UNIVERSITE DE PROVENCE AIX-MARSEILLE I

LABORATOIRE CHIMIE PROVENCE CNRS / UMR 6264
ÉQUIPE INSTRUMENTATION ET REACTIVITE ATMOSPHERIQUE

THESE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Provence Aix-Marseille I

Spécialité Chimie de l'Environnement
École doctorale des Sciences de l'Environnement

Présentée par

Yao LIU

Etudes des impacts de la réactivité en phase aqueuse atmosphérique sur la formation et le vieillissement des Aérosols Organiques Secondaires sous conditions simulées

Directrice de Thèse : Madame Anne MONOD

Soutenue publiquement le 25/02/2011, devant la commission d'examen :

Monsieur Jean-François Doussin	**Professeur**	**Rapporteur**
Monsieur Davide Vione	**Maître de conférences**	**Rapporteur**
Monsieur Didier Voisin	**Maître de conférences**	**Examinateur**
Monsieur Thierry Chivassa	**Professeur**	**Examinateur**
Monsieur Christian Seigneur	**Professeur**	**Examinateur**
Madame Monod Anne	**Maître de conférences**	**Directrice de thèse**

INTRODUCTION GÉNÉRALE 5
PARTIE A. AÉROSOL ORGANIQUE SECONDAIRE ET PHASE AQUEUSE ATMOSPHERIQUE 13
Introduction 15
I. Impact des aérosols atmosphériques 15
I.1 Impact des aérosols sur la visibilité 15
I.2 Impact des aérosols sur la santé humaine 15
I.3 Impact des aérosols sur le climat 17
II Aérosols organiques et aérosols organiques secondaires 18
II.1 Contribution des AOS aux aérosols organiques dans l'atmosphère 19
II.2 Description traditionnelle des AOS 20
II.2.1 Précurseurs traditionnels des AOS 20
II.2.2 Mécanisme traditionnel de la formation d'AOS 22
II.2.2.1 Réactivité des COV en phase gazeuse 22
II.2.2.2 Formation d'AOS 23
II.2.3 Quantité d'AOS formée en phase gazeuse 24
II.2.4 Isoprène et AOS atmosphérique 25
II.2.4.1 Devenir de l'isoprène en phase gazeuse 25
II.2.4.2 Quantité d'AOS formé via l'isoprène 26
II.3 Composition chimique des AOS ambiants 27
II.4 Contradictions entre les quantités d'AOS mesurées et estimées 30
II.5 Nouvelles connaissances sur les aérosols organiques 31
II.5.1 Nouveaux précurseurs d'AOS 31
II.5.2 Nouveaux mécanismes de la formation d'AOS 33
II.5.2.1 Formation d'AOS par les réactions hétérogènes 33
II.5.2.2 Formation d'AOS via la phase aqueuse atmosphérique 36
II.5.2.3 Vieillissement des AOS via la phase aqueuse atmosphérique 37
II.5.2.3.1 Aérosol déliquescent 37
II.5.2.3.2 Processus de vieillissement des AOS en phase aqueuse 39
III. Phase aqueuse atmosphérique 40
III.1 Aérosols et hydrométéores 41
III.2 Acidité de la phase aqueuse atmosphérique 41
III.3 Aperçu global des hydrométéores atmosphériques 43
III.4 Réactivité en phase aqueuse atmosphérique 44

III.4.1 Formation des acides inorganiques 44
III.4.2 Chimie des HOx dans la phase aqueuse atmosphérique 46
III.4.2.1 Chimie de HO_2/O_2^- 46
III.4.2.2 Sources de radicaux OH 47
III.4.2.2.1 Photolyse de H_2O_2 en phase aqueuse 48
III.4.2.2.2 Photolyse des nitrates 48
III.4.2.2.3 Photolyse des nitrites et de l'acide nitreux 48
III.4.2.2.4 Chimie de l'ozone en phase aqueuse 49
III.4.2.2.5 Réactivité avec les métaux de transition 50
III.4.3 Réactivité des composés organiques avec les radicaux OH en phase aqueuse . 52
III.4.3.1 Présence de fonction OH en position α du peroxyle 52
III.4.3.2 Réaction biradicalaire entre le radical peroxyle et HO_2 / O_2^- 53
III.4.3.3 Réaction biradicalaire de type self-réaction des radicaux peroxyle 54
III.4.3.3.1 Présence d'atome H en position α du peroxyle 54
III.4.3.3.2 Absence d'atome H en position α du peroxyle 55
III.4.4 Rôle des composés organiques en phase aqueuse atmosphérique 56
III.5 Composition chimique de la phase aqueuse atmosphérique 57
IV. Conclusions 63
V. Descriptions générales des expériences 64
V.1 Objectif 1 : étude de l'impact de la réactivité en phase aqueuse des COV sur la formation de nouveaux AOS dans l'atmosphère 64
V.2 Objectif 2 : étude de vieillissement des AOS via la phase aqueuse atmospérique ... 65
PARTIE B. MATÉRIELS ET MÉTHODES 67
I. Dispositifs expérimentaux pour l'étude de la réactivité en phase aqueuse 69
I.1 Réacteur photochimique 69
I.1.1 Présentation générale 69
I.1.2 Spectre et intensité du flux lumineux de la lampe Xe 70
I.2 Analyses chimiques en phase aqueuse 71
I.2.1 Analyse en CLHP avec dérivation 71
I.2.2 Analyse en Chromatographie en phase gazeuse, avec détection par ionisation de flamme 73
I.2.3 Analyse en Chromatographie ionique 73
I.2.4 Analyses par spectrométrie de masse 74

I.2.4.1 Analyse en ESI-MS et ESI-MS-MS 74
I.2.4.2 Analyse en CLHP-ESI-MS 74
I.2.4.3 Couplage du réacteur photochimique avec la spectrométrie de masse 74
I.2.4.3.1 Paramètres d'élution des échantillons 75
I.2.4.3.2 Paramètres du spectromètre de masse 75
II. Dispositif expérimental pour l'étude des AOS 76
II.1 Montage global de génération des aérosols 76
II.2 Analyses granulométrique des aérosols 77
III. Conditions expérimentales et récapitulatif des expériences et des analyses réalisées ... 78
III.1 Température et pH 79
III.2 Choix des concentrations initiales 79
III.3 Récapitulatif des expériences et des analyses réalisées 82
PARTIE C. RÉSULTATS SUR L'IMPACT DE LA RÉACTIVITÉ EN PHASE AQUEUSE DE LA MACR ET MVK SUR LA FORMATION DE NOUVEAUX AOS DANS L'ATMOSPHÈRE 85
I. Introduction 87
II. Études de la réactivité de la MACR et de la MVK en phase aqueuse 88
II.1 Tests préliminaires 88
II.1.1 Tests de photolyse directe de la MACR et de MVK 88
II.1.2 Tests de conservation de la MACR et du MVK avec H_2O_2 et de l'acide nitrique 89
II.2 Devenir de la MACR en phase aqueuse pendant la photooxydation : 91
II.2.1 Étude de la photooxydation de la MACR en phase aqueuse à pH libre 91
II.2.2 Effets du pH sur le devenir de la MACR en phase aqueuse 105
II.2.2.1 Dégradation de la MACR 105
II.2.2.2 Produits de réaction 105
II.2.2.3 Rendements molaires et rendements de carbone 107
II.2.2.4 Effets de pH 110
II.3 Devenir de la MVK en phase aqueuse pendant la photooxydation 113
II.3.1 Suivi de la dégradation de la MVK en phase aqueuse 113
II.3.2 Étude du devenir de MVK en phase aqueuse et l'effet de pH sur la réactivité 115
II.4 Conclusion 135
III. Formation des oligomères et d'AOS via la phase aqueuse 135
III.1 Tests préliminaires 136

III.1.1 Stabilité de l'aérosol formé pendant la nébulisation 136
III.1.2 Estimation des pertes en particules du système de nébulisation 137
III.2 Impact de la réactivité de la MACR en phase aqueuse sur la formation de nouveaux AOS 139
III.3 Impact de la réactivité de la MACR et de la MVK en phase aqueuse sur la formation de nouveaux AOS 152
III.4 Conclusions 186
PARTIE D. VIEILLISSEMENT D'AÉROSOLS ORGANIQUES SECONDAIRES BIOGENIQUES ET ANTHROPIQUES EN PHASE AQUEUSE 187
I. Introduction 189
II. Démarche expérimentale 190
II.1 Principe 190
II.2 Analyses de la composition chimique des AOS formés dans la CSA et durant la nébulisation en TD-API-AMS 192
II.3 Analyses de la composition chimique de la phase aqueuse 193
II.3.1 Analyses en APCI-MS/MS 193
II.3.2 Analyses en CLHP-APCI-MS 194
III. Résultats et interprétations 195
IV Conclusion 230
CONCLUSIONS GÉNÉRALE 233
Index des figures 237
Index des tableaux 241
Index des Annexes 243
Références 245
Annexes 261

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'atmosphère terrestre est constituée d'un mélange de gaz, de particules solides (aérosols) et d'hydrométéores (gouttelettes d'eau en suspension dans les nuages, brouillards, pluies et neiges). Les aérosols jouent un rôle majeur sur la chimie de l'atmosphère, sur la santé publique, et en particulier sur les changements climatiques. Néanmoins, les effets directs et indirects des particules d'aérosol sont extrêmement difficiles à cerner. Une fraction dominante de l'aérosol atmosphérique est composée de substances organiques qui peuvent représenter 20% à 50% de la masse totale des aérosols fins continentaux aux moyennes latitudes (Putaud et al., 2004 ; Kanakidou et al., 2005). Parmi les aérosols organiques, on distingue les aérosols organiques primaires qui sont émis directement dans l'atmosphère par des sources anthropiques et biogéniques et les aérosols organiques secondaires (AOS) qui sont formés in-situ dans l'atmosphère. À l'heure actuelle, les propriétés physico-chimiques des AOS représentent les principales incertitudes sur l'évolution climatique, en raison, d'une part, du manque de données sur leurs propriétés physico-chimiques considérées comme très complexes, et d'autre part, en raison de la méconnaissance de leurs voies de formation.

Il est actuellement admis que les précurseurs majeurs de l'AOS sont des composés organiques volatils (COV) biogéniques et anthropiques. Les transformations atmosphériques de ces composés mènent à la formation d'espèces peu volatiles, et par suite, à la formation de l'AOS. Les connaissances détaillées dans ce domaine sont encore balbutiantes. Le mécanisme le plus connu de la formation d'AOS dans l'atmosphère est la combinaison de la réactivité en phase gazeuse des COV avec les oxydants présents dans l'atmosphère, et le transfert des produits formés en phase gazeuse vers la phase particulaire (mécanisme dit 'traditionnel'). Néanmoins, la comparaison entre la quantité d'AOS modélisée selon ce mécanisme et la quantité d'AOS mesurée pour différentes études de terrain montre une sous estimation significative de la quantité d'AOS présente dans l'atmosphère (figure 1). Cette sous estimation indique des déficits dans la compréhension des précurseurs d'AOS (Carlton et al., 2009) et dans les mécanismes de formation.

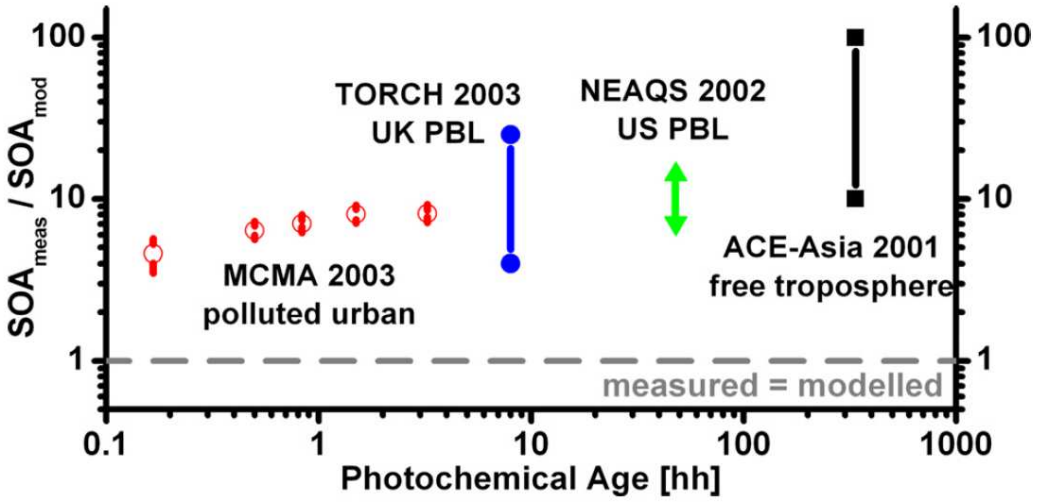


Figure 1 : Comparaison de $AOS_{mesuré}/AOS_{modélisé}$ en fonction de l'âge photochimique de la masse d'air pour différentes études, d'après Volkamer et al., 2006. MCMA : Mexico City Metropolitan Area (mexique); TORCH : Tropospheric Organic Chemistry Experiment (Royaume-Uni) ; NEAQS : New England Air Quality Study (Etats-Unis); ACE-Asia : Aerosol Characterization Experiment-Asia (région Asie-Pacifique).

De très récentes études ont émis l'hypothèse d'une autre voie de formation de l'AOS via la phase aqueuse atmosphérique. En effet, la phase aqueuse, omniprésente dans l'atmosphère, est une des principales variables dans le système climatologique de la Terre. Néanmoins, son implication dans la formation des AOS atmosphérique et dans l'évolution de la composition chimique des AOS reste très mal connue.

Il est maintenant admis que de nombreux composés organiques sont présents en phase aqueuse de l'atmosphère. Il est également connu que la gouttelette d'eau est le siège de nombreuses réactions chimiques et/ou photochimiques au cours desquelles les composés organiques subissent des transformations parfois très différentes de celles en phase gazeuse. Ces transformations mènent à la formation de nouveaux composés organiques dont les propriétés physico-chimiques ont différents impacts sur l'environnement. Récemment, à partir de données de terrain et à partir de modélisations des mécanismes physico-chimiques en phase aqueuse, il a été montré que la phototransformation en phase aqueuse des espèces organiques hydrosolubles mène de façon quasi-systématique à l'apparition de composés peu volatils tels que des acides mono ou dicarboxyliques (Kawamura et al., 1996 et 2001(a)), des composés hydroxy-carbonylés (Matsunaga et al., 2007) et des oligomères (Nguyen et al., 2010 ; Kalberer et al., 2006 ; Denkenberger et al., 2007). Parmi ceux-ci, il est probable que certaines molécules soient trop peu volatiles pour s'évaporer lors de la dissipation des

gouttelettes d'eau atmosphériques donnant ainsi naissance à des particules d'AOS dans la troposphère. En raison de leur mode de formation spécifique, ces particules auront des caractéristiques et des propriétés physico-chimiques qui peuvent être différentes de celles formées à partir de mécanismes en phase gazeuse, actuellement très étudiés. Le processus en phase aqueuse constituerait potentiellement une nouvelle voie de formation de l'aérosol organique secondaire (AOS) dans l'atmosphère. L'importance de cette nouvelle voie de formation des AOS à l'échelle globale nécessite donc une étude détaillée de ce mécanisme.
Une fois que les AOS sont formés (quelque soit leur mode de formation), ils vont subir des transformations physiques et chimiques dans l'atmosphère. C'est ce que l'on qualifie de « vieillissement des AOS ». Les études de vieillissement des AOS se focalisent sur les réactions hétérogènes à la surface des aérosols, la condensation, la volatilisation, les changements d'hygroscopicité et de densité. La caractérisation chimique de la composition des AOS a montré qu'après extraction des AOS dans différents solvants (notamment l'eau) la présence d'acides carboxyliques, d'organonitrates, d'organosulfates, de composés polyfonctionnels, d'oligomères et d' HUmic LIke Sustances (HULIS) (Claeys et al., 2004a ; Lewandowski et al., 2008 ; Surratt et al., 2008 ; Stone et al., 2009 ; Kalberer et al., 2006 ; Baduel et al., 2009 et 2010). Néanmoins aucune étude ne s'est intéressée à la dissolution des AOS dans l'eau suivie d'interactions avec les oxydants présents en phase aqueuse, ces interactions pourraient certainement aussi entraîner des effets sur le vieillissement des AOS. Ce processus de vieillissement des AOS via la phase aqueuse atmosphérique pourrait ainsi induire des changements physico-chimiques différents de ceux observés par réactivité hétérogène.

Notre étude s'inscrit ainsi dans ce contexte, via des études expérimentales au laboratoire sous conditions simulées, afin d'améliorer nos connaissances de l'impact de la réactivité en phase aqueuse atmosphérique sur la formation et le vieillissement des AOS.

Nous allons présenter dans la première partie de ce manuscrit une synthèse bibliographique des connaissances actuelles sur les AOS (composition chimique, mécanismes de formation et de transformation dans l'atmosphère…) et sur la phase aqueuse atmosphérique (réactivité, composition chimique…).

En deuxième partie, nous verrons l'ensemble des dispositifs expérimentaux mis en place et les méthodes analytiques associées pour étudier la formation et le vieillissement des AOS en

phase aqueuse.

