, 2000, doi: 10.1080/027868200410903.

- [123] D. J. Cziczo, D. S. Thomson, T. L. Thompson, P. J. DeMott, et D. M. Murphy, « Particle analysis by laser mass spectrometry (PALMS) studies of ice nuclei and other low number density particles », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 258, n° 1-3, p. 21-29, 2006, doi: 10.1016/j.ijms.2006.05.013.
- [124] D. J. Cziczo *et al.*, « A method for single particle mass spectrometry of ice nuclei », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 37, n° 5, p. 460-470, 2003, doi: 10.1080/027868203000976.
- [125] Daniel M. Murphy, « THE DESIGN OF SINGLE PARTICLE LASER MASS SPECTROMETERS », *WHO Libr. Cat.--Publ. Data*, n° i, p. 221-235, 2007, doi: 10.1002/mas.
- [126] S. Gallavardin, U. Lohmann, et D. Cziczo, « Analysis and differentiation of mineral dust by single particle laser mass spectrometry », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 274, n° 1-3, p. 56-63, 2008, doi: 10.1016/j.ijms.2008.04.031.
- [127] K. A. Prather, T. Nordmeyer, et K. Salt, « Real-Time Characterization of Individual Aerosol Particles Using Time-of-Flight Mass Spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 66, n° 9, p. 1403-1407, 1994, doi: 10.1021/ac00081a007.
- [128] E. Gard, J. E. Mayer, B. D. Morrical, T. Dienes, D. P. Fergenson, et K. A. Prather, « Real-Time Analysis of Individual Atmospheric Aerosol Particles: Design and Performance of a Portable ATOFMS », *Anal. Chem.*, vol. 69, n° 20, p. 4083-4091, 1997, doi: 10.1021/ac970540n.
- [129] H. Furutani, M. Dall'osto, G. C. Roberts, et K. A. Prather, « Assessment of the relative importance of atmospheric aging on CCN activity derived from field observations », *Atmos. Environ.*, vol. 42, n° 13, p. 3130-3142, 2008, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.09.024.
- [130] R. C. Moffet, B. De Foy, L. T. Molina, M. J. Molina, et K. A. Prather, « Measurement of ambient aerosols in northern Mexico City by single particle mass spectrometry », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 8, n° 16, p. 4499-4516, 2008, doi: 10.5194/acp-8-4499-2008.
- [131] R. C. Moffet, X. Qin, T. Rebotier, H. Furutani, et K. A. Prather, « Chemically segregated optical and microphysical properties of ambient aerosols measured in a

- single-particle mass spectrometer », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 113, n° 12, p. 1-11, 2008, doi: 10.1029/2007JD009393.
- [132] A. P. Ault, M. J. Moore, H. Furutani, et K. A. Prather, « Impact of emissions from the Los Angeles Port region on San Diego air quality during regional transport events », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n° 10, p. 3500-3506, 2009, doi: 10.1021/es8018918.
- [133] L. Zhou, P. K. Hopke, et P. Venkatachari, « Cluster analysis of single particle mass spectra measured at Flushing, NY », *Anal. Chim. Acta*, vol. 555, n° 1, p. 47-56, 2006, doi: 10.1016/j.aca.2005.08.061.
- [134] E. J. Freney *et al.*, « A single-particle characterization of a mobile Versatile Aerosol Concentration Enrichment System for exposure studies », *Part. Fibre Toxicol.*, vol. 3, p. 1-11, 2006, doi: 10.1186/1743-8977-3-8.
- [135] D. S. Gross *et al.*, « Real-time measurement of oligomeric species in secondary organic aerosol with the aerosol time-of-flight mass spectrometer », *Anal. Chem.*, vol. 78, n° 7, p. 2130-2137, 2006, doi: 10.1021/ac060138l.
- [136] M. Dall'Osto, R. M. Harrison, E. Charpantidou, G. Loupa, et S. Rapsomanikis, « Characterisation of indoor airborne particles by using real-time aerosol mass spectrometry », *Sci. Total Environ.*, vol. 384, n° 1-3, p. 120-133, 2007, doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.05.041.
- [137] Y. Su, M. F. Sipin, H. Furutani, et K. A. Prather, « Development and Characterization of an Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer with Increased Detection Efficiency », *Anal. Chem.*, vol. 76, n° 3, p. 712-719, 2004, doi: 10.1021/ac034797z.
- [138] M. Dall'Osto, M. J. Booth, W. Smith, R. Fisher, et R. M. Harrison, « A study of the size distributions and the chemical characterization of airborne particles in the vicinity of a large integrated steelworks », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 42, n° 12, p. 981-991, 2008, doi: 10.1080/02786820802339587.
- [139] Y. Su *et al.*, « Real-time characterization of the composition of individual particles emitted from ultrafine particle concentrators », *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 40, n° 6, p. 437-455, 2006, doi: 10.1080/02786820600660887.