En troisième partie, nous nous intéresserons aux résultats des études de l'impact de la réactivité en phase aqueuse sur la formation de nouveaux AOS. Ces études ont été réalisées au cours de deux campagnes de mesures : Marseille et Grenoble. La campagne de Marseille a été menée du 2 au 15 avril 2007 en collaboration avec le laboratoire de météorologie physique (LaPM) à Clermont Ferrand. La campagne de Grenoble a été menée du 22 mars au 2 avril 2010 en collaboration avec Laboratoire de Glaciologie et Geophysique de l'Environnement (LGGE) et Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) à Grenoble. Ces études ont été financées par la région PACA, le réseau ERICHE du CNRS et par l'INSU (programme LEFE-CHAT : Les Enveloppes Fluides et L'environnement-Chimie Atmosphérique).
Les études feront l'objet de deux volets distincts :
1) Étude de la formation de composés organiques par photooxydation en phase aqueuse homogène.
2) Étude de la formation de nouveaux AOS lors d'évaporation des gouttelettes d'eau.
Ces études sont consacrées à des composés organiques choisis parmi les précurseurs les plus probables des AOS. Il s'agit de la méthacroléïne et de la méthyl vinyl cétone, principalement issus dans l'atmosphère de la photooxydation de l'isoprène, qui est émis en très grandes quantités (500–750 Tg/yr) à l'échelle globale.

En quatrième partie, nous nous intéresserons aux résultats des études de l'impact de la réactivité en phase aqueuse atmosphérique sur le vieillissement des AOS. Ces études ont été réalisées au cours d'une campagne de mesures menée sur la chambre de simulation atmosphérique du Paul Sherer Institut du 9 septembre au 10 octobre 2008 en collaboration avec le groupe du Pr Urs Baltensperger. La campagne a été financée par les réseaux INTROP (Interdisciplinary Tropospheric Research) et EUROCHAMP (Integration of European Simulation Chambers for Investigating Atmospheric Processes).
Le principe de l'étude de l'impact de la réactivité en phase aqueuse sur le vieillissement des AOS est le suivant :
1) Étude de la formation des AOS en chambre de simulation atmosphérique (CSA) par photooxydation d'un COV en présence de NOx.
2) Transfert des composés hydrosolubles constituant l'AOS formé en phase aqueuse.
3) Étude de la photooxydation en phase aqueuse des composés hydrosolubles.

4) Caractérisation de l’AOS résultant de l’évaporation de l’eau et comparaison avec l’AOS initial.

Enfin, une conclusion clôturera le manuscrit et nous donnerons les perspectives issues de ce travail.

PARTIE A. AÉROSOL ORGANIQUE SECONDAIRE ET PHASE AQUEUSE ATMOSPHERIQUE

Introduction

Les aérosols sont des particules solides ou liquides en suspension dans l'air qui ont un diamètre compris entre quelques nanomètres et une centaine de micromètres. Ils sont essentiellement concentrés dans les basses couches de l'atmosphère. Le temps de résidence des aérosols est déterminé par les mécanismes de dépôts sec et humide. Le temps de séjour moyen des aérosols dans l'atmosphère est de l'ordre de la semaine, et leur concentration est directement influencée par la proximité des sources. Durant le séjour des aérosols dans l'atmosphère, ils peuvent être en contact avec la phase aqueuse atmosphérique (un des principaux constituants de l'atmosphère). Les propriétés physico-chimiques de la phase aqueuse atmosphérique sont conditionnées par les propriétés physico-chimiques (hygroscopicité, taille et nombre) des aérosols. Ainsi, la composition chimique des aérosols peut entraîner des influences importantes sur la composition chimique de la phase aqueuse. Les aérosols atmosphériques entrainent aussi des effets importants sur la visibilité, la santé et le climat.

I. Impact des aérosols atmosphériques

I.1 Impact des aérosols sur la visibilité

L'impact des aérosols sur la visibilité est induit par la formation d'une espèce de brouillard. Lorsque la concentration des aérosols dans l'atmosphère atteint plus de 400 $\mu g/m^3$, la visibilité est ponctuellement réduite à environ 200 mètres. Ce phénomène est observé dans la plupart des grandes villes.

I.2 Impact des aérosols sur la santé humaine

L'impact des aérosols sur la santé humaine est reconnu, un grand nombre d'études montre une corrélation entre le taux de mortalité et la concentration des aérosols dans l'atmosphère (Huang et al., 2009 ; Araujo and Nel, 2009). La toxicité induite par les aérosols entraine le développement de cancers ou une sur-mortalité, et ainsi qu'une augmentation des symptômes

respiratoires. Selon la taille des aérosols, ils peuvent entrainer différents effets sur l'appareil respiratoire (figure 2). Les gros aérosols avec des diamètres supérieurs à 10µm ou entre 2,5 et 10µm peuvent atteindre les voies respiratoires supérieures et les poumons. Les aérosols plus fins avec des diamètres inférieurs à 2,5µm, sont considérés comme la principale catégorie de particules responsables des problèmes sanitaires. Ils sont plus dangereux dans la mesure où ils pénètrent plus profondément dans l'appareil respiratoire et peuvent atteindre la région alvéolaire, provoquant des dommages importants sur les fonctions respiratoires.

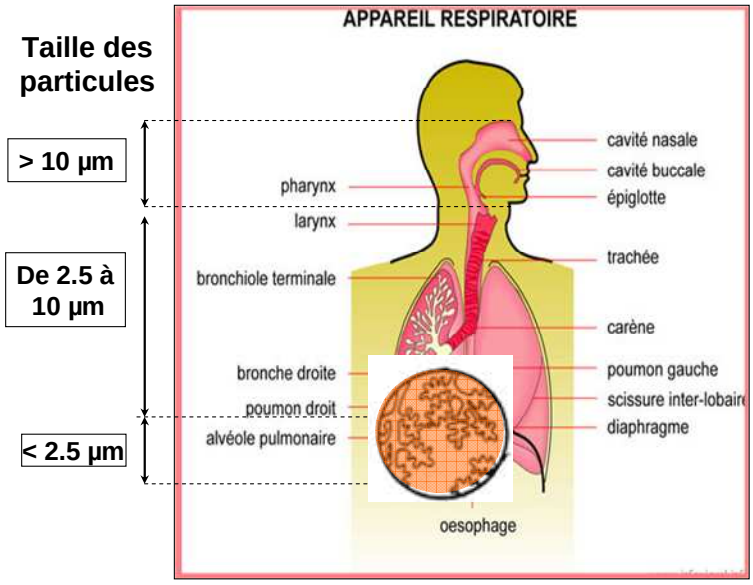


Figure 2 : Dépôts des aérosols dans l'appareil respiratoire en fonction du diamètre des aérosols.

En plus de la taille des aérosols, leur composition chimique doit aussi être prise en compte pour l'estimation de leur impact sur la santé humaine. Les aérosols portent des composés potentiellement toxiques comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les métaux lourds et des composés organiques oxygénés qui sont susceptibles de pénétrer profondément dans le système respiratoire où ils entrent en contact direct avec le sang. Puisque les aérosols fins sont en grande partie constitués de matières organiques (Kanakidou et al., 2005), les aérosols organiques et en particulier les aérosols organiques secondaires (AOS) jouent des rôles importants dans l'apparition des troubles de la santé attribués aux aérosols. Ainsi les connaissances sur la composition chimique, la formation et le vieillissement des aérosols organiques et en particulier ceux des AOS deviennent indispensables.

I.3 Impact des aérosols sur le climat

Contrairement aux gaz à effet de serre qui tendent à réchauffer la planète, les aérosols présentent une grande incertitude sur le changement climatique (figure 3). Globalement, ils tendent à refroidir la planète. Parmi les effets sur le climat, on distingue les effets directs et les effets indirects. Les effets sont dits directs quand les aérosols absorbent et diffusent directement le rayonnement solaire. Cet impact est globalement négatif, il est estimé entre -0,1 et -0,9 W/m^2 (IPCC, 2007). Cependant, les capacités d'absorption et de diffusion des rayonnements solaires dépendent de la taille, de la composition chimique, de l'état physique et de la forme des aérosols.

Les aérosols ont également des effets indirects sur le changement climatique. Ces effets sont liés aux aérosols servant de noyaux de condensation pour la formation des nuages. D'une part, à une quantité d'eau fixe, l'augmentation du nombre des aérosols dans l'atmosphère entraine une augmentation de nombre de gouttelettes et la diminution de leur rayon moyen dans un nuage. Ces gouttelettes plus fines augmentent la réflectivité du nuage (Twomey, 1974) ; D'autre part, une augmentation du nombre des aérosols limite la taille des gouttelettes formées. Par suite, la capacité des nuages à précipiter est réduite. Ceci entraine l'extension de la durée de vie des nuages et par conséquent de leur réflectivité (Albrecht, 1989). L'évaluation quantitative de cet effet reste l'une des plus incertaine parmi les différents forçages connus. Elle est estimée entre -0,3 et -1,8 W/m^2 (IPCC, 2007).

Les incertitudes sur les effets radiatifs directs et indirects des aérosols sont beaucoup plus importantes que celles des gaz à effet de serre, elles constituent l'une des erreurs principale sur la prévision des changements climatiques (IPCC, 2007).

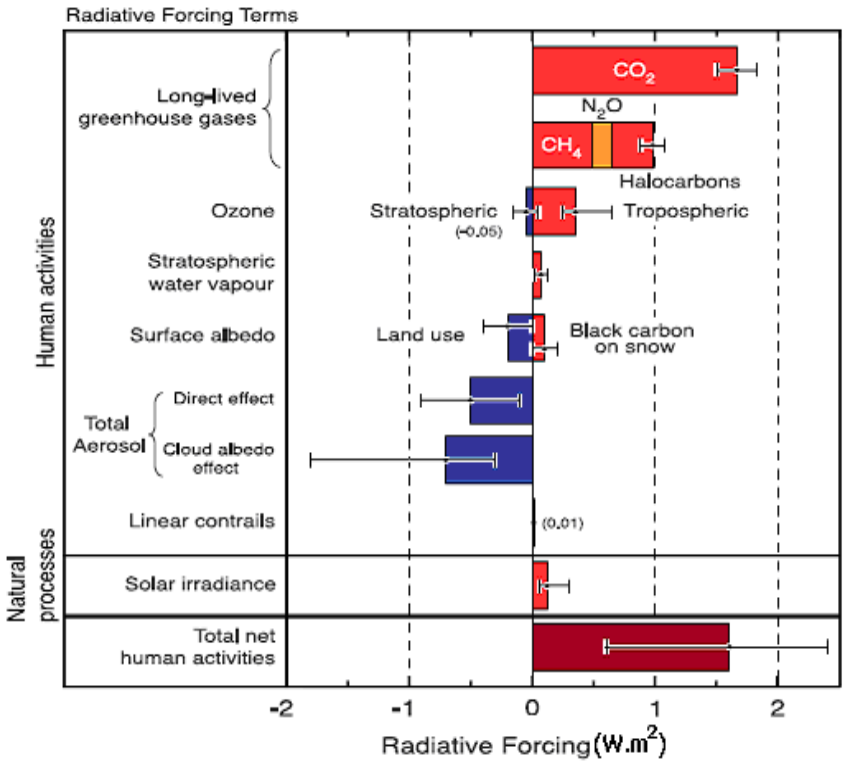


Figure 3 : Forçage anthropique global sur le bilan radiatif terrestre [IPCC, 2007]

En conséquence, les études sur les caractéristiques physicochimiques des aérosols sont importantes afin de mieux comprendre leurs effets sur la santé humaine et le changement climatique.

II Aérosols organiques et aérosols organiques secondaires

Les aérosols sont constitués d'une fraction inorganique non carbonée, principalement composée de sulfates, d'ammonium, de nitrates, d'ions métalliques (Heintzenberg 1989, Putaud et al., 2004), et d'une fraction carbonée elle-même divisée en carbone organique (OC) et inorganique (EC). Un nombre croissant d'études porte sur la fraction organique des aérosols, appelés aussi aérosols organiques (AO), afin de mieux évaluer leurs sources et leurs mécanismes de formation. Les aérosols organiques peuvent compter 20 % à 50 % de la masse totale des aérosols fins continentaux aux moyennes latitudes (Putaud et al., 2004 ; Kanakidou et al., 2005), et ils peuvent contribuer jusqu'à 90% de la masse totale des aérosols dans les zones forestières tropicales (Kanakidou et al., 2005). Parmi les aérosols organiques, on distingue des aérosols organiques primaires (AOP) et des aérosols organiques secondaires (AOS).

II.1 Contribution des AOS aux aérosols organiques dans l'atmosphère

La quantité d'AOS présente sur l'aérosol organique atmosphérique peut être estimée par différentes approches : Carbone Élémentaire-traceur (EC-tracer), Master Chemical Mechanism (MCM), Positive Matrix Factorization (PMF) et Chemical Mass Balance (CMB), combinées avec les mesures de terrain par AMS (aerosol mass spectrometer) ou avec des analyses de composés traceurs. Le tableau 1 regroupe la contribution de l'aérosol organique secondaire à l'aérosol organique total observé dans différentes régions du globe et différents types d'environnements.

Localisation	**Type AO**	**Saison**	**Site**	**Quantité d'AOS (%)**	**Méthode d'estimation**	**Référence**
Helsinki, Finlande	PM 1	Été	Urbain	64	PMF	Saarikoski et al., 2008
Milan, Italie	PM 2,5	Été	Urbain	85	EC-tracer	Lonati et al., 2005
Madrid, Espagne	PM 2,5	Été	Urbain	35-55	EC-tracer	Plaza et al., 2006
Writtle, Essex, U.K.	PM 2,5	Été	Urbain	72	MCM 3,1	Johnson et al., 2003
Pittsburgh, Pennsylvanie, USA	PM 2,5	Automne	Urbain	66	AMS	Zhang et al., 2005
		Été		73	EC-tracer et CMB	Subramanian et al., 2007
		Hiver		50		
Zurich, Suisse	PM 1	Été	Urbain	60 à 69	PMF	Lanz et al., 2007
Birmingham, Angleterre	PM 2,5	Été	Urbain	44	CMB	Yin et al., 2010
		Hiver		15		
		Été	Rural	39		
		Hiver		28		
Birmingham, Angleterre	PM 2,5	05/2004-05-2005	Urbain	64-70	CMB	Ding et al., 2008
			Rural	78		
California, U.S.A.	PM 1	Été	Urbain	70-90	EC-tracer	Docherty et al., 2008
Illinois, Michigan, Ohio, U.S.A.	PM 2,5	03/2004-02/2005	Urbain	18-69	Traceurs	Lewandowski et al., 2009

Tableau 1 : Contribution de l'aérosol organique secondaire à l'aérosol organique total dans différents régions et types d'environnement.

AO : Aérosol Organique ; AOS : Aérosol Organique Secondaire ; EC : Carbone Élémentaire ; MCM v3,1 : Master Chemical Mechanism, version 3,1 ; PMF : Positive Matrix Factorization ; CMB : Chemical Mass Balance

La contribution de l'aérosol organique secondaire à la masse totale d'aérosol organique varie entre 15 et 90%, cette variation dépend du type d'aérosol analysé, des sites de prélèvement, de la méthode d'estimation, et de la saison. Une grande variabilité spatiale de la contribution d'AOS est observée entre les milieux urbains. La saison influence également cette contribution d'AOS, elle est toujours plus importante en été qu'en hiver en raison de la forte photooxydation avec l'ensoleillement en été : voir par exemple à Pittsburgh et à Birmingham (Subramanian et al., 2007 ; Yin et al., 2010). La valeur médiane de la contribution des AOS est aux alentours de 60%. Ce chiffre montre l'importance de la compréhension des mécanismes de leur formation dans l'atmosphère.

II.2 Description traditionnelle des AOS

Les aérosols organiques atmosphériques proviennent à la fois de sources primaires et secondaires. Les aérosols organiques primaires sont émis directement dans l'atmosphère, et semblent être constitués de composés non volatils et non réactifs. Les aérosols organiques secondaires sont formés in-situ dans l'atmosphère par la combinaison de l'oxydation de composés organiques volatils (COV) et du transfert des composés formés en phase gazeuse vers la phase particulaire. Globalement, les aérosols organiques secondaires (AOS) représentent environ 60% des aérosols organiques comme nous l'avons vu au paragraphe précédant. L'estimation de la quantité d'AOS est basée sur les émissions des COV biogéniques et anthropiques dans l'atmosphère, et le mécanisme traditionnel de la formation d'AOS en phase gazeuse inclus dans les modèles de MCM, PMF and CMB (tableau 1).

II.2.1 Précurseurs traditionnels des AOS

Les précurseurs traditionnels d'AOS sont des COV émis par des sources biogéniques et anthropiques. À l'échelle globale, les émissions de COV biogéniques sont estimées à 1000 T

C/an (Guenther et al., 2000), qui sont environ dix fois plus importantes que les émissions anthropiques, estimées à 98 T C/an (Griffin et al., 1999a) (tableau 2).

Composés organiques volatils	**Émissions (Tg/an)**	**Référence**
Biogéniques		
Isoprène	250-750	Karl et al., 2009
	503	Guenther et al., 1995
	500-750	Guenther et al., 2006
	574	Levis et al., 2003
	681	Tao and Jain, 2005
Monoterpènes	36	Schurgers et al., 2009
	127	Guenther et al., 1995
	117	Tao and Jain, 2005
Sesquiterpènes	15	Guenther et al., 1995
Anthropiques		
Toluène	6,7	Tsigaridis and Kanakidou, 2003
Xylènes	4,5	Tsigaridis and Kanakidou, 2003
Triméthylbenzène	0,8	Tsigaridis and Kanakidou, 2003
Autre composés aromatiques	3,8	Tsigaridis and Kanakidou, 2003

Tableau 2 : Emissions atmosphériques des principaux composés organiques volatils biogéniques et anthropiques précurseurs d'AOS.

Le principal COV biogénique émis dans l'atmosphère est l'isoprène, qui représente environ 50% de la masse totale de COV émise à l'échelle globale, avec un taux de 500-750 Tg/an. Après l'isoprène, les composés biogéniques émis le plus sont des monoterpènes. Les principaux monoterpènes émis dans l'atmosphère sont l'α-pinène, le β-pinène et le limonène qui contribuent respectivement à environ 39, 26 et 26% de la masse de monoterpènes totale chaque année (Guenther et al., 1995). Les principales sources anthropiques de COV précurseurs d'AOS sont essentiellement des composés aromatiques tels que le toluène, les xylènes et les triméthylbenzène (tableau 2). Une fois que ces COV sont émis dans

l'atmosphère, ils peuvent réagir avec les différents oxydants présents dans l'atmosphère et entraîner la formation d'AOS.

II.2.2 Mécanisme traditionnel de la formation d'AOS

La formation des AOS est la combinaison de la réactivité en phase gazeuse des COV avec les oxydants présents dans l'atmosphère, et le transfert des produits oxydés formés en phase gazeuse vers la phase particulaire.

II.2.2.1 Réactivité des COV en phase gazeuse

Les COV sont oxydés dans l'atmosphère par l'intervention de trois oxydants majeurs : l'ozone, les radicaux OH et NO_3 et ils peuvent également être dégradés par la photolyse directe due aux rayonnements solaires. Ces processus d'oxydations sont interdépendants de telle sorte qu'ils forment un ensemble de cycles complexes (COV, O_3, radicaux OH et NO_3). Globalement, tous les types d'oxydation vont mener à un radical alkyl ($R^{\bullet}$) qui va réagir avec l'oxygène pour former un radical peroxy ($RO_2^{\bullet}$), puis alkoxy ($RO^{\bullet}$) (figure 4). Ce radical va ensuite évoluer pour former différents produits (figure 4).

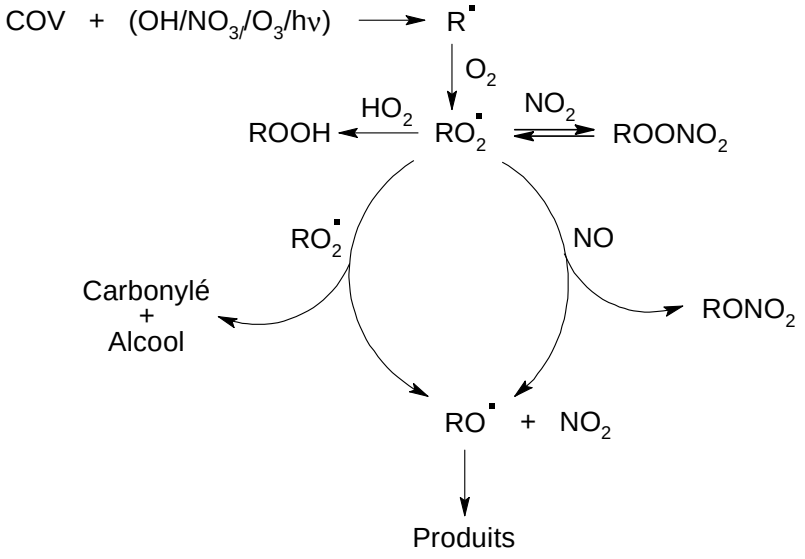


Figure 4 : Schéma de l'oxydation des COV dans l'atmosphère (d'après Atkinson and Arey, 2003).

L'ensemble des ces processus d'oxydation des COV aboutit à la formation de composés oxygénés ou nitrés, souvent polyfonctionnels, la plupart sont hydrosolubles et ont des pressions vapeurs saturantes plus faibles que les COV originels, et vont pouvoir ensuite être transférés de la phase gazeuse vers la phase particulaire. Ces produits d'oxydation formés dépendent non seulement des COV précurseurs et des mécanismes d'oxydation, mais aussi des conditions atmosphériques telles que la concentration de NOx et l'humidité relative, qui sont des facteurs importants pour déterminer l'influence des COV sur la formation d'AOS.

II.2.2.2 Formation d'AOS

Les transferts de produits de réaction de la phase gazeuse vers la phase particulaire sont généralement décrits par trois processus distincts : la nucléation, la condensation et la coagulation (figure 5).

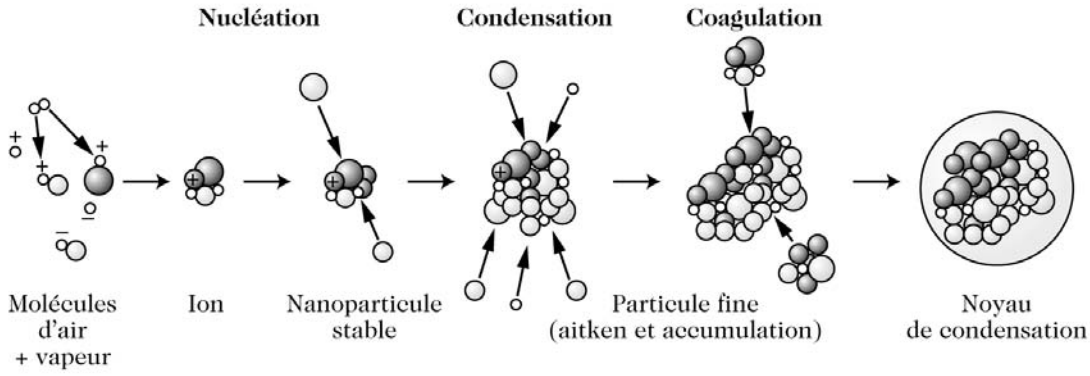


Figure 5 : Cycle de vie de l'aérosol, d'après Delmas et al., 2005.

La nucléation constitue la première étape de la formation des AOS. Elle décrit la formation de clusters (de l'ordre du nm) à partir des composés peu volatils en phase gazeuse. La nucléation peut faire intervenir une seule espèce (homomoléculaire) ou plusieurs espèces (hétéromoléculaire). Elle fait intervenir les lois thermodynamiques, la tension de surface, la dimension des aérosols formés et le rapport de saturation avec la phase gazeuse. Les aérosols formés à l'issue de la nucléation sont de très faibles tailles, et ont une durée de vie relativement courte, de l'ordre de quelques minutes, ils vont très rapidement grossir par les processus de condensation et de coagulation.

La condensation est le phénomène de transfert des molécules de la phase gazeuse vers la phase particulaire préexistante. Elle dépend essentiellement du diamètre des aérosols, du coefficient de diffusion de l'espèce gazeuse et de sa pression partielle à la surface des aérosols. Ce processus induit une augmentation de la taille des aérosols sans que leur nombre en soit affecté.

La coagulation est un phénomène de collision entre deux aérosols qui résulte en l'augmentation de leur taille et une diminution du nombre total d'aérosols sans modifier leur masse totale. Elle dépend des agitations de type thermique, dynamique ou cinématique, de la taille et de la concentration des aérosols. C'est un phénomène rapide, notamment en atmosphère urbaine où les concentrations en aérosols sont importantes.

II.2.3 Quantité d'AOS formée en phase gazeuse

La conversion des COV en aérosols par le mécanisme décrit ci-dessus a été observée en atmosphère réelle et démontrée en chambre de simulation atmosphérique, mais son efficacité reste difficile à évaluer. Selon les estimations, la quantité d'AOS formée par les précurseurs COV biogéniques est estimée entre 13-79 Tg yr^{-1} qui est beaucoup plus importante que la quantité d'AOS formée par les précurseurs COV anthropiques (tableau.3).

Précurseur	**Production d'AOS (Tg/an)**	**Référence**
COV biogéniques (Isoprène Monoterpènes, Sesquiterpènes…)	19,1	Kanakidou et al., 2005
	13-24	Griffin et al., 1999b
	2,5-44,5	Tsigaridis and Kanakidou, 2003
	61-79	Kanakidou et al., 2000
	12-70	Hallquist et al., 2009
COV anthropiques (Toluène, Xylène, Triméthylbenzène…)	0,05-2,62	Tsigaridis and Kanakidou, 2003
	2-12	Hallquist et al., 2009

Tableau 3 : Production globale d'AOS à partir des COV biogéniques et anthropiques

Parmi tous ces précurseurs d'AOS atmosphériques, on s'intéresse particulièrement à l'isoprène qui compte environ la moitié de toutes les émissions biogéniques (avec une émission globale entre 250 et 750 Tg/an, voir tableau 2). Néanmoins sa contribution au budget d'AOS atmosphérique a été longtemps considérée comme négligeable jusqu'à très récemment. Claeys et al., (2004a et b) ont observé la présence significative de tétrol et d'acide 2-méthylglycérique (produit d'isoprène) dans des aérosols ambiants (voir tableau 4). Cette observation fournit une forte évidence de l'implication de l'isoprène sur la formation des AOS atmosphériques.

II.2.4 Isoprène et AOS atmosphérique

II.2.4.1 Devenir de l'isoprène en phase gazeuse

La photooxydation de l'isoprène vis-à-vis des radicaux OH en phase gazeuse induit la formation des radicaux hydroxyperoxyles qui peuvent ensuite réagir avec NO, RO_2 ou HO_2 et induisent la formation des hydroxynitrates, des hydroxycarbonyles, des diols, des hydroxyperoxydes, de la méthacroléïne (MACR) et de la méthyl vinyl cétone (MVK) comme produits primaires (figure 6). Ces deux derniers sont les principaux produits d'oxydation isoprène en phase gazeuse, avec un rendement molaire de 20-28% pour la MACR (Zimmermann et Poppe, 1995; Lee et al., 2005) et 14,4-55% pour la MVK (Paulsen et al., 1992; Zhao et al., 2004; Lee et al., 2005). Ces produits primaires formés en phase gazeuse peuvent ensuite réagir à leur tour avec les radicaux OH et former des produits secondaires comme le glyoxal, le méthylglyoxal, le glycolaldehyde, l'hydroxyacétone et les composés C_4 et C_5 comme les tétrols et l'acide 2-méthylglycérique. La formation de ces produits secondaires semi-volatils et hydrosolubles peut se faire soit en phase gazeuse, et ensuite être transférés vers la phase particulaire ; soit par les interactions entre les produits primaires de l'isoprène formés en phase gazeuse et des aérosols préexistants (réactions hétérogènes, voir dans la suite, section II.5.2.1) ou par la phase aqueuse atmosphérique (réactivité en phase aqueuse, voir dans la suite, section II.5.2.2). L'ensemble du mécanisme permet d'expliquer la présence de tétrols et l'acide 2-méthylglycérique dans des aérosols ambiants, qui indique la possibilité de l'implication de l'isoprène sur la formation des AOS atmosphériques.

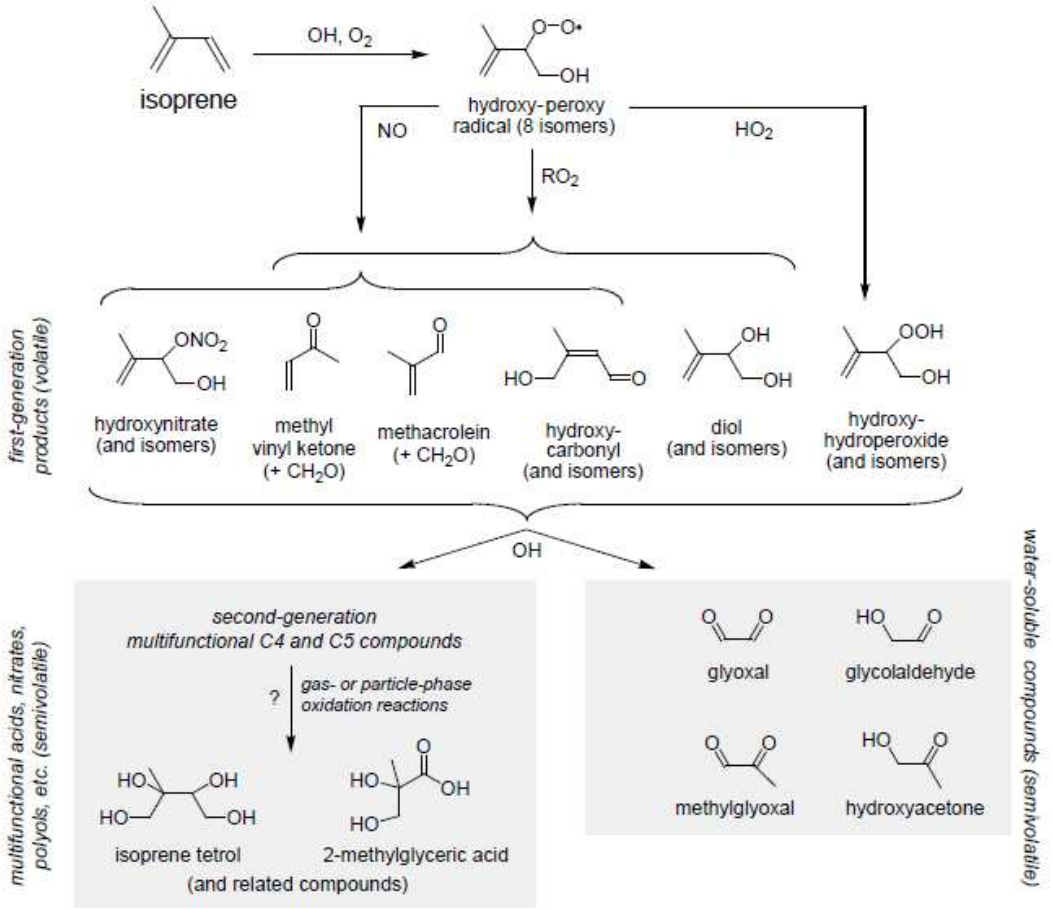


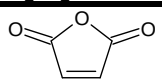
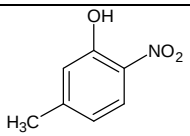
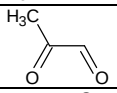
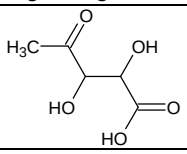
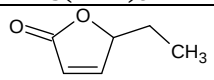
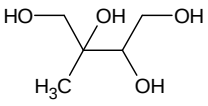
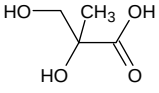
Figure 6 : Mécanismes chimiques de l'oxydation atmosphérique de l'isoprène par OH, d'après Carlton et al., 2009.

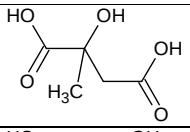
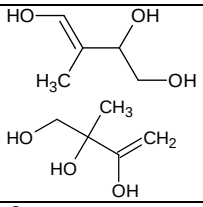
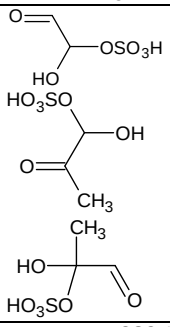
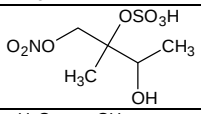
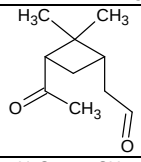
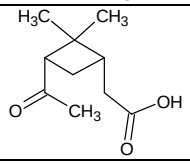
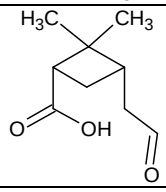
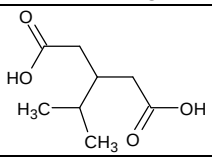
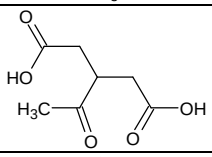
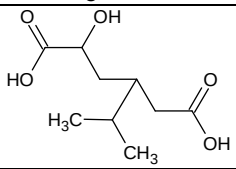
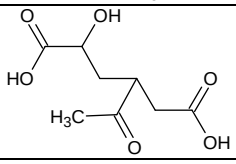
II.2.4.2 Quantité d'AOS formé via l'isoprène

Récemment, des études en chambre de simulation atmosphérique ont montré que l'isoprène peut induire la formation d'AOS avec un rendement de 1-2% à concentration de NOx élevée ([NOx] > 75 ppbv) (Kroll et al., 2005) et de 3% à concentration de NOx faible ([NOx] < 1 ppbv) (Kroll et al., 2006). Avec une émission globale de 250 et 750 Tg/an d'isoprène dans l'atmosphère, elle pourrait induire la formation de 2,5 à 15 Tg/an d'AOS suivant les conditions atmosphériques. Cette estimation est consistante avec les mesures de terreain réalisées en forêt amazonienne (Brésil), où 2 Tg/an d'AOS (quantifié par le traceur d'AOS provenant de l'isoprène : 2-méthytétrol présent dans l'aérosol ambiant) pourrait être induit par l'oxydation de l'isoprène (Claeys et al., 2004a).

II.3 Composition chimique des AOS ambiants

La composition chimique des AOS est très complexe en raison des différents précurseurs et des différents mécanismes de formation. Dans de nombreux cas, la détermination de la composition des AOS repose sur l'analyse des composés marqueurs présents dans les aérosols ambiants, identifiés à partir des expériences de chambre de simulation. Des exemples de composés marqueurs biogéniques et anthropiques observés dans l'aérosol ambiant, est donnée dans le tableau 4.