REFERENCES GENERALES

- [140] S. M. Toner, D. A. Sodeman, et K. A. Prather, « The aerodynamic size and chemical composition of individual ultrafine and accumulation mode particle emissions (D », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, n° 12, p. 3912-3921, 2006.
- [141] J. Mühle, T. J. Lueker, Y. X. Su, B. R. Miller, K. A. Prather, et R. F. Weiss, « Trace gas and particulate emissions from the 2003 southern California wildfires », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 112, n° 3, 2007, doi: 10.1029/2006JD007350.
- [142] K. A. Pratt *et al.*, « Development and Characterization of an Aircraft Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer », *Anal. Chem.*, vol. 81, n° 5, p. 1792-1800, 2009, doi: 10.1021/ac801942r.
- [143] K. A. Denkenberger, R. C. Moffet, J. C. Holecek, T. P. Rebotier, et K. A. Prather, « Real-time, single-particle measurements of oligomers in aged ambient aerosol particles », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, n° 15, p. 5439-5446, 2007, doi: 10.1021/es070329l.
- [144] K. A. Pratt et K. A. Prather, « Aircraft measurements of vertical profiles of aerosol mixing states », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 115, n° 11, p. 1-10, 2010, doi: 10.1029/2009JD013150.
- [145] J. H. Seinfeld, « ES Books: Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 20, n° 9, p. 863-863, 1986, doi: 10.1021/es00151a602.
- [146] D. J. Jacob, *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press, 1999.
- [147] Y. Qian, L. R. Leung, S. J. Ghan, et F. Giorgi, « Regional climate effects of aerosols over China: Modeling and observation », *Tellus Ser. B Chem. Phys. Meteorol.*, vol. 55, n° 4, p. 914-934, 2003, doi: 10.1016/j.ijcard.2007.08.004.
- [148] R. Höller, « Wavelength-dependent aerosol single-scattering albedo: Measurements and model calculations for a coastal site near the Sea of Japan during ACE-Asia », *J. Geophys. Res.*, vol. 108, n° D23, p. 8648, 2003, doi: 10.1029/2002JD003250.