Précurseurs	Composés identifiés dans les AOS ambiants	Structure chimique	Références
Anthropiques			
Aromatiques	Furandione		Hamilton et al., 2004
	5-methyl-2-nitrophénol		Hamilton et al., 2004
	Méthylglyoxal		Hamilton et al., 2004
	Acide 2,3-dihydroxy-4-oxopentanoïque		Kleindienst et al., 2007
Alcanes	Nonanal	$CH_3(CH_2)_7CHO$	Hamilton et al., 2004
	Acide décanoïque	$CH_3(CH_2)_8COOH$	Hamilton et al., 2004
	Dihydro-5-ethyl-2(3H) furanone		Hamilton et al., 2004
Acide gras	Acide azélaïque	$HOOC(CH_2)_7COOH$	Pol et al., 2006
	Isopropyl palmitate	$CH_3(CH_2)_{14}COOCH(CH_3)_2$	Goldstein et al., 2008
Biogéniques			
Isoprène	2-méthyltétrol (2-méthylthreitol ; 2-méthylerythritol)		Claeys et al., 2004a Kleindienst et al., 2007 Ion et al., 2005 Kourtchev et al., 2005, 2008b Lewandowski et al., 2007 Edney et al., 2005
	Acide 2-méthylglycérique		Kleindienst et al., 2007 Lewandowski et al., 2008, 2007 Kourtchev et al., 2008b Fu et al., 2009 Ion et al., 2005 Edney et al., 2005

	Acide 2-hydroxyméthylsussinique		Claeys et al., 2004a
	C5-alcène triols		Kourtchev et al., 2008a, 2005 Ion et al., 2005
	Glyoxal et méthyglyoxal sulfate dérivés		Surratt et al., 2007a, 2008 Gomez-Gonzalez et al., 2008
	Sulfate et mélange de sulfate/nitrate dérivé		Surratt et al., 2007a, 2008 Gomez-Gonzalez et al., 2008
Monoterpènes	Pinonaldéhyde		Williams et al., 2007
	Acide pinonique		Williams et al., 2007 Kleindienst et al., 2007 Lewandowski et al., 2008 Stone et al., 2009 Fu et al., 2009
	Acide pinique		Kleindienst et al., 2007 Lewandowski et al., 2008 Stone et al., 2009 Kourtchev et al., 2008b Fu et al., 2009
	Acide 3-isopropylpentanedioïque		Kleindienst et al., 2007
	Acide 3-acétylpentanedioïque		Kleindienst et al., 2007
	Acide 2-hydroxy-4-isopropyladipique		Kleindienst et al., 2007
	Acide 3-acétyl hexanedioïque		Kleindienst et al., 2007

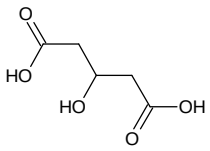
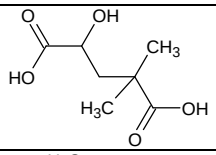
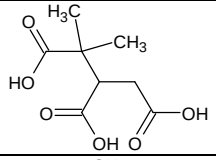
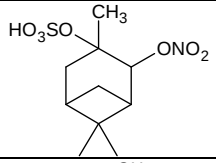
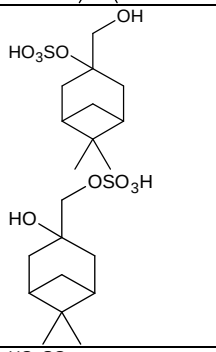
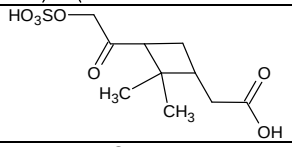
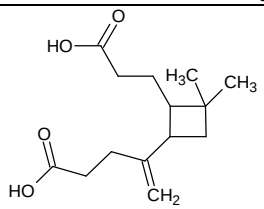
	Acide 3-hydroxyglutarique		Claeys et al., 2007 Kleindienst et al., 2007 Lewandowski et al., 2008 Stone et al., 2009 Kourtchev et al., 2008a,b Fu et al., 2009
	Acide 2-hydroxy-4,4-diméthylglutarique		Kleindienst et al., 2007
	Acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique		Lewandowski et al., 2008 Stone et al., 2009 Kourtchev et al., 2008b Fu et al., 2009 Claeys et al., 2007
	2,3-dihydroxypinane nitrate/sulfate dérivés		Surratt et al., 2008 Gomez-Gonzalez et al., 2008
	2,10-dihydroxypinane sulfate dérivé		Surratt et al., 2008
	Acide 10-hydroxypinonique sulfate dérivé		Surratt et al., 2008
Sesquiterpènes	Acide β-caryophyllinique		Kleindienst et al., 2007 Lewandowski et al., 2007, 2008 Stone et al., 2009 Fu et al., 2009

Tableau 4 : Exemples de composés marqueurs biogéniques et anthropiques identifiés dans des AOS ambiants, d'après Hallquist et al., 2009.

La composition chimique des AOS a fait l'objet d'un grand nombre d'études. Les composés polyfonctionnels portant au moins deux fonctions chimiques différentes parmi lesquels les fonctions alcools, carbonyles et acides sont très présents dans les aérosols organiques, en particulier dans les AOS. Ils représentent un grand nombre de catégories contenant principalement des acides oxo-dicarboxyliques, les hydroxy acides, les phénols mono et poly-substitués, les terpénoïdes polyfonctionnels, les acides terpéniques, les groupements furane et furanone, les organonitrates et les organosulfates. La combinaison de ces différentes familles

et des divers groupes fonctionnels entraîne une grande diversité de composés, et leurs structures sont parfois très difficiles à identifier. En plus des composés traceurs polyfonctionnels trouvés dans les AOS ambiants (tableau 4), la présence d'oligomères (Nguyen et al., 2010 ; Kalberer et al., 2006 ; Denkenberger et al., 2007 ; Claeys et al., 2004a) et des HUmic LIke Sustances (HULIS) (Baduel et al., 2010 et 2009 ; Stone et al., 2009 ; Salma et al., 2008 ; Reinhardt et al., 2007) a aussi été observée dans l'AOS.

Les oligomères sont par définition de petits polymères constitués d'approximativement 2 à 10 unités monomériques. Ce sont généralement des composés portant un grand nombre de fonctions chimiques. Leur structure chimique est en général très complexe, et il est aussi difficile de leur attribuer des sources précises. Les oligomères peuvent être formés par photooxydation de composés organiques présents dans les aérosols. Tous les précurseurs des AOS sont des candidats potentiels à la formation d'oligomères comme l'isoprène, les terpènes, le toluène, xylènes, triméthylbenzène, les acides carboxyliques et les composés carbonylés.

Les HULIS sont des substances de type humique, qui sont une famille de composés macromoléculaires portant un grand nombre de fonctions chimiques par rapport aux composés polyfonctionnels. Leur masse moléculaire va d'environ 250 à plus de 1000g/mol (Reinhardt et al., 2007). Une partie de leurs propriétés chimiques ressemble aux acides humiques et fulviques présents dans certains sols et milieux aquatiques. Les HULIS sont des constituants importants des AOS, qui se trouvent dans les aérosols marins, terrestres et dans les aérosols issus de la combustion de bois (Graber et al., 2006 ; Lukacs et al., 2007 ; Feczko et al., 2007), mais leurs origines et leurs processus de formation sont encore mal connus.

II.4 Contradictions entre les quantités d'AOS mesurées et estimées

Récemment, une estimation du bilan de masse globale suggère que la quantité d'AOS formée par le mécanisme traditionnel (12-70 Tg/an, par Kanakidou et al., 2005) est significativement plus faible (1 à 2 ordres de grandeur) que la quantité d'AOS présent dans l'atmosphère (140-910 Tg/an, par Goldstein and Galbally, 2007) (figure 1). Cette sous estimation de la quantité d'AOS est confirmée par les mesures de terrain (Heald et al., 2005), qui indiquent des déficits dans la compréhension des précurseurs d'AOS souvant méconnus, et qui ne sont pas intégrés dans les modèles d'estimation (Carlton et al., 2009). En plus de cette sous estimation de la

quantité d'AOS, les AOS formés via le mécanisme traditionnel ne permettent pas d'expliquer la présence des composés polyfonctionnels, des oligomères et des HULIS dans les AOS atmosphériques. Il semble qu'il existe d'autres précurseurs d'AOS et d'autres mécanismes de formation qui pourraient aussi contribuer à la formation d'AOS dans l'atmosphère.

II.5 Nouvelles connaissances sur les aérosols organiques

Avec les progrès des techniques de mesure et d'une meilleure compréhension des aérosols organiques atmosphériques, il est évident que la description traditionnelle des aérosols organiques primaires et secondaires n'est pas compatible avec la quantité et les propriétés physico-chimiques mesurées des AOS. Certains auteurs ont proposé de nouveaux points de vus sur les aérosols organiques, basés sur de nouveaux précurseurs observés et sur de nouveaux mécanismes de formation, qui pourraient mieux expliquer l'excès de la quantité et la nature chimique des AOS observés dans l'atmosphère par rapport au point de vu traditionnel.

II.5.1 Nouveaux précurseurs d'AOS

De nouveaux précurseurs d'AOS proviennent des aérosols organiques primaires qui ont longtemps été considérés comme étant des composés organiques non volatils. Cependant, un nouvel aperçu suggère que les aérosols organiques provenant de la combustion de bois et de l'émission véhiculaire contiennent majoritairement des composés organiques semi-volatils (Donahue et al., 2006). Une fois ces aérosols organiques primaires émis dans l'atmosphère, ils vont être dilués. L'étape pendant la quelle ces composés organiques semi-volatils vont être évaporés partiellement dans l'atmosphère, et vont ensuite subir des oxydations et former des composés plus oxydés et peu volatils qui vont se condenser en phase particulaire (selon les mécanismes traditionnels de la formation des AOS). Ces aérosols organiques formés provenant de composés constituant des aérosols organiques primaires sont appelés aérosols organiques primaires oxygénés (AOPO) (Donahue et al., 2009), qui ne sont pas pris en compte en tant que précurseurs dans les modèles d'estimation de la quantité d'AOS dans l'atmosphère.

Selon Hallquist et al., 2009 pour les aérosols fins, la quantité totale d'aérosols organiques est estimée à 210 Tg/an. Ces aérosols organiques sont distingués en trois parties par leurs sources d'émission. Les aérosols organiques primaires (AOP) peuvent être issus des sources anthropiques (AOPA) ou soit issus de la combustion de bois (AOPCB), qui représentent 3,3 et 7,1% de la masse totale des aérosols organiques, respectivement. Les aérosols organiques primaires oxygénés (AOPO) représentent 13% de la masse totale des aérosols organiques. Les origines des aérosols organiques secondaires peuvent être aussi anthropiques (AOSA), combustions de bois (AOSCB) ou bien biogéniques (AOSB). Les AOSA et AOSCB représentent 6,7 et 11,4% de la masse totale des aérosols organiques respectivement. Les AOSB dominent la fraction organique des aérosols atmosphériques, et représentent plus de la moitié (58,6%) de la masse totale des aérosols organiques (figure 7).

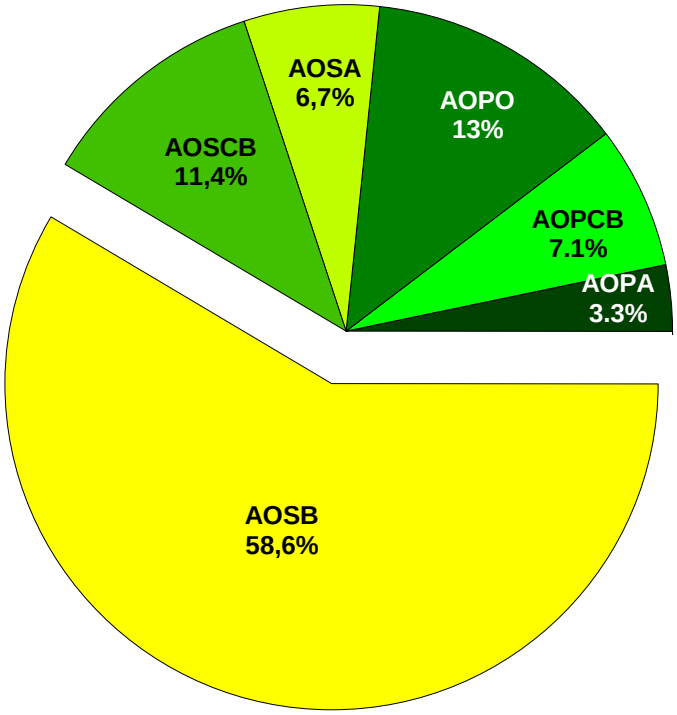


Figure 7 : Contribution des différentes sources d'aérosol organique atmosphérique (Hallquist et al., 2009)

AOPA : Aérosol Organique Primaire Anthropique ; AOPCB : Aérosol Organique Primaire Combustion de Bois ; AOPO : Aérosol Organique Primaire Oxygéné ; AOSA : Aérosol Organique Secondaire Anthropique ; AOSCB : Aérosol Organique Secondaire Combustion de Bois ; AOSB : Aérosol Organique Secondaire Biogénique

Globalement, les aérosols organiques primaires représentent seulement 10,4% de la masse

totale des aérosols organiques, les aérosols organiques oxygénés et secondaires, quant à eux, représentent 89,6% de la masse totale des aérosols organiques. La fraction organique des aérosols, et surtout des AOS est la plus importante et la moins bien connue. La composition chimique des AOS est très complexe et variée, et leur processus de formation et de vieillissement dans l'atmosphère sont encore mal appréhendés.

II.5.2 Nouveaux mécanismes de la formation d'AOS

Les caractérisations chimiques des AOS atmosphériques montrent la présence des composés organiques polyfonctionnels, des oligomères, des HULIS, des organonitrates et des organosulfates (Baduel et al., 2010 ; Kourtchev et al., 2009 ; Gomez-Gonzalez et al., 2008 ; Surratt et al., 2006). Leur présence ne peut pas être expliquée par la formation des AOS par le mécanisme traditionnel (voir la section II.2.2). Certains auteurs ont proposé de nouvelles voies de la formation d'AOS en phase particulaire, incluant notamment la formation par des réactions hétérogènes et via la phase aqueuse atmosphérique (Kroll et Seinfeld, 2008).

II.5.2.1 Formation d'AOS par les réactions hétérogènes

Les réactions hétérogènes entre la phase gazeuse et la phase solide d'aérosol jouent un rôle important sur la formation et le changement de la composition chimique des AOS. Elles induisent l'apparition de nouveaux composés organiques à la surface des aérosols organiques ou un changement de la composition chimique des AOS par l'oxydation hétérogène avec des oxydants atmosphériques gazeux comme les radicaux OH, NO_3, l'ozone, ou par irradiation UV-visible, qui peut initier des réactions de photosensibilisation de composés organiques aromatiques à la surface des aérosols (Net et al., 2009), ou une augmentation de la masse d'AOS par le piégeage de COV de la phase gazeuse (réactions d'accrétion). Les transformations chimiques des AOS via les réactions hétérogènes entre la phase gazeuse/aérosol est définie dans ce manuscrit sous le nom de vieillissement hétérogène pour distinguer d'un autre processus de vieillissement des AOS : vieillissement via la phase aqueuse atmosphérique, qui sera présenté en détail plus loin dans la section II.5.2.3.

En général, les mécanismes d'oxydation en phase particulaire sont supposés être les mêmes

que ceux en phase gazeuse, qui sont distingués par deux grands types de réactions : 1) formation de composés plus volatils par la rupture de liaison carbone-carbone en décomposant le radical alkoxy ; 2) formation de composés moins volatils ayant une haute masse moléculaire par l'ajout de groupements polaires. Cependant, les rapports de branchement entre les voies 1 et 2 peuvent être considérablement différents entre l'oxydation d'un composé en phase gazeuse et particulaire. Comme montré par Morris et al., (2002) et Zahardis and Petrucci (2007), il semble que la formation des composés peu volatils et à haute masse moléculaire (par la voie 2) soit plus importante en phase particulaire qu'en phase gazeuse. Le processus de vieillissement d'AOS par l'oxydation en phase hétérogène rend donc les composés initialement présents dans les AOS encore plus oxydés et moins volatils.

La réaction d'accrétion entraîne une baisse de la pression de vapeur saturante par l'ajout de carbone sur un composé organique. La pression de vapeur saturante diminue d'environ un ordre de grandeur par ajout de deux carbones (Kalberer et al., 2004). En parallèle à cette modification de la volatilité des molécules, l'observation des molécules à haute masse moléculaire présents dans les AOS (Kalberer et al., 2004 ; Tolocka et al., 2004), ayant un nombre de carbones supérieur au COV précurseur, a aussi été mis en évidence par la réaction d'accrétion. La formation des ces composés est peu probable en phase gazeuse, et cela suggère donc des processus de formation d'AOS en phase particulaire. La réaction d'accrétion a une influence significative sur la formation d'AOS quand elle est thermodynamiquement et cinétiquement favorable. Ainsi, les candidats d'intérêt atmosphérique potentiels pour ce type de réactions sont les aldéhydes sauf les monocarbonylés (Jang and Kamens, 2001b et Jang et al., 2003a et 2003b), surtout en présence d'un acide comme l'acide sulfurique (Jang and Kamens, 2001b). Quelques types des réactions d'accrétion en phase particulaire ont été étudiés expérimentalement, et sont présentés en figure 8. Ils comprennent la formation de peroxyhémiacétal (R6a), hémiacétal (R6b), la condensation aldolique (R6c), la formation de l'acide anhydride ou ester (R6d), d'organosulfate (R6e) et d'adduit d'intermédiaire de Criegee (R6f).

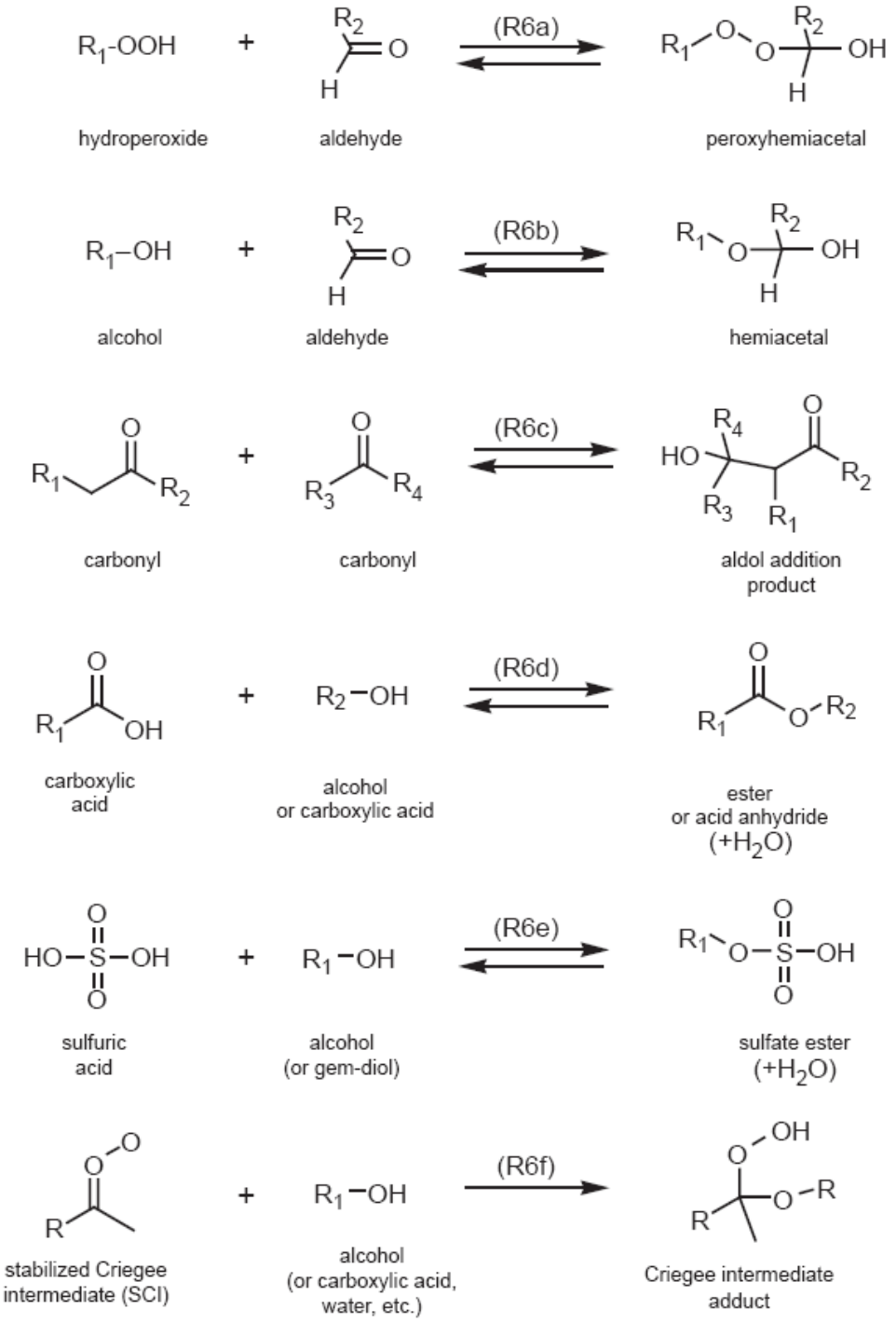


Figure 8 : Quelques types de réactions d'accrétion en phase particulaire, d'après Kroll et Seinfeld, 2008.

Ces réactions d'accrétion pourraient expliquer l'observation de la forte concentration des aldéhydes présents en phase particulaire, et induisent la formation de composés polyfonctionnels de type polymère et oligomère ou encore des HULIS en réagissant avec des composés volatils en phase gazeuse, ce qui entraîne une augmentation de la masse d'AOS

dans l'atmosphère.

II.5.2.2 Formation d'AOS via la phase aqueuse atmosphérique

L'eau liquide ou solide est omniprésente dans l'atmosphère (voir plus loin dans la section III.1), et offre une surface d'échange et d'interaction considérable pour les composés organiques atmosphériques. Les composés hydrosolubles comme certains oxydants (H_2O_2, HO_2 et OH) ainsi que des composés organiques volatils (COV) diffusent vers la phase aqueuse atmosphérique, où ils entament des réactions chimiques et photochimiques. De nombreuses études montrent qu'à l'échelle globale, plus que 60% de l'acide sulfurique est produit par l'oxydation en phase aqueuse du SO_2 (Kanakidou et al., 2005). Récemment, à l'image de la formation de l'acide sulfurique, la formation d'AOS via la phase aqueuse atmosphérique a été montrée (Chen et al., 2007 ; Blando and Turpin, 2000; Ervens et al., 2003, 2004a, b, 2008; Gelencser and Varga, 2005; Altieri et al., 2006, 2008; Carlton et al., 2006, 2007). Le mécanisme de la formation d'AOS en phase aqueuse proposé inclut : 1) La photooxydation des COV en phase aqueuse induisant la formation de composés hydrosolubles comme des aldéhydes; 2) Le transfert des produits d'oxydation entre la phase gazeuse et aqueuse ; 3) La réactivité (hydrolyse, photooxydation, polymérisation) des composés dissous en phase aqueuse induisant la formation des composés encore plus oxydés et moins volatils ; 4) Ces produits formés restant au moins en partie dans la phase particulaire lorsque les gouttelettes d'eau s'évaporent, conduisant à la formation des AOS.

Quelques résultats obtenus par des études de laboratoire supportent l'hypothèse de la formation d'AOS via la phase aqueuse atmosphérique. Les expériences menées sur la photooxydation de méthylglyoxal et de glyoxal ont clairement démontré la formation de produits à haute masse moléculaire (Tan et al., 2009, 2010). Leurs expériences de photooxydation ont été effectuées avec une gamme de concentration initiale qui varie entre 0,03 mM et 3 mM qui pourrait représenter les concentrations trouvées dans les nuages et dans des aérosols déliquescents respectivement. Ils ont observé que la formation des produits à haute masse moléculaire est plus favorable à forte concentration initiale. Ces produits à haute masse moléculaire peuvent potentiellement participer à la formation d'AOS (Altieri et al., 2006, 2008; Guzman et al., 2006; Carlton et al., 2006, 2007). De même, Loeffler et al., 2006 a démontré la formation des AOS via le glyoxal et le méthylglyoxal par self-oligomérisation en

phase aqueuse durant l'évaporation de la phase aqueuse. Sur la base de ces résultats, Ervens et al., 2008 ont développé un modèle de prédiction de la formation d'AOS via le cycle d'évapo-condensation du nuage, et les résultats obtenus ont soutenu l'hypothèse de la formation d'AOS via la phase aqueuse. Selon la prédiction de ce modèle, la formation d'AOS représente un rendement de carbone entre 0,4 et 42%, à partir de l'isoprène et ses produits d'oxydation.

Le mécanisme de la formation d'AOS via la phase aqueuse atmosphérique représente une nouvelle voie de formation d'AOS, il est complexe et mal connu. Les modèles servant à estimer la quantité globale d'AOS ne prend pas en compte les réactions en phase aqueuse. Ceci pourrait donc entraîner une sous estimation de la quantité d'AOS atmosphérique.

II.5.2.3 Vieillissement des AOS via la phase aqueuse atmosphérique

Une fois que les AOS sont formés dans l'atmosphère, ils peuvent subir des transformations avec les oxydants atmosphériques, ce processus de transformation est connu sous le nom de vieillissement. Les études de vieillissement des AOS sont en général abordées à travers des études de volatilisation, des changements d'hygroscopicité et de densité, et des changements des propriétés chimiques. Le vieillissement des AOS atmosphériques peut se passer soit par réactions hétérogènes avec les composés en phase gazeuse (section II.5.2.1), soit après que cet aérosol se transforme en aérosol déliquescent ou en gouttelette d'eau (voir plus loin dans la section III.1).

II.5.2.3.1 Aérosol déliquescent

À très faible humidité relative (HR), la plupart des aérosols sont solides. Pendant leurs séjours dans l'atmosphère, ils peuvent être transportés à des endroits où l'humidité relative est plus élevée suivant les mouvements des masses d'air. A mesure que l'humidité relative augmente, les aérosols sont de plus en plus en contact avec la vapeur d'eau atmosphérique. La capacité d'un aérosol à absorber la vapeur d'eau (défini par le facteur de grossissement (FG)) dépend de la taille de l'aérosol sec, de sa forme et de sa composition chimique. La capacité de l'aérosol à absorber l'eau longtemps a été étudiée exclusivement sur la base de leur contenu en sels inorganiques. Un exemple de comportement des aérosols de sels inorganiques en

fonction de l'humidité relative est montré dans la figure 9. L'humidité relative inférieure à 79% n'a pas un effet significatif sur le FG des aérosols de sulfate d'ammonium.

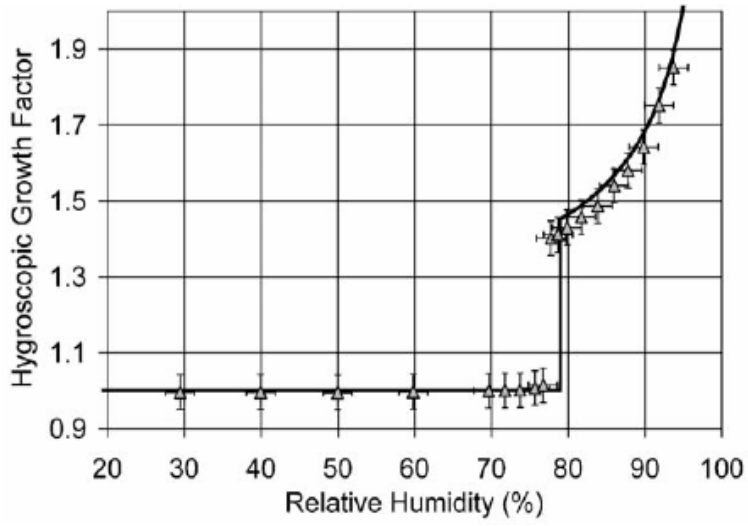


Figure 9 : Variation du facteur de grossissement hygroscopique des aérosols de sulfate d'ammonium en fonction de l'humidité relative, d'après Prenni et al., 2003.

Cependant, La présence des composés organiques dans l'aérosol modifie nettement cette capacité. La figure 10 montre le FG hygroscopique des AOS formés à partir des terpènes en présence des aérosols de sulfate d'ammonium préexistants en fonction de l'humidité relative. Les aérosols chargés en composés organiques peuvent maintenir l'eau à faible humidité relative, leur facteur de grossissement croit, ainsi, graduellement avec l'humidité. Avec la quantité croissante d'eau absorbée par les aérosols organiques, ils passent de l'état solide à l'état liquide puis deviennent une solution aqueuse saturée.

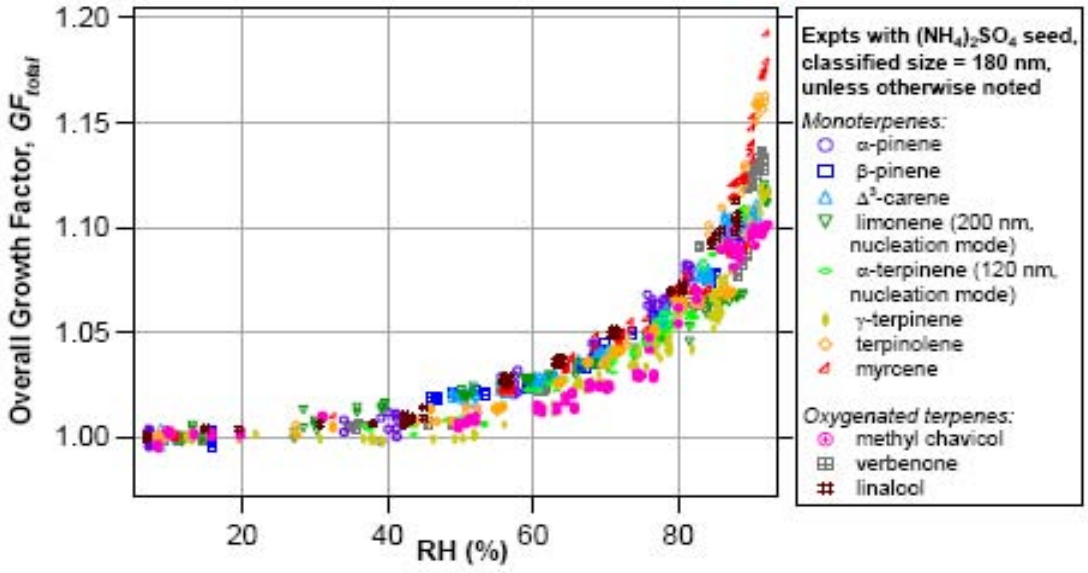


Figure 10 : Variation du facteur de grossissement hygroscopique des AOS formés en chambre de simulation à partir des terpènes en fonction de l'humidité relative, d'après Varutbangkul et al., 2006.

De plus, les études de terrain ont montré qu'à HR élevée, la phase aqueuse représente souvent un élément dominant dans les aérosols ambiants : elle peut représenter 79-91% de la masse d'aérosols à 85% HR (Weingartner et al., 2002, mesuré sur un site d'altitude dans les Alpes) ; 47-68% et 41-59% de la masse d'aérosol à 90% et 60% HR respectivement (Busch et al., 2002, mesuré à l'ouest de Berlin) pour des aérosols de taille comprise entre 50 et 250 nm. Ces observations sont cohérentes avec Speer et al., (1997) qui indiquent que l'eau pourrait représenter environ la moitié de la masse des aérosols à 80% d'humidité relative. Selon toutes ces études, les aérosols humides contenant une partie de phase aqueuse sont définis sous le nom d'aérosols déliquescents dans la suite de ce manuscrit. L'état liquide de l'aérosol organique lui confère un milieu important où se passe la réactivité chimique.

II.5.2.3.2 Processus de vieillissement des AOS en phase aqueuse

La caractérisation chimique des AOS montre bien la présence de composés organiques oxygénés et hydrosolubles comme des acides carboxyliques, des esters, des alcools, des oligomères et des HULIS qui sont présentés en détail dans la section II.3. Au cours de la résidence des AOS dans l'atmosphère, ils pourraient interagir en permanence avec la phase aqueuse atmosphérique (nuage, brouillard, aérosol déliquescent…), qui fournit une surface de

transfert et un milieu réactionnel considérable dans lequel les composés présents dans les AOS pourraient subir des transformations chimiques. Les composés hydrosolubles peuvent facilement se dissoudre dans la phase aqueuse où ils vont subir l'oxydation, et induire la formation de composés moins volatils. Gélencsér et al., 2003 et Hoffer et al., 2006 ont montré que l'oxydation de l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque en phase aqueuse mène à la formation de produits à haute masse moléculaire qui absorbent la lumière dans la zone UV-visible. L'oxydation et la photolyse de l'acide pyruvique mène à la formation d'oligomères (Altieri et al., 2006 ; Carlton et al., 2006 ; Guzmann et al., 2006). Récemment, Sun et al., 2010 ont observé la formation des oligomères par la photooxydation des composés phénoliques en phase aqueuse. Ces produits finaux observés indiquent que l'oxydation en phase aqueuse pourrait être une voie importante pour expliquer l'observation des composés à haute masse moléculaire présents en phase aqueuse atmosphérique et dans les aérosols.

Lorsque la phase aqueuse atmosphérique s'évapore, cela induit la répartition de composés organiques entre les phases gazeuse, aqueuse et particulaire. Les composés peu volatils formés via la réactivité en phase aqueuse atmosphérique vont rester au moins en partie en phase particulaire après l'évaporation, et induisent ainsi la formation d'AOS dont les propriétés physico-chimiques sont potentiellement très différentes de celles des AOS de départ. La phase aqueuse atmosphérique pourrait entrainer donc des effets significatifs sur le changement des propriétés physico-chimiques des AOS, et donc des effets sur le vieillissement des AOS.

Comme ces aérosols peuvent servir de noyau de condensation, ce processus de vieillissement en phase aqueuse pourrait aussi entraîner des effets sur la formation, la composition chimique et la quantité de nuages atmosphériques.

III. Phase aqueuse atmosphérique

L'eau est une des principales variables dans le système climatologique de la Terre, elle joue un rôle important sur la radiation et la composition chimique de l'atmosphère. Les propriétés radiatives de la phase aqueuse sont particulièrement dépendantes du nombre et de la dimension des gouttelettes présentes. En plus des effets sur la radiation, la phase aqueuse joue aussi un rôle d'épurateur de l'atmosphère par des dépôts humides sous forme de précipitations de pluie, de neige, de grêle ou de brouillards. Elle offre également un milieu immense pour la

réactivité chimique multiphasique. Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes connaissances sur les propriétés physico-chimiques de la phase aqueuse atmosphérique et leurs impacts dans la troposphère.