- [149] Z. J. Lan *et al.*, « Modal characteristics of carbonaceous aerosol size distribution in an urban atmosphere of South China », *Atmospheric Res.*, vol. 100, n° 1, p. 51-60, 2011, doi: 10.1016/j.atmosres.2010.12.022.
- [150] U. Pöschl, « Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects », *Angew. Chem. - Int. Ed.*, vol. 44, n° 46, p. 7520-7540, 2005, doi: 10.1002/anie.200501122.
- [151] C. I. Falcon-Rodriguez, A. R. Osornio-Vargas, I. Sada-Ovalle, et P. Segura-Medina, « Aeroparticles, composition, and lung diseases », *Front. Immunol.*, vol. 7, n° JAN, p. 1-9, 2016, doi: 10.3389/fimmu.2016.00003.
- [152] A. W. Stelson et J. H. Seinfeld, « Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant », *Atmos. Environ.*, vol. 41, n° SUPPL., p. 126-135, 2007, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.10.063.
- [153] T. H. Bertram *et al.*, « A field-deployable, chemical ionization time-of-flight mass spectrometer », *Atmospheric Meas. Tech.*, vol. 4, n° 7, p. 1471-1479, 2011, doi: 10.5194/amt-4-1471-2011.
- [154] D. R. Benson, A. Markovich, M. Al-Refai, et S. H. Lee, « A chemical ionization mass spectrometer for ambient measurements of ammonia », *Atmospheric Meas. Tech.*, vol. 3, n° 4, p. 1075-1087, 2010, doi: 10.5194/amt-3-1075-2010.
- [155] Z. Jiang, B. Grosselin, V. Daële, A. Mellouki, et Y. Mu, « Seasonal, diurnal and nocturnal variations of carbonyl compounds in the semi-urban environment of Orléans, France », *J. Environ. Sci.*, 2016, doi: 10.1016/j.jes.2015.11.016.
- [156] D. Loire, « Les émissions en région Centre - Val de Loire », 2017.
- [157] Y. Wang, Q. Ying, J. Hu, et H. Zhang, « Spatial and temporal variations of six criteria air pollutants in 31 provincial capital cities in China during 2013–2014 », *Environ. Int.*, vol. 73, p. 413-422, 2014.
- [158] D. S. Jo *et al.*, « A simplified parameterization of isoprene-epoxydiol-derived secondary organic aerosol (IEPOX-SOA) for global chemistry and climate models: a case study with GEOS-Chem v11-02-rc », *Geosci. Model Dev.*, vol. 12, n° 7, p. 2983-3000, 2019.

- [159] M. Z. Markovic, T. C. Vandenboer, et J. G. Murphy, « Characterization and optimization of an online system for the simultaneous measurement of atmospheric water-soluble constituents in the gas and particle phases », *J. Environ. Monit.*, vol. 14, n° 7, p. 1872-1884, 2012, doi: 10.1039/c2em00004k.
- [160] E. Weingartner, R. Schmidhauser, M. Gysel, et U. Baltensperger, « A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer », vol. 42, p. 101-112, 2008, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.09.034.
- [161] J. Sandradewi, « Using Aerosol Light Absorption Measurements for the Quantitative Determination of Wood Burning and Traffic Emission Contributions to Particulate Matter », vol. 42, n° 9, p. 3316-3323, 2008.
- [162] P. Fialho, A. D. A. Hansen, et R. E. Honrath, « Absorption coefficients by aerosols in remote areas: a new approach to decouple dust and black carbon absorption coefficients using seven-wavelength Aethalometer data », vol. 36, p. 267-282, 2005, doi: 10.1016/j.jaerosci.2004.09.004.
- [163] A. Tanguy, « Guide méthodologique pour la mesure du « Black Carbon » par Aethalomètre multi longueur d'onde AE33 dans l'air ambiant », 2018.
- [164] P. Zotter *et al.*, « The “ dual-spot ” Aethalometer : an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation », p. 1965-1979, 2015, doi: 10.5194/amt-8-1965-2015.
- [165] A. D. A. Hansen, H. Rosen, et T. Novakov, « Real-time measurement of the absorption coefficient of aerosol particles Energy & Environment Division , Berkeley , California Received 16 June 1982 . Sponsored by R . W . Terhune , Ford Motor Company © 1982 Optical Society of America . », vol. 21, n° 17, p. 3060-3062, 1982.
- [166] J. B. Renard *et al.*, « LOAC: A small aerosol optical counter/sizer for ground-based and balloon measurements of the size distribution and nature of atmospheric particles-Part 2: First results from balloon and unmanned aerial vehicle flights », *Atmospheric Meas. Tech.*, vol. 9, n° 8, p. 3673-3686, 2016, doi: 10.5194/amt-9-3673-2016.

- [167] X. Feng et S. Wang, « Influence of different weather events on concentrations of particulate matter with different sizes in Lanzhou, China », *J. Environ. Sci.*, vol. 24, n° 4, p. 665-674, 2012, doi: 10.1016/S1001-0742(11)60807-3.
- [168] D. J. Jacob et D. A. Winner, « Effect of climate change on air quality », *Atmos. Environ.*, vol. 43, n° 1, p. 51-63, 2009, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.051.
- [169] S. Pateraki, D. N. Asimakopoulos, H. A. Flocas, T. Maggos, et C. Vasilakos, « The role of meteorology on different sized aerosol fractions (PM 10, PM 2.5, PM 2.5-10) », *Sci. Total Environ.*, vol. 419, p. 124-135, 2012, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.12.064.
- [170] D. M. Westervelt, L. W. Horowitz, V. Naik, A. P. K. Tai, A. M. Fiore, et D. L. Mauzerall, « Quantifying PM2.5-meteorology sensitivities in a global climate model », *Atmos. Environ.*, vol. 142, p. 43-56, 2016, doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.07.040.
- [171] M. Becerril-Valle *et al.*, « Characterization of atmospheric black carbon and co-pollutants in urban and rural areas of Spain », *Atmos. Environ.*, vol. 169, p. 36-53, 2017, doi: 10.1016/j.atmosenv.2017.09.014.
- [172] R. D. Kutzner, E. von Schneidmesser, F. Kuik, J. Quedenau, E. C. Weatherhead, et J. Schmale, « Long-term monitoring of black carbon across Germany », *Atmos. Environ.*, vol. 185, p. 41-52, 2018, doi: 10.1016/j.atmosenv.2018.04.039.
- [173] A. Mousavi, M. H. Sowlat, S. Hasheminassab, A. Polidori, et C. Sioutas, « Spatio-temporal trends and source apportionment of fossil fuel and biomass burning black carbon (BC) in the Los Angeles Basin », *Sci. Total Environ.*, vol. 640-641, p. 1231-1240, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.022.
- [174] Y. Kondo *et al.*, « Temporal variations of elemental carbon in Tokyo », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 111, n° 12, p. 1-17, 2006, doi: 10.1029/2005JD006257.
- [175] F. Yang *et al.*, « One-year record of organic and elemental carbon in fine particles in downtown Beijing and Shanghai », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 5, n° 6, p. 1449-1457, 2005, doi: 10.5194/acp-5-1449-2005.

- [176] M. Bressi *et al.*, « 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.*, 2013, doi: 10.5194/acp-13-7825-2013.
- [177] L. He *et al.*, « Fine particles at a background site in Central France: Chemical compositions, seasonal variations and pollution events », *Sci. Total Environ.*, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.273.
- [178] W. Rogula-Kozłowska *et al.*, « Spatial and seasonal variability of the mass concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Poland », *Air Qual. Atmosphere Health*, vol. 7, n° 1, p. 41-58, 2014.
- [179] G. Pirovano, C. Colombi, A. Balzarini, G. M. Riva, V. Gianelle, et G. Lonati, « PM_{2.5} source apportionment in Lombardy (Italy): comparison of receptor and chemistry-transport modelling results », *Atmos. Environ.*, vol. 106, p. 56-70, 2015.
- [180] A. Rodrigo, A. Avila, et F. Roda, « The chemistry of precipitation, throughfall and stemflow in two holm oak (*Quercus ilex* L.) forests under a contrasted pollution environment in NE Spain », *Sci. Total Environ.*, vol. 305, n° 1-3, p. 195-205, 2003.
- [181] C. Brandt *et al.*, « Ambient PM₁₀ concentrations from wood combustion–emission modeling and dispersion calculation for the city area of Augsburg, Germany », *Atmos. Environ.*, vol. 45, n° 20, p. 3466-3474, 2011.
- [182] M. Masiol, F. Benetello, R. M. Harrison, G. Formenton, F. De Gaspari, et B. Pavoni, « Spatial, seasonal trends and transboundary transport of PM_{2.5} inorganic ions in the Veneto region (Northeastern Italy) », *Atmos. Environ.*, vol. 117, p. 19-31, 2015.
- [183] C. Colombi, S. Angius, V. Gianelle, et M. Lazzarini, « Particulate matter concentrations, physical characteristics and elemental composition in the Milan underground transport system », *Atmos. Environ.*, vol. 70, p. 166-178, 2013.
- [184] N. Pérez, J. Pey, X. Querol, A. Alastuey, J. M. López, et M. Viana, « Partitioning of major and trace components in PM₁₀–PM_{2.5}–PM₁ at an urban site in Southern Europe », *Atmos. Environ.*, vol. 42, n° 8, p. 1677-1691, 2008.
- [185] R. R. Kumar, V. K. Soni, et M. K. Jain, « Evaluation of spatial and temporal heterogeneity of black carbon aerosol mass concentration over India using three year