III.1 Aérosols et hydrométéores

Un nuage résulte de la condensation de la vapeur d'eau par refroidissement d'une masse d'air humide. Pour qu'un nuage se forme il faut que l'eau contenue dans l'atmosphère à l'état de gaz atteigne son point de saturation. Lorsqu'une masse d'air atteint sa saturation en vapeur d'eau, l'humidité relative est à 100%. En revanche, cette humidité n'est pas suffisante pour saturer une surface de forme sphérique. Pour former une gouttelette d'environ 1nm par nucléation homogène des molécules d'eau, il faudrait une humidité relative de 500%. Cette humidité n'est pas réelle dans l'atmosphère. Il est donc nécessaire de faire intervenir un support de condensation afin d'abaisser la tension de surface entre les molécules d'eau. Ce support à la condensation d'eau est appelé le noyau de condensation (CCN), qui est un aérosol en suspension dans l'atmosphère de taille comprise essentiellement entre 0,6 et 2µm (Junge, 1963), sur lequel, une légère sursaturation serait suffisante pour créer des gouttelettes. En effet, quand l'humidité relative devient supérieure à 100%, l'excès de vapeur d'eau se condense autour des noyaux de condensation pour donner naissance aux aérosols déliquescents, puis ensuite former des hydrométéores de brouillards et de nuages (les processus de la formation et les cycles d'évapo-condensation des nuages sont présentés dans l'annexe 1). Le tableau 5 représente la taille et le contenu en eau liquide de différents types d'hydrométéores atmosphériques.

III.2 Acidité de la phase aqueuse atmosphérique

Du point de vue de l'acidité de la phase aqueuse atmosphérique, pour une atmosphère très propre, en tenant compte uniquement de la présence de CO_2 qui se comporte comme un acide faible, on calcule que le pH naturel de gouttelettes d'eau est voisin de 5,6. Toutefois, la phase aqueuse est un système complexe mélangeant de nombreux acides et quelques bases dans des proportions très variables. Il est en général impossible de prédire simplement la valeur précise du pH de la phase aqueuse du nuage. La répartition moyenne du pH de la phase aqueuse du

nuage à l'échelle de la planète fait apparaître trois régions (l'Europe occidentale, la côte est des États-Unis et le Japon) où la valeur de pH est inférieure à 5 (Delmas et al., 2005). La valeur extrême de pH a été révélée autour de 1,5 sur des zones très industrielles (Delmas et al., 2005). Cela est expliqué par la présence de sources importantes de SO_2 et de NO_x émis par des activités anthropiques comme le transport et l'industrie. Par les réactivités atmosphériques, ces deux composés en phase gazeuse sont au final oxydés en acide nitrique et acide sulfurique, qui sont des acides forts très solubles et abaissent significativement le pH de la phase aqueuse du nuage. On a relevé des pH de 4 dans des régions de bassins océaniques de l'hémisphère sud. Dans ces régions, l'acidité est principalement le fait des acides organiques naturels (acide formique et acide acétique). Enfin, dans une zone s'étendant de l'Afrique du nord à l'Asie centrale, on observe en général le pH supérieur à 5,6. Cela est dû au caractère alcalin des aérosols désertiques.

Selon les études de modélisation, Tost et al., (2007) ont estimé que les valeurs de pH dans la précipitation de la surface (figure 11) varient entre 3,5 et 6,5. La valeur de pH plus haute se trouve au dessus de la zone des tropiques où il y a moins de pollution et beaucoup de précipitation.

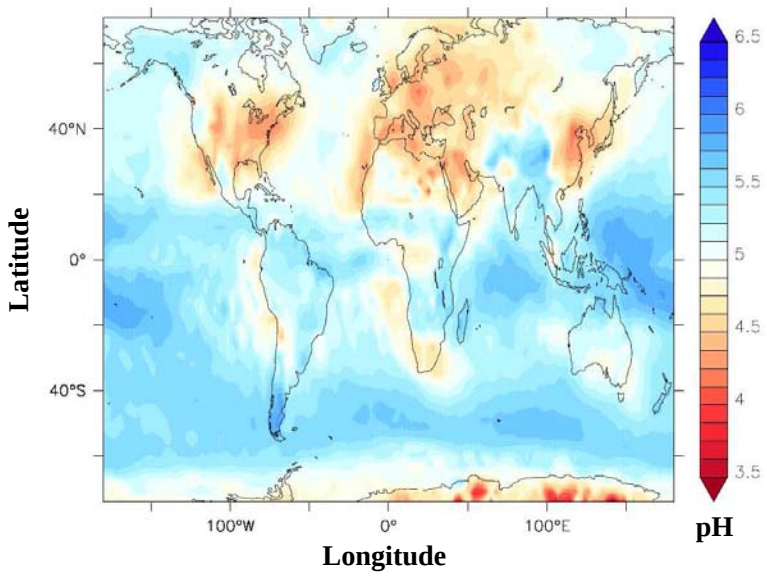


Figure 11 : pH des précipitations à la surface du globe (moyenne annuelle), d'après Tost et al., 2007.

Les valeurs de pH dans les nuages (figure 12) varient de 3 à 5,5 d'après Tost et al. (2007). La valeur la plus haute de pH se trouve dans les régions convectives au dessus de la zone des

tropiques et la zone de tempête de l'hémisphère sud.

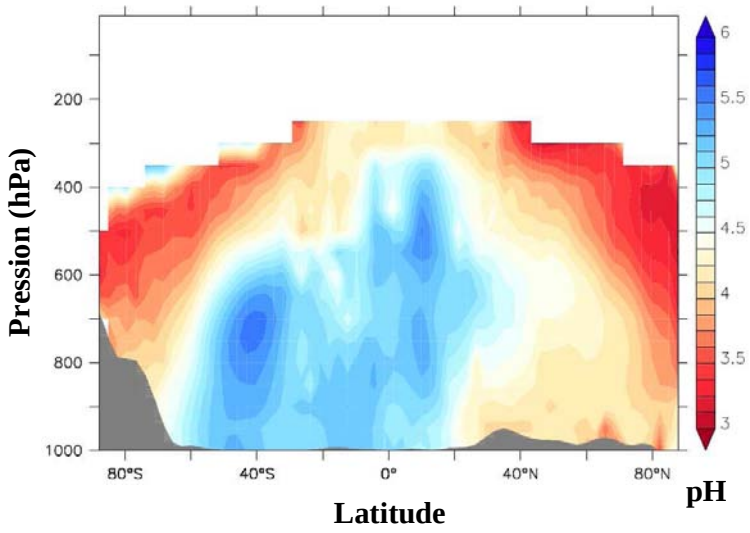


Figure 12 : pH des nuages (moyenne de longitude annuelle), d'après Tost et al., 2007.

III.3 Aperçu global des hydrométéores atmosphériques

La phase aqueuse atmosphérique possède des propriétés très variables selon les types d'hydrométéores. Un aperçu global des principales propriétés de la phase aqueuse est présenté dans le tableau 5.

Type d'hydrométéore	Rayon des gouttes (µm)	Contenu en eau liquide (cm^3/m^3)	pH	Force ionique (M)
Pluie	150-1500	0,1-1	4 à 5	$(0.67\text{-}3.81).10^{-5}$
Nuage milieu rural	3,5->16,5	<0,6	3,5 à 6	$7{,}5.10^{-5}\text{-}1{,}7.10^{-1}$
Nuage continental	1-15	0,2-0,35	3,9 à 4,6	5.10^{-4}
Nuage milieu pollué	1-25	0,05-3	2 à 5	$(0{,}5\text{-}1).10^{-2}$
Brouillard pollué	1-20	0,02-0,5	3 à 7	$(0{,}07\text{-}4).10^{-2}$
Aérosol urbain (aérosol déliquescent)	0,07-10	$7{,}6.10^{-7}\text{-}4.10^{-5}$	-1,2 à 3,7	8,0-18,6

Tableau 5 : Taille et contenu en eau liquide, pH et force ionique de différents types d'hydrométéores atmosphériques, d'après Herrmann, 2003.

La pluie est constituée de grosses gouttelettes avec des diamètres compris entre 150 et 1500 µm. Elle contient une grande quantité d'eau entre 0,1 et 1 cm^3/m^3. Le pH de la pluie est de 4 à 5, avec une faible force ionique. Les gouttelettes de brouillard et de nuage sont plus petites que celles de la pluie, avec un contenu de liquide plus faible (0,02-0,6 cm^3/m^3). Le pH des gouttelettes de brouillard et de nuage est entre 2 et 7 suivant le milieu (rural ou pollué). Cependant, la force ionique est significativement plus élevée dans les brouillards et les nuages pollués que dans la pluie. Pour les aérosols urbains déliquescents, la taille, le contenu de liquide et le pH sont beaucoup plus faibles que ceux de la pluie, des brouillards et des nuages, et la force ionique est de 40 à 10^5 fois plus élevée que celle trouvée dans les nuages et les brouillards, et de 5.10^5 à 10^6 fois plus élevée que celle trouvée dans la pluie.

III.4 Réactivité en phase aqueuse atmosphérique

L'étude des réactions d'oxydation en phase aqueuse troposphérique est essentielle pour une meilleure compréhension de la chimie atmosphérique. Comme en phase gazeuse, les réactions en phase aqueuse sont initiées par la chimie radicalaire, qui induit la formation des acides, des oxydants comme les radicaux OH, HO_2, O_2^-. Également, la phase aqueuse fournit aussi un milieu immense pour la réactivité des composés organiques présents dans les hydrométéores.

III.4.1 Formation des acides inorganiques

La phase aqueuse atmosphérique est à l'origine des pluies acides. Le pH des précipitations est en effet dominé par la concentration en acide nitrique, en acide sulfurique et en acides organiques. Ces derniers contribueraient entre 16 à 35% de l'acidité totale en phase aqueuse du nuage, le reste étant dû aux acides sulfurique et nitrique (Keene et Galloway, 1984).

En général, l'acide nitrique est formé en phase gazeuse, majoritairement par la réaction de NO_2 avec les radicaux OH selon réaction R1 :

$$NO_2 + OH + M \longrightarrow HNO_3 + M \qquad \textbf{(R 1)}$$

De plus, l'acide nitrique est la plus soluble des espèces gazeuses, il va être transféré vers la phase aqueuse, et entièrement dissocié en ions H^+ et NO_3^-. Leriche et al. (2000) ont trouvé une sursaturation très importante de l'acide nitrique en phase aqueuse avec un modèle de photochimie multiphasique, qui est reliée à la concentration élevée de NOx dans la phase gazeuse.

L'origine de l'acide sulfurique peut être double : le transfert depuis la phase gazeuse mais aussi la formation en phase aqueuse par l'oxydation de HSO_3^- en H_2SO_4 par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (R2-R3). Avec un modèle de photochimie multiphasique simple, Leriche et al., 2000 ont trouvé une sous saturation du peroxyde d'hydrogène dans la phase aqueuse due à la réactivité vis-à-vis du dioxyde de soufre. L'acide sulfurique peut être également formé par l'oxydation du soufre au degré d'oxydation +IV (SO_2, HSO_3^-, SO_3^{2-}) par l'ozone (O_3) (R4).

$$HSO_3^- + H_2O_2 \rightleftharpoons SO_2OOH^- + H_2O \qquad \textbf{(R 2)}$$

$$SO_2OOH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2SO_4 \qquad \textbf{(R 3)}$$

$$S^{IV} + O_3 \xrightarrow{H_2O} H_2SO_4 + O_2 \qquad \textbf{(R 4)}$$

L'origine des acides organiques peut être double : le transfert depuis la phase gazeuse mais aussi la réactivité des composés organiques avec les oxydants en phase aqueuse. La transformation des composés organiques en phase aqueuse débute par l'oxydation avec les radicaux ou avec l'ozone (O_3) présents en phase aqueuse. Un grand nombre de radicaux ont été observés en phase aqueuse, comme HO_x (OH, HO_2, O_2^-), Cl_2^-, Br_2^-, NO_3, SO_4^-, SO_3^-, SO_5^-. Les radicaux ioniques ne sont produits qu'en phase aqueuse, et les radicaux neutres sont issus à la fois du transfert gaz-liquide et de la réactivité en phase aqueuse. Notre étude a porté sur l'oxydation des composés organiques par les radicaux OH qui est un des principaux oxydants en phase aqueuse atmosphérique.

III.4.2 Chimie des HOx dans la phase aqueuse atmosphérique

Les connaissances actuelles de la chimie des HOx (OH , HO_2, O_2^-), en présence de nuage sont résumées par Jacob et al., 2000. Les radicaux HOx participent à un grand nombre de réactions, synthétisées dans la figure 13. Cette connaissance provient à la fois des mesures de cinétiques en laboratoire et des résultats de modèles de chimie multiphasique dans les phases aqueuses troposphériques (Graedel and Weschler, 1981 ; Jacob, 1986 ; Lelieveld and Crutzen, 1991 ; Herrmann et al., 2000 ; Leriche et al., 2000a).

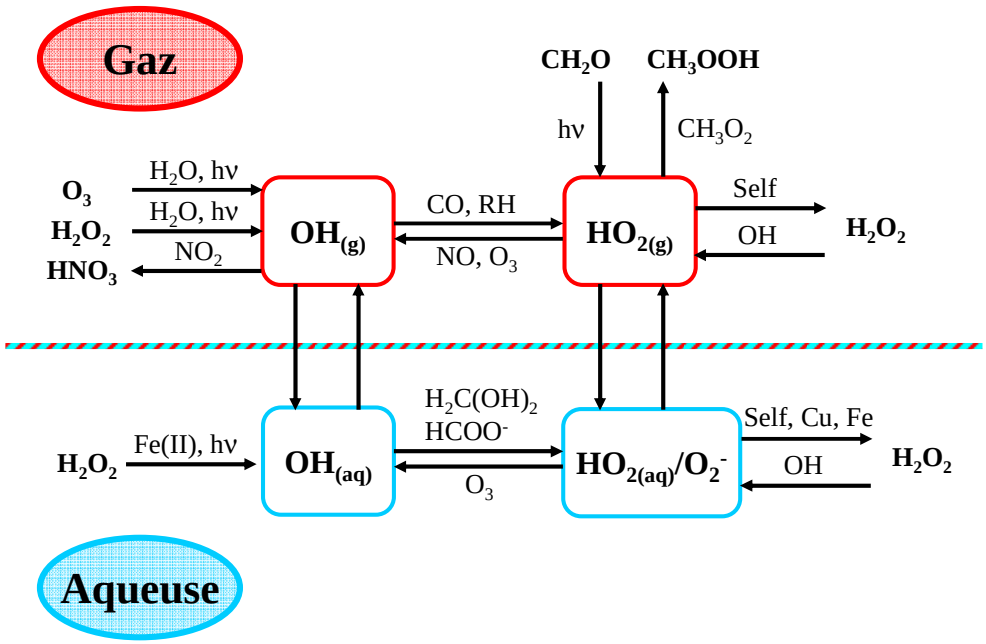
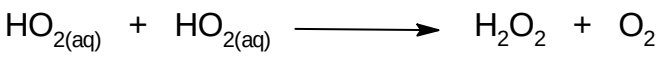


Figure 13 : Chimie des HOx en présence de nuage, interface gaz/liquide. D'après Jacob et al., (2000)

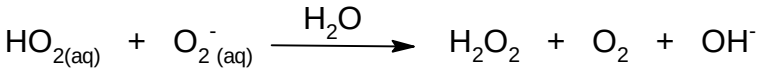
III.4.2.1 Chimie de HO_2/O_2^-

La phase aqueuse du nuage est très efficace pour lessiver les radicaux HO_2 dans l'atmosphère, puisque sa dissociation acide-base dans l'eau augmente sa solubilité. Selon les études de modélisation, 70% de HO_2 présent en phase gazeuse va être éliminé par la phase aqueuse de nuage à pH 4, et l'élimination est autour de 90% à pH 5 (Jacob, 1986). Il est donc présent en phase aqueuse sous forme radicalaire (HO_2) et radical ionique (ion superoxyde : O_2^-) avec un pKa de 4,7. Sa réactivité en phase aqueuse est dépendante de la valeur du pH car l'ion

superoxyde est plus réactif que la forme radicalaire. La self réaction de HO_2 (R5) ou la réaction de HO_2 avec sa base conjuguée (R6) aboutit à la formation de peroxyde d'hydrogène. Cette réaction est beaucoup plus rapide que la réaction équivalente en phase gazeuse.

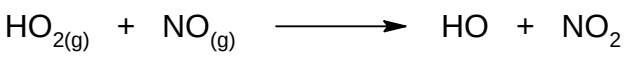


(R 5)

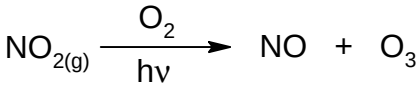


(R 6)

Ce lessivage des radicaux HO_2 abaisse sa concentration en phase gazeuse, ralentit donc la formation NO_2 par la conversion de NO en NO_2 par HO_2 (R7) en phase gazeuse, en conséquence, ralentit la formation d'ozone par la réaction R8. Mais ces réactions n'existent pas en phase aqueuse en raison de la faible solubilité de NO dans l'eau.

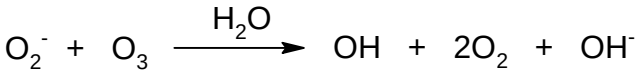


(R 7)



(R 8)

En phase aqueuse, le radical HO_2, et surtout sa forme basique O_2^- détruit l'ozone de façon extrêmement efficace en produisant un radical OH (R9) (Lelieved et Crutzen, 1991 ; Monod and Carlier, 1999).