- measurements from IMD BC observation network », *Sci. Total Environ.*, vol. 723, p. 138060, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138060.
- [186] J. C. Schlenker, A. Malinowski, S. T. Martin, H. Hung, et Y. Rudich, « Crystals Formed at 293 K by Aqueous Sulfate - Nitrate - Ammonium - Proton Aerosol Particles », p. 9375-9383, 2004.
- [187] T. He *et al.*, « Shallow ocean oxygen decline during the end-Triassic mass extinction », *Glob. Planet. Change*, vol. 210, p. 103770, mars 2022, doi: 10.1016/j.gloplacha.2022.103770.
- [188] J. Tao, Z. Shen, C. Zhu, J. Yue, J. Cao, et S. Liu, « Seasonal variations and chemical characteristics of sub-micrometer particles (PM 1) in Guangzhou , China », *Atmospheric Res.*, vol. 118, p. 222-231, 2012, doi: 10.1016/j.atmosres.2012.06.025.
- [189] F. Zhang *et al.*, « Science of the Total Environment Seasonal variations and chemical characteristics of PM 2 . 5 in Wuhan , central China », *Sci. Total Environ.*, vol. 518-519, p. 97-105, 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.054.
- [190] M. Luria *et al.*, « Atmospheric sulfur over the east Mediterranean region », *J. Geophys. Res.-Atmospheres*, vol. 101, n° D20, p. 25917-25930, 1996, doi: 10.1029/96JD01579.
- [191] X. Querol, A. Alastuey, S. Nickovic, et J. M. Baldasano, « Spatial and temporal variability of PM levels and composition in a complex summer atmospheric scenario in Barcelona (NE Spain) », vol. 39, p. 5343-5361, 2005, doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.05.039.
- [192] J. Xu, Q. Zhang, M. Chen, X. Ge, J. Ren, et D. Qin, « Chemical composition , sources , and processes of urban aerosols during summertime in northwest China : insights from high-resolution aerosol mass spectrometry », p. 12593-12611, 2014, doi: 10.5194/acp-14-12593-2014.
- [193] J. Gao *et al.*, « Science of the Total Environment Insights into the chemical characterization and sources of PM 2 . 5 in Beijing at a 1-h time resolution », *Sci. Total Environ.*, vol. 542, p. 162-171, 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.082.

- [194] X. Tie *et al.*, « Chemical characterization of air pollution in Eastern China and the Eastern United States », *Atmos. Environ.*, vol. 40, n° 14, p. 2607-2625, 2006, doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.11.059.
- [195] Y. L. Sun *et al.*, « Long-term real-time measurements of aerosol particle composition in Beijing, China: Seasonal variations, meteorological effects, and source analysis », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 15, n° 17, p. 10149-10165, 2015, doi: 10.5194/acp-15-10149-2015.
- [196] D. Salcedo *et al.*, « Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: Results from the CENICA Supersite », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 6, n° 4, p. 925-946, 2006, doi: 10.5194/acp-6-925-2006.
- [197] J. L. Huang, P. G. Curran, J. Keeney, E. M. Poposki, et R. P. DeShon, « Detecting and Deterring Insufficient Effort Responding to Surveys », *J. Bus. Psychol.*, vol. 27, n° 1, p. 99-114, 2012, doi: 10.1007/s10869-011-9231-8.
- [198] B. Khan *et al.*, « Science of the Total Environment Carbonaceous PM_{2.5} and secondary organic aerosol across the Veneto region (NE Italy) », *Sci. Total Environ.*, vol. 542, p. 172-181, 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.103.
- [199] S. L. Clegg, P. Brimblecombe, et A. S. Wexler, « Thermodynamic Model of the System $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ at Tropospheric Temperatures », vol. 5639, n° 3, p. 2137-2154, 1998.
- [200] D. O. Fuller et Y. Wang, « Recent Trends in Satellite Vegetation Index Observations Indicate Decreasing Vegetation Biomass in the Southeastern Saline Everglades Wetlands », *Wetlands*, vol. 34, n° 1, p. 67-77, févr. 2014, doi: 10.1007/s13157-013-0483-0.
- [201] E. Z. Nordin *et al.*, « Toxicological Responses to Ozone Aging of Aerosols from Small-scale Biomass Combustion », p. 2.
- [202] C. Reche *et al.*, « Variability of levels of PM, black carbon and particle number concentration in selected European cities », *Aerosols/Field Measurements/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions)*, preprint, mars 2011. doi: 10.5194/acpd-11-8665-2011.

- [203] P. Zotter *et al.*, « Evaluation of the absorption Ångström exponents for traffic and wood burning in the Aethalometer-based source apportionment using radiocarbon measurements of ambient aerosol », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 17, n° 6, p. 4229-4249, mars 2017, doi: 10.5194/acp-17-4229-2017.
- [204] R. D. Kutzner, E. von Schneidemesser, F. Kuik, J. Quedenau, E. C. Weatherhead, et J. Schmale, « Long-term monitoring of black carbon across Germany », *Atmos. Environ.*, vol. 185, p. 41-52, juill. 2018, doi: 10.1016/j.atmosenv.2018.04.039.
- [205] M. Jia *et al.*, « Black Carbon Emission Reduction Due to COVID-19 Lockdown in China », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 48, n° 8, avr. 2021, doi: 10.1029/2021GL093243.
- [206] L. Wei *et al.*, « Black carbon-climate interactions regulate dust burdens over India revealed during COVID-19 », *Nat. Commun.*, vol. 13, n° 1, p. 1-11, 2022.
- [207] V. Goel, N. Hazarika, M. Kumar, V. Singh, N. M. Thampan, et S. N. Tripathi, « Variations in Black Carbon concentration and sources during COVID-19 lockdown in Delhi », *Chemosphere*, vol. 270, p. 129435, mai 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129435.
- [208] Y. Zhang *et al.*, « Urban expansion simulation towards low-carbon development: A case study of Wuhan, China », *Sustain. Cities Soc.*, vol. 63, p. 102455, 2020.
- [209] B. GIORDAN, « Attuazione della direttiva sulle emissioni di solventi (1999/13/CE) nel settore dell'autoritocco », *Pitture E Vernici*, vol. 77, n° 19, p. 27-28, 2001.
- [210] M. Shiraiwa et J. H. Seinfeld, « Equilibration timescale of atmospheric secondary organic aerosol partitioning », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 39, n° 24, p. 1-6, 2012, doi: 10.1029/2012GL054008.
- [211] R. Arroo, *Terpenes-flavors, fragrances, pharmaca, pheromones*. 2007.
- [212] P. M. Dewick, « The biosynthesis of C5-C25 terpenoid compounds », *Nat. Prod. Rep.*, vol. 19, n° 2, p. 181-222, 2002, doi: 10.1039/b002685i.