(R 9)

Enfin, en phase aqueuse, les réactions de radical HO_2/O_2^- avec les métaux de transition fer II et III et cuivre I et II sont des puits nets d' HO_2/O_2^-.

III.4.2.2 Sources de radicaux OH

Les sources principales de radicaux OH en phase aqueuse sont le transfert depuis la phase gazeuse, la formation in-situ par les réactions de Fenton du peroxyde d'hydrogène avec le fer II, la réaction de l'ion superoxyde avec l'ozone, la photolyse directe de peroxyde hydrogène et la photolyse des ions nitrites et nitrates qui n'est pas présenté sur la figure 13, mais n'est pas négligeable selon le milieu environnemental (Herrmann et al., 2000 ; Leriche et al., 2000). Les nombreux mécanismes sont présentés ci dessous.

III.4.2.2.1 Photolyse de H_2O_2 en phase aqueuse

La photolyse de H_2O_2 conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles selon la réaction R10 pour une longueur d'onde inférieure à 320nm. Le rendement quantique de cette réaction est très proche de 1 (Warneck, 1996 ; Graedel and Weschler., 1981).

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO \qquad \textbf{(R 10)}$$

III.4.2.2.2 Photolyse des nitrates

La photolyse des nitrates conduit à la formation d'un radical OH selon les réactions R11-R12, pour des longueurs d'onde supérieures à 295nm. Cette voie de la formation de radicaux OH est considérée comme étant du même ordre d'importance que la photolyse de H_2O_2, en raison de la gamme de longueurs d'onde d'absorption des nitrates (≥295nm) et des longueurs d'onde disponibles dans la troposphère (≥290nm).

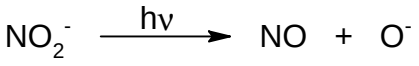
$$NO_3^- \xrightarrow{h\nu} NO_2 + O^- \qquad \textbf{(R 11)}$$

$$H_2O + O^- \rightleftharpoons OH + OH^- \qquad \textbf{(R 12)}$$

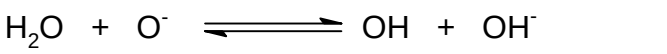
III.4.2.2.3 Photolyse des nitrites et de l'acide nitreux

La photolyse des nitrites et de l'acide nitreux est aussi une source de production de radicaux OH en phase aqueuse. L'acide nitreux est très soluble dans l'eau, et absorbe jusqu'à 385nm.

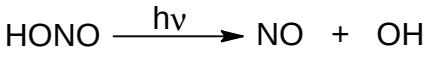
Mais cette source de radicaux OH est fortement dépendante du pH de la gouttelette d'eau de nuage. La valeur de pKa de cet acide est de 3,22, donc pour des pH supérieurs à 4, c'est la photolyse de NO_2^- qui domine (R13-R14) ; et pour des pH inférieur à 3, c'est la photolyse de HONO qui domine (R15). Les nitrites peuvent représenter des sources importantes de radicaux OH en phase aqueuse. Anastasio et Mcgregor (2001) ont estimé que les nitrites peuvent être à l'origine de 47 à 100% de la formation des radicaux OH en phase aqueuse de brouillard, collectée en hiver à Californie.



(R 13)



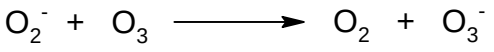
(R 14)



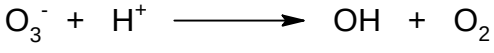
(R 15)

III.4.2.2.4 Chimie de l'ozone en phase aqueuse

Comme la solubilité de l'ozone est faible (K_H=1,2.10^{-2} M/atm), il n'affecte que très peu la production de radicaux OH par sa photolyse directe. Mais l'ozone dissous réagit très rapidement avec O_2^- par transfert d'électron pour former des radicaux OH selon les réactions R16-R17. La production de radicaux OH via ces deux réactions est un processus secondaire qui dépend de la présence de radicaux libres O_2^-.

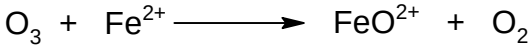


(R 16)

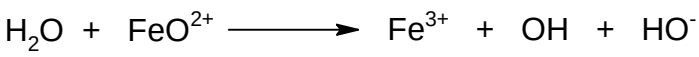


(R 17)

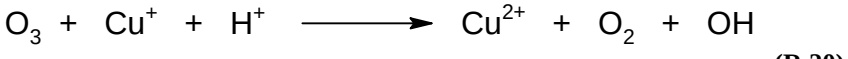
De nombreuses réactions de l'ozone aqueux avec les métaux de transition ont été étudiées, surtout avec le fer (R18-R19), le cuivre (R20) et le manganèse (R21-23) (Jacob, 2000 ; Deguillaume et al., 2004 ; Jans and Hoigné, 2000).



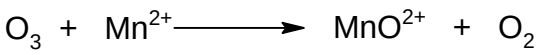
(R 18)



(R 19)



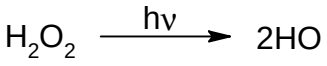
(R 20)



(R 21)



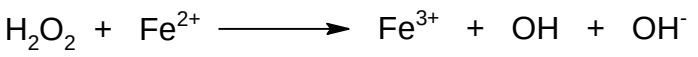
(R 22)



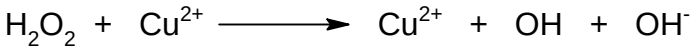
(R 23)

III.4.2.2.5 Réactivité avec les métaux de transition

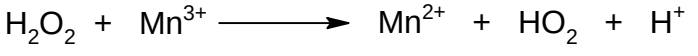
Les métaux de transition (Fe(II)/Fe(III), Cu(I)/Cu(II) et Mn(II)/Mn(III)) sont des composés ubiquitaires de l'environnement, ayant une origine à la fois biogénique et anthropique, si bien que leur présence est quasi permanente en phase aqueuse atmosphérique. Les métaux de transition peuvent jouer un rôle primordial dans la production des radicaux OH en phase aqueuse. En plus de leur réactivité avec l'ozone aqueux présenté ci-dessus, ces métaux de transition peuvent également réagir avec le peroxyde hydrogène pour former les radicaux OH (R24-R29).



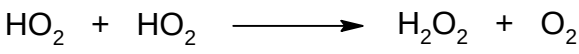
(R 24)



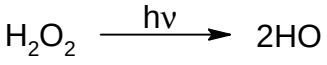
(R 25)



(R 26)



(R 27)



(R 28)

$$O_3 + HO_2 \longrightarrow HO + 2O_2$$ **(R 29)**

La quantité de radicaux OH représente la capacité d'oxydation de la phase aqueuse du nuage. Sa concentration en phase aqueuse a été donc estimée par des modèles de boite de chimie multiphasique (tableau 6).

Lieu	pH	[OH] M	Références
Urbain	2,6	$1,2.10^{-12}$	Deguillaume et al., 2004
	4,5	$1,4.10^{-12}$	Herrmann et al., 2000
Banlieue	3,4	$1,5.10^{-12}$	Deguillaume et al., 2004
	6	$1,8.10^{-12}$	Monod and Carlier, 1999
	5,2	$0,7.10^{-12}$	
	4,16	$0,25.10^{-12}$	
	3	$0,8.10^{-12}$	
	4,5	$1,7.10^{-12}$	Herrmann et al., 2000
	5,7	1.10^{-12}	Jacob, 1986
Océan	3.5	$4,8.10^{-13}$	Deguillaume et al., 2003
	5.2	$1,9.10^{-12}$	Herrmann et al., 2000

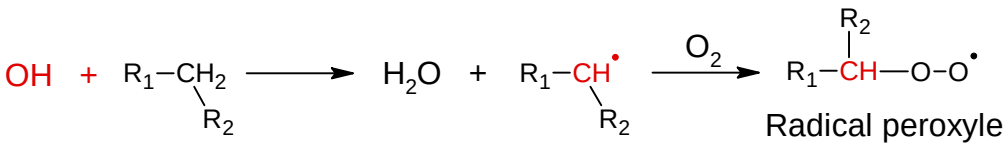
Tableau 6 : Concentrations de radicaux OH en phase aqueuse du nuage, estimées par différents modèles de boîte.

La concentration de radicaux OH en phase aqueuse du nuage varie entre 10^{-13} et 10^{-12} M d'après des estimations avec les modèles chimiques. Cependant, la concentration de radicaux OH mesurée dans un échantillon de brouillard collecté en hiver à Californie est de l'ordre de 10^{-16}-10^{-15} M (Anastasio et al., 2001). La concentration de radicaux OH estimée par les modèles chimiques est d'au moins un ordre plus grand que celle mesurée sur le terrain. Cette grande différence de concentration entre les mesures de terrain et les modélisations pourrait être expliquée par le manque de données sur la réactivité des composés organiques avec les radicaux OH en phase aqueuse du nuage, qui représente un puits important de radicaux OH. Malgré une concentration faible de radicaux OH en phase aqueuse, il représente l'espèce radicalaire la plus importante pour la réactivité de la phase aqueuse atmosphérique (Monod et al., 2000 ; Jacob et al., 1986).

III.4.3 Réactivité des composés organiques avec les radicaux OH en phase aqueuse

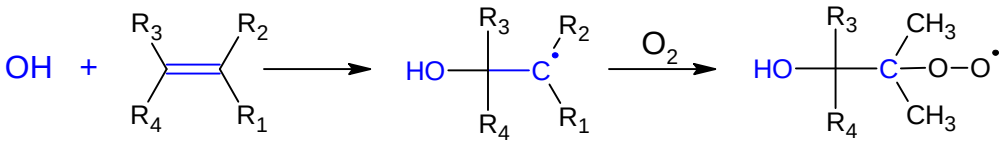
Les radicaux OH présents dans la phase aqueuse troposphérique réagissent avec les composés organiques présents dans les hydrométéores. La réactivité avec des radicaux OH peut induire soit un arrachement d'un atome d'hydrogène (R30), soit une addition sur une double liaison C=C de composé organique (R31). Néanmoins, dans les deux cas, les radicaux OH induisent la formation d'un radical alkyle, qui en présence d'oxygène, conduit à la formation d'un radical peroxyle ($RO_2^{\bullet}$) (R30-R31) (Poulain et al., 2007 ; Monod et al., 2000).

Arrachement d'hydrogène :



(R 30)

Addition sur la double liaison :



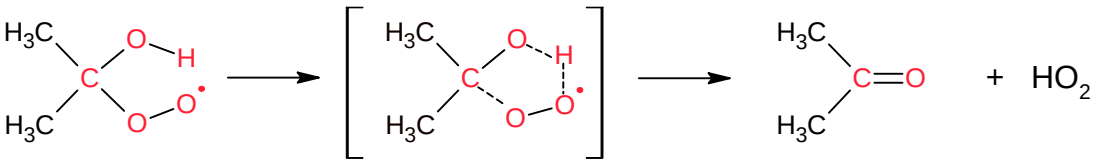
(R 31)

La formation de ce radical peroxyle est le premier intermédiaire de la transformation chimique des composés organiques. Ce radical peroxyle va conduire à la formation de différents produits au cours de la réactivité en phase aqueuse. Il existe de nombreuses voies d'évolution pour le radical peroxyle, et la structure chimique des groupements R et le milieu réactionnel jouent un rôle important sur les produits formés.

III.4.3.1 Présence de fonction OH en position α du peroxyle

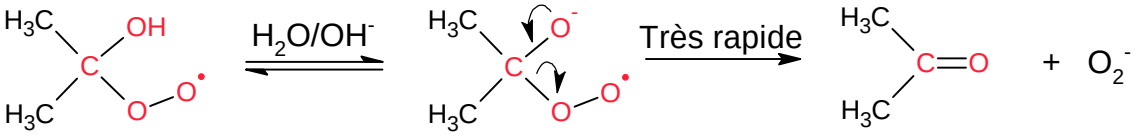
Pour les radicaux peroxyles qui contiennent une fonction OH en position α, la réactivité en phase aqueuse se traduit par l'élimination de HO_2 / O_2^- (Bothe E et al., 1978 ; Graedel T. E.

et Weschler C. J. 1981 ; Von Sonntag C. et Schuchmann H. P. 1997 ; Ulanski P. et al., 1994). Cette réaction se fait par la formation d'un intermédiaire à 5 atomes, suivi par la formation d'une double liaison C=O et l'élimination de HO_2 / O_2^- (R32).



(R 32)

Les radicaux HO_2 ainsi produits se dissocient ensuite en H^+ et O_2^- suivant le pH du milieu (pKa HO_2 / O_2^- = 4,8 (Von Sonntag C. et al., 1993)). Si le pH de la gouttelette d'eau du nuage est supérieur à ce pKa, les radicaux O_2^- peuvent être libérés directement (R33) (Von Sonntag C et Schuchmann H. P. 1997).

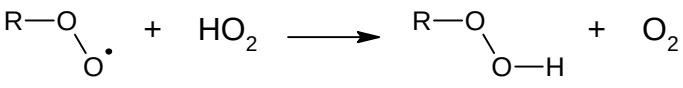


(R 33)

L'élimination de radicaux HO_2 / O_2^- est en compétition avec les réactions biradicalaire de type self-réaction ($RO_2 + RO_2$) et les réactions biradicalaire entre RO_2 et HO_2 / O_2^-. Cette compétition est fonction de la concentration de radicaux RO_2 et HO_2 / O_2^- présents dans le milieu.

III.4.3.2 Réaction biradicalaire entre le radical peroxyle et HO_2 / O_2^-

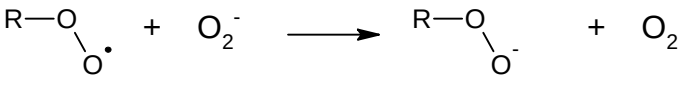
Selon Monod et al. (2000) et Hewitt C. N. and Jackson A. V. (2003), les radicaux peroxyles peuvent réagir avec HO_2 / O_2^- pour former les hydroperoxydes correspondants (R34-R36).



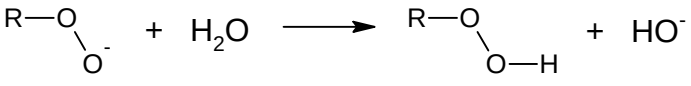
(R 34)

La vitesse de cette réaction dépend du pH du milieu réactionnel. Quand le pH de la phase

aqueuse est supérieur au pKa de HO_2 / O_2^-, la réaction se passe plus rapidement et cela peut être expliqué par un mécanisme de transfert d'électrons (R35-R36).



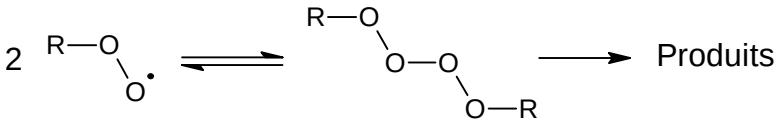
(R 35)



(R 36)

III.4.3.3 Réaction biradicalaire de type self-réaction des radicaux peroxyle

Les réactions biradicalaires de type self-réaction représentent une voie importante du devenir de radical en phase aqueuse (Stemmler et Von Gunten 2000a ; Monod et al., 2000). Le radical peroxyle (R-O-O) réagit avec lui-même en formant une liaison entre les deux atomes d'oxygène de chaque radical, et produisant un tétroxyde (R-O-O-O-O-R) (R37). La formation de tétroxyde a été proposée pour la première fois par Russell en 1957. La formation de tétroxyde est une réaction réversible, qui conduit à un équilibre entre le tetroxyde et le radical peroxyle, mais le peroxyde peut aussi se décomposer en formant des produits différents plus stables.



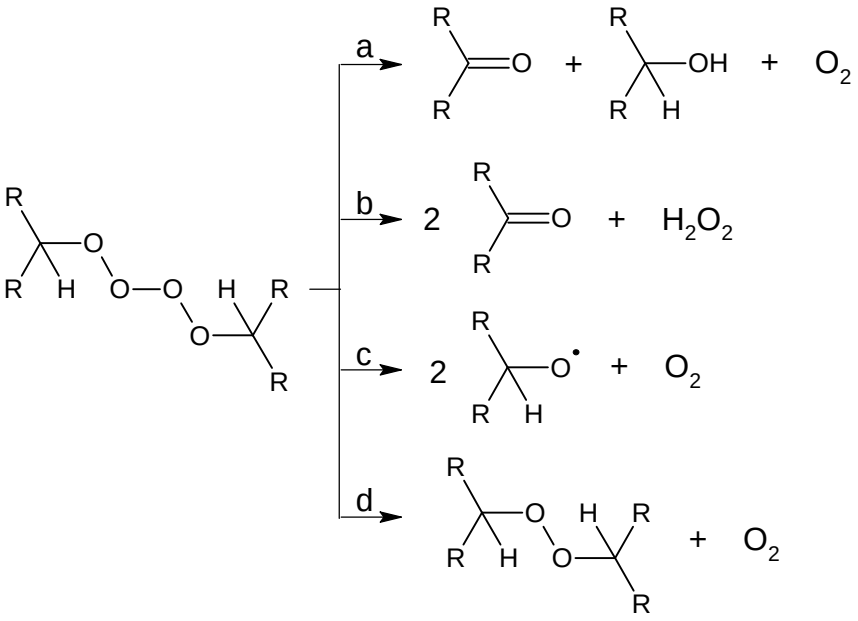
(R 37)

Il existe de nombreuses voies de décomposition pour le tétroxyde, et les produits formés dépendent de la structure chimique des groupements R comme nous allons le voir ci-dessous.