- [213] A. H. Steiner et A. L. Goldstein, « Biogenic VOCs », *Volatile Org. Compd. Atmosphere*, p. 82-128, 2007, doi: 10.1002/9780470988657.ch3.
- [214] N. R. Passant, *Source inventories and control strategies for VOCs*, in: *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. 1995.
- [215] D. R. Crump, D.R., Harrison, R.M., Crump, *Volatile organic compounds in indoor air*, in: *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. 1995.
- [216] Koppmann, R., Wildt, J., « Oxygenated Volatile Organic Compounds, in: *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere* », *Blackwell Publ. Ltd Oxf.*, p. 129-172, 2007.
- [217] J. Atkinson, R., Arey, *Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds*. 2003.
- [218] Fall, R., *Abundant Oxygenates in the Atmosphere: A Biochemical Perspective*. 2003.
- [219] J. W. Calvert JG, Mellouki A, Orlando JJ, Pilling MJ, *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates*. 2011.
- [220] A. Mellouki, T. J. Wallington, et J. Chen, « Atmospheric Chemistry of Oxygenated Volatile Organic Compounds: Impacts on Air Quality and Climate », *Chem. Rev.*, vol. 115, n° 10, p. 3984-4014, 2015, doi: 10.1021/cr500549n.
- [221] et al. J. B. Burkholder, S. P. Sander, J. Abbatt, J. R. Barker, R. E. Huie, C. E. Kolb, « Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 18. », *Pasadena*, p. 15-10, 2015.
- [222] Roger atkinson, « Products of the Gas-phase OH Radical-Initiated Reactions of 4-Methyl-2-Pentanone and 2,6-Dimethyl-4-Heptanone », vol. 27, p. 261-275, 1995.
- [223] R. Atkinson, E. C. Tuazon, et S. M. Aschmann, « Atmospheric chemistry of 2-pentanone and 2-heptanone », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 4, p. 623-631, 2000, doi: 10.1021/es9909374.
- [224] C. A. Cuevas, A. Notario, E. Martínez, et J. Albaladejo, « A kinetic study of the reaction of Cl with a series of linear and ramified ketones as a function of

temperature », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, n° 9, p. 2230-2236, 2004, doi: 10.1039/b313587j.

[225] A. J. Williams *et al.*, « The CompTox Chemistry Dashboard: A community data resource for environmental chemistry », *J. Cheminformatics*, vol. 9, n° 1, p. 1-27, 2017, doi: 10.1186/s13321-017-0247-6.

[226] F. Bernard, V. Daële, A. Mellouki, et H. Sidebottom, « 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*, vol. 116, n° 24, p. 6113-6126, 2012, doi: 10.1021/jp211355d.

[227] Y. Ren, J. Wang, B. Grosselin, V. Daële, et A. Mellouki, « Kinetic and product studies of Cl atoms reactions with a series of branched Ketones », *J. Environ. Sci. China*, vol. 71, p. 271-282, 2018, doi: 10.1016/j.jes.2018.03.036.

[228] A. Mellouki, S. Teton, et G. Le Bras, « Kinetics of OH radical reactions with a series of ethers », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 27, n° 8, p. 791-805, 1995, doi: 10.1002/kin.550270806.

[229] Y. Ren, M. Cai, V. Daële, et A. Mellouki, « Rate coefficients for the reactions of OH radical and ozone with a series of unsaturated esters », *Atmos. Environ.*, vol. 200, p. 243-253, 2019, doi: 10.1016/j.atmosenv.2018.12.017.

[230] Y. Ren, M. McGillen, I. Ouchen, V. Daële, et A. Mellouki, « Kinetic and product studies of the reactions of NO₃ with a series of unsaturated organic compounds », *J. Environ. Sci. China*, vol. 95, n° 3, p. 111-120, 2020, doi: 10.1016/j.jes.2020.03.022.

[231] G. Spindler, A. Grüner, K. Müller, S. Schlimper, et H. Herrmann, « Long-term size-segregated particle (PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁) characterization study at Melpitz - Influence of air mass inflow, weather conditions and season », *J. Atmospheric Chem.*, vol. 70, n° 2, p. 165-195, 2013, doi: 10.1007/s10874-013-9263-8.

[232] and J. T. R. Atkinson¹, D. L. Baulch², R. A. Cox³, J. N. Crowley⁴, R. F. Hampson⁵, R. G. Hynes⁶, M. E. Jenkin⁷, M. J. Rossi⁸, « Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of

- organic species », *Europhys. Lett.*, vol. 63, n° 6, p. 3625-4055, 2006, doi: 10.1209/epl/i2003-00571-0.
- [233] R. Atkinson, « Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 3, n° 6, p. 2233-2307, 2003, doi: 10.5194/acp-3-2233-2003.
- [234] T. Brauers et B. J. Finlayson-Pitts, « Analysis of relative rate measurements », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 29, n° 9, p. 665-672, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1097-4601(1997)29:9<665::AID-KIN3>3.0.CO;2-S.
- [235] W. T. Calvert; JG, Derwent; RG, Orlando; JJ, Tyndall; GS, *Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkanes*. 2008.
- [236] M. A. Le Calvé S, Hitier D, Le Bras G, « Kinetic Studies of OH Reactions with a Series of Ketones », *Ser. Ketones J. Phys. Chem.*, p. 4579-4584, 1998.
- [237] E. C. Tuazon, S. M. Aschmann, M. V. Nguyen, et R. Atkinson, « H-atom abstraction from selected C-H bonds in 2,3-dimethylpentanal, 1,4-cyclohexadiene, and 1,3,5-cycloheptatriene », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 35, n° 9, p. 415-426, 2003, doi: 10.1002/kin.10143.
- [238] A. M. Winer, A. C. Lloyd, K. R. Darnall, et J. N. Pitts, « Relative rate constants for the reaction of the hydroxyl radical with selected ketones, chloroethenes, and monoterpene hydrocarbons », *J. Phys. Chem.*, vol. 80, n° 14, p. 1635-1639, 1976, doi: 10.1021/j100555a024.
- [239] R. A. Cox, R. G. Derwent, et M. R. Williams, « Atmospheric Photooxidation Reactions. Rates, Reactivity, and Mechanism for Reaction of Organic Compounds with Hydroxyl Radicals », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 14, n° 1, p. 57-61, 1980, doi: 10.1021/es60161a007.
- [240] R. Atkinson, S. M. Aschmann, W. P. L. Carter, et J. N. Pitts, « Rate constants for the gas-phase reaction of OH radicals with a series of ketones at 299 ± 2 K », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 14, n° 8, p. 839-847, 1982, doi: 10.1002/kin.550140804.
- [241] LAWRENCE N. O'RJI - DANIEL A. STONE, « Relative Rate Constant Measurements for the Gas-Phase Reactions of Hydroxyl Radicals with 4-Methyl-2-

REFERENCES GENERALES

Pentanone, IIZ.ans-4-Octene, and Trans-2-Hepten », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 24, n° 1992, p. 703-710, 1992.

[242] ERIC S. C. KWOK and ROGER ATKINSON*, « ESTIMATION OF HYDROXYL RADICAL REACTION RATE CONSTANTS FOR GAS-PHASE ORGANIC COMPOUNDS USING A STRUCTURE-REACTIVITY RELATIONSHIP: AN UPDATE », *Science*, vol. 29, n° 14, p. 1685-1695, 1995.

[243] T. J. Wallington et M. J. Kurylo, « Flash Photolysis Resonance Fluorescence Investigatlon », *J. Phys. Chem.*, vol. 91, n° 19, p. 5050-5054, 1987.

[244] J. J. Orlando et G. S. Tyndall, « Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: An overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n° 19, p. 6294-6317, 2012, doi: 10.1039/c2cs35166h.

[245] R. A. Cox, K. F. Patrick, et S. A. Chant, « Mechanism of Atmospheric Photooxidation of Organic Compounds. Reactions of Alkoxy Radicals in Oxidation of n-Butane and Simple Ketones », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 15, n° 5, p. 587-592, 1981, doi: 10.1021/es00087a011.

[246] A. R. G. Prinn *et al.*, « Atmospheric Trends and Lifetime of CH₃CCl₃ and Global OH Concentrations », vol. 269, n° 5221, p. 187-192, 1995.