III.4.3.3.1 Présence d'atome H en position α du peroxyle

En présence d'atome H en position α, la décomposition du tétroxyde peut se diviser en quatre voies (von Sonntag et Schuchmann 1997) (R38), qui induisent soit la formation d'une molécule de cétone et d'aldéhyde par la voie (a) ; soit la formation de deux molécules de cétones identiques par la voie (b) ; soit la formation de deux radicaux alkoxy par la voie (c) ; soit la formation de peroxyde par la voie (d). L'importance relative des voies a, b, c et d varie en fonction du radical peroxyde de départ et des conditions environnementales, et les

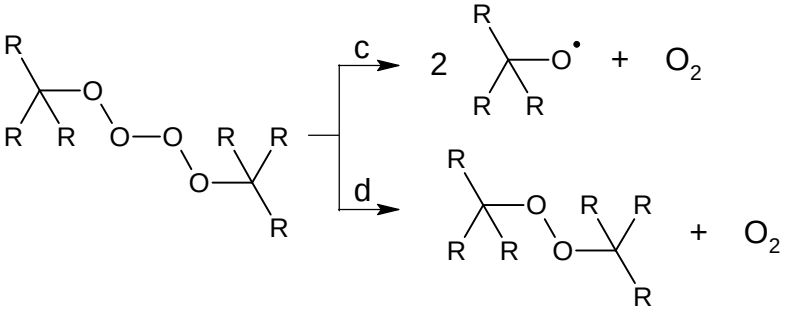
mécanismes de décomposition restent encore à discuter (Russell 1957 ; Nangia et Benson 1980 ; Zellner et Herrmann 1995 ; Stemmler et von Gunten, 2000a).



(R 38)

III.4.3.3.2 Absence d'atome H en position α du peroxyle

En l'absence d'atome H en position α, la décomposition du tétroxyde peut se faire seulement selon deux voies (R39).



(R 39)

La réactivité des composés organiques dans la phase aqueuse atmosphérique représente un puits important de radicaux OH. Néanmoins, les mécanismes réactionnels en phase aqueuse ne sont élucidés généralement que pour les composés à un ou deux atome de carbone. Parmi les composés organiques existant dans l'atmosphère, ce sont essentiellement les composés carbonylés, les alcools et les hydroperoxydes organiques qui sont susceptibles de réagir avec les radicaux OH en phase aqueuse du nuage du fait de leur solubilité. Les produits issus de

l'oxydation des composés organiques avec les radicaux OH sont susceptibles de modifier la composition chimique de la phase aqueuse troposphérique, qui influence directement la composition chimique de l'atmosphère.

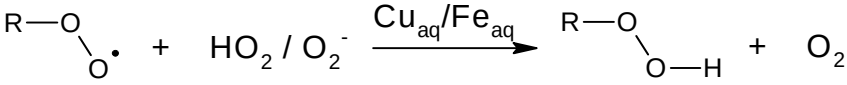
III.4.4 Rôle des composés organiques en phase aqueuse atmosphérique

Les composés organiques jouent un rôle important sur la chimie de l'atmosphère. Le premier rôle de la chimie en phase aqueuse du nuage est la formation des acides carboxyliques, principalement de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'acide oxalique (Collett et al., 1990 ; Krumal et al., 2009 ; Fisseha et al., 2006 ; Avery et al., 2006). Ces acides carboxyliques peuvent contribuer jusqu'à plus de 60% de l'acidité totale des pluies (Keene et Galloway, 1983). La réactivité en phase aqueuse des composés organiques comme le formaldéhyde ou le méthanol peut être une source importante d'acide formique en phase gazeuse après transfert depuis la phase aqueuse dans le cas où la concentration initiale de l'acide en phase gazeuse est faible et où le pH des gouttelettes est faible (Monod et Carlier, 1999).

La réactivité des composés organiques en phase aqueuse est aussi susceptible d'interagir avec le cycle des HOx. Les oxydations des composés organiques oxygénés dans la phase aqueuse peuvent produire des quantités significatives de radicaux HO_2 par les réactions R32 et R33. Cette production de HO_2 peut entraîner une source significative de peroxyde d'hydrogène dans la phase aqueuse par les réactions R5 et R6. Cette production de peroxyde d'hydrogène est bien corrélée avec la dégradation de composés organiques oxygénés en phase aqueuse comme l'ont observé plusieurs auteurs (Zhang et al. 2009 ; Monod et al. 2000 ; Laj et al., 1997 ; Deng et Zuo, 1999 ; Lelieved et Crutzen, 1991).

Les composés organiques en phase aqueuse peuvent aussi interagir avec la chimie des métaux de transition (Chevallier et al., 2004 ; Stemmler 2000b ; Zuo et Hoigné, 1993). Les acides carboxyliques comme l'oxalate, acétate et le formate inhibent l'auto-oxydation de S(IV) catalysé par le fer en phase aqueuse, en raison de la formation de complexes entre les acides carboxyliques et le Fe(III) (Grgic et al., 1998, 1999). Le cycle photochimique des composés Fe(III)/Fe(II)-oxalo est un puits majeur de l'acide oxalique dans l'atmosphère (Zuo et Hoigné, 1992). En plus, la présence de métaux de transition comme le cuivre et le fer en phase

aqueuse peut induire une catalyse efficace des réactions entre les radicaux peroxyles et les radicaux HO_2 / O_2^- (Stemmler et Gunten, 2000b ; Zuo et Hoigné, 1994), résultant en la production d'hydroperoxydes organiques (R40). La voie de formation de ces composés hydroperoxydes pourrait être expliquée par l'addition de radicaux HO_2 / O_2^- sur les radicaux peroxyle correspondants (Monod et al., 2000 ; Hewitt et Jackson, 2003 ; Stemmler et Gunten, 2000b ; Zuo et Hoigné, 1994).



(R 40)

La réactivité en phase aqueuse des composés organiques peut agir directement sur la formation des acides carboxyliques (Carlton et al., 2007 ; Warneck, 2003 ; Chebbi et Carlier, 1996), des composés polyfonctionnels et des oligomères (Altieri et al., 2006, 2008 ; Carlton et al., 2007). Ces produits formés en phase aqueuse sont susceptibles de contribuer à la formation des aérosols organiques secondaires (Hallquist et al., 2009).

A l'heure actuelle, le rôle des composés organiques dans la phase aqueuse atmosphérique attirent de plus en plus l'attention. Afin de mieux connaître leurs réactivités, mécanismes réactionnels et impacts, il est impératif d'avoir des connaissances sur la composition chimique de la phase aqueuse. La caractérisation de la composition chimique de la phase aqueuse atmosphérique constitue donc l'objectif de nombreuses études récentes, elle est présentée ci dessous.

III.5 Composition chimique de la phase aqueuse atmosphérique

Les gouttelettes d'eau atmosphériques sont en constante interaction avec la phase gazeuse et les aérosols atmosphériques. Les transferts de matière entre la phase gaz/aqueuse et aérosol/aqueuse et la réactivité au sein des gouttelettes jouent un rôle déterminant dans l'évolution de la composition chimique. Plus de 500 composés ont été identifiés en phase aqueuse de la troposphère par les études de terrain. La présence de composés inorganiques a été la plus étudiée dans la littérature, mais comme elle ne fait pas l'objet de notre étude, elle est présentée dans l'annexe 2. La présence d'un grand nombre de composés organiques

comme des composés carbonylés, des acides carboxyliques, des composés hydroperoxydes organiques, des composés polyfonctionnels et des oligomères en phase aqueuse est présentée dans le tableau 7. Trois types d'hydrométéores ont été prélevés et analysés : la pluie, le nuage et le nuage après évaporation (on considère que les échantillons de nuage après évaporation peuvent représenter des aérosols déliquescents). La concentration des composés présents est très variable selon le type d'hydrométéores et le site de prélèvement. Par exemple, la concentration de formaldéhyde dans l'échantillon de pluie est de 0,69 µM au nord-ouest de l'Espagne, qui est environ 7 fois moins concentrée par rapport à la pluie échantionnée à La Gran Sabana au sud du Vénézuéla, où la concentration de formaldéhyde est à 5,1 µM. De façon générale, les concentrations des composés organiques présentes dans les nuages sont plus concentrées que celles présentes dans la pluie (voir par exemple l'acétaldéhyde, le glyoxal et le benzaldéhyde), où la taille des gouttelettes induit une dilution plus importante. De même, dans les échantillons prélevés à Schmüche hill en Allemagne, la comparaison entre les aérosols déliquescents (après évaporation des nuages) et les nuages montre que les concentrations sont significativement plus élevées dans les aérosols déliquescents que dans les nuages (voir par exemple le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le pinonaldéhyde). Ceci est en bon accord avec la différence de force ionique, qui est beaucoup plus élevée dans les aérosols déliquescents (tableau 5). Cette nette augmentation des concentrations dans les aérosols déliquescents est corrélée à la diminution de la taille des gouttes et du contenu en eau liquide (tableau 5). La présence de certains composés en phase aqueuse pourrait être induite par le transfert entre la phase gazeuse et aqueuse atmosphérique comme le formaldéhyde, le glyoxal, le méthylglyoxal, le glycolaldéhyde, la méthacroléïne (MACR) et la méthyl vinyl cétone (MVK) (les principaux produits d'oxydation de l'isoprène en phase gazeuse). Il faut souligner que les concentrations des composés carbonylés moyennement solubles comme la MACR et la MVK observées en phase aqueuse sont 100 et 200 fois plus élevées, respectivement, par rapport à celles estimées selon l'équilibre de Henry (van Pinxteren et al., 2005).

Composé	Type d'hydro-météores	Site	Concentration (µM)	Références
Carbonylés				
Formaldéhyde	Pluie	La Gran Sabana, Sud Vénézuéla	5,1	Sanhueza et al., 2003
		Sud californie	0,3-5,5	Kawanura et al., 1996
		Nord-ouest, Espagne	0,69	Peña et al., 2002
	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,1-4,8	Van Pinxteren et al., 2005
	Aérosol déliquescent		2,4-7,0	

Glyoxal	Pluie	Sapporo Nord de Japon	0,33	Matsunaga et al., 2007
		Sud californie	0-0,4	Kawanura et al., 1996
	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,8-11,3	Van Pinxteren et al., 2005
Acétaldéhyde	Pluie	Sud californie	0,17-0,5	Kawanura et al., 1996
		Nord-ouest, Espagne	0,13	Peña et al., 2002
	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,08-1,2	Van Pinxteren et al., 2005
	Aérosol déliquescent		0,9-1,8	
Acroléïne	Pluie	Nord-ouest, Espagne	1,58	Peña et al., 2002
Méthylglyoxal	Pluie	Sapporo Nord de Japon	0,31	Matsunaga et al., 2007
		Sud californie	0,1-0,6	Kawanura et al., 1996
	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,4-3,3	Van Pinxteren et al., 2005
Méthacroléïne	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0-0,09	Van Pinxteren et al., 2005
Diacétyle	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,06-0,5	Van Pinxteren et al., 2005
Butyraldéhyde	Pluie	Nord-ouest, Espagne	0,21	Peña et al., 2002
4-oxopentanal	Pluie	Sapporo Nord de Japon	0,12	Matsunaga et al., 2007
Glycolaldéhyde	Pluie	Sapporo Nord de Japon	0,33	Matsunaga et al., 2007
	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,2-4,9	Van Pinxteren et al., 2005
Hydroxyacétone	Pluie	Sapporo Nord de Japon	0,15	Matsunaga et al., 2007
	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,07-0,7	Van Pinxteren et al., 2005
Crotonaldéhyde	Pluie	Nord-ouest, Espagne	0,11	Peña et al., 2002
Benzaldéhyde	Pluie	Nord-ouest, Espagne	0,03	Peña et al., 2002
	Aérosol déliquescent	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0-4,7	Van Pinxteren et al., 2005
Propionaldéhyde	Pluie	Nord-ouest, Espagne	<0,01	Peña et al., 2002
	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,04-0,1	Van Pinxteren et al., 2005
Méthyl éthyl cétone	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,03-1,0	Van Pinxteren et al., 2005
Méthyl vinyl cétone	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,04-0,1	Van Pinxteren et al., 2005
3-hydroxy-2-butanone	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,03-0,2	Van Pinxteren et al., 2005
Pinonaldéhyde	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,1-0,8	Van Pinxteren et al., 2005
	Aérosol déliquescent	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0-1,1	Van Pinxteren et al., 2005

Acides organiques

Acide formique	Pluie	La Gran Sabana, Sud Vénézuéla	6,3	Sanhueza et al., 2003
		Sud californie	0,86-15,9	Kawanura et al., 1996

		Nord Carolina, USA	9,9	Avery Jr et al., 2006
		Nord-ouest, Espagne	11,9	Peña et al., 2002
		Concentration moyenne globale	1-18,2	Chebbi and Carlier, 1996
	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	6,8-39,1	Van Pinxteren et al., 2005
		Concentration moyenne globale	5,6-60	Chebbi and Carlier, 1996
Acide acétique	Pluie	La Gran Sabana, Sud Vénézuéla	2,2	Sanhueza et al., 2003
		Sud californie	1,23-13,4	Kawanura et al., 1996
		Nord Carolina, USA	7,3	Avery Jr et al., 2006
		Nord-ouest, Espagne	11,6	Peña et al., 2002
		Concentration moyenne globale	0,3-11,4	Chebbi and Carlier, 1996
	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	2-41,4	Van Pinxteren et al., 2005
		Concentration moyenne globale	4,1-30	Chebbi and Carlier, 1996
Acide propionique	Pluie	Sud californie	0,22-1,3	Kawanura et al., 1996
	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0-0,9	Van Pinxteren et al., 2005
Acide isobutylique	Pluie	Sud californie	0,01-0,091	Kawanura et al., 1996
Acide benzoïque	Pluie	Sud californie	0,006-0,37	Kawanura et al., 1996
Acide lactique	Pluie	Nord Carolina, USA	1,3	Avery Jr et al., 2006
		Nord-ouest, Espagne	5,9	Peña et al., 2002
	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,5-1,1	Van Pinxteren et al., 2005
Acide pyruvique	Pluie	Nord Carolina, USA	0,3	Avery Jr et al., 2006
Acide oxalique	Pluie	Sud californie	0-13,51	Kawanura et al., 1996
		Nord Carolina, USA	1,8	Avery Jr et al., 2006
		Nord-ouest, Espagne	3,8	Peña et al., 2002
	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	1,2-5,8	Van Pinxteren et al., 2005
Acide malonique	Pluie	Sud californie	0-2,42	Kawanura et al., 1996
		Nord Carolina, USA	0,7	Avery Jr et al., 2006
	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,2-0,9	Van Pinxteren et al., 2005
Acide maléïque	Pluie	Sud californie	0-0,465	Kawanura et al., 1996
		Nord Carolina, USA	0,1	Avery Jr et al., 2006
	Aérosol déliquescent	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,05-0,4	Van Pinxteren et al., 2005
Acide succinique	Pluie	Sud californie	0-3,8	Kawanura et al., 1996
		Nord Carolina, USA	1,0	Avery Jr et al., 2006

	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0-0,5	Van Pinxteren et al., 2005
Acide Glutarique	Pluie	Sud californie	0-1,44	Kawanura et al., 1996
Acide adipique	Pluie	Sud californie	0-0,47	Kawanura et al., 1996
Acide phtalique	Pluie	Sud californie	0-0,75	Kawanura et al., 1996
Acide citrique	Pluie	Nord-ouest, Espagne	1,0	Peña et al., 2002
Acide malique	Nuage	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,1-0,4	Van Pinxteren et al., 2005
Acide pinique	Aérosol déliquescent	Schmüche hill cap cloud, Allemagne	0,003-0,11	Van Pinxteren et al., 2005

Hydroperoxydes

H_2O_2	Nuage	Allemagne	2-14	Valverde-Canossa et al., 2005
	Pluie	Santiago, Chili	6,6	Ortiz et al., 2000
		Los Angeles, USA	4,4	Sakugawa et al., 1993
Hydroxyméthylhydroperoxyde	Nuage	Allemagne	0-0,12	Valverde-Canossa et al., 2005
1-hydroxyethylhydroperoxyde	Nuage		0,02-0,19	
Méthylhydroperoxyde	Nuage		0,037	

Carbone Organique Dissous (COD) en mg/L

	Nuage	Puy de Dôme, France	1-9	Marioni et al., 2004
	Brouillard	Fresno, California, USA	15	Collett et al.,2008
	Brouillard	Angiola, California, USA	1,7	Herckes et al., 2002a
	Aérosols déliquescents	Vallée du Po, Italie	20-400	Facchini et al., 1999b

Tableau 7 : Quelques composés organiques mesurés au sein des hydrométéores.

Les quantités de carbone organique dissous dans les aérosols déliquescents sont comprises entre 20 et 400 mg/L. Ces quantités sont de 1,3 à 400 fois plus élevées que celles trouvées dans les nuages et les brouillards, d'après le tableau 7. On retrouve ici la même tendance que pour les concentrations individuelles de composé organique et la force ionique entre les nuages et les aérosols déliquescents.

En couplant la technique de spéciation de composés organiques avec les mesures de carbone organique dissous, les mono et les diacides carboxyliques prédominent une grande partie de composés organiques identifiés en phase aqueuse (figure 14). Ces composés peuvent représenter jusqu'à environ 40% de carbone organique dissous (Collett et al., 2008 ; Raja et al., 2008).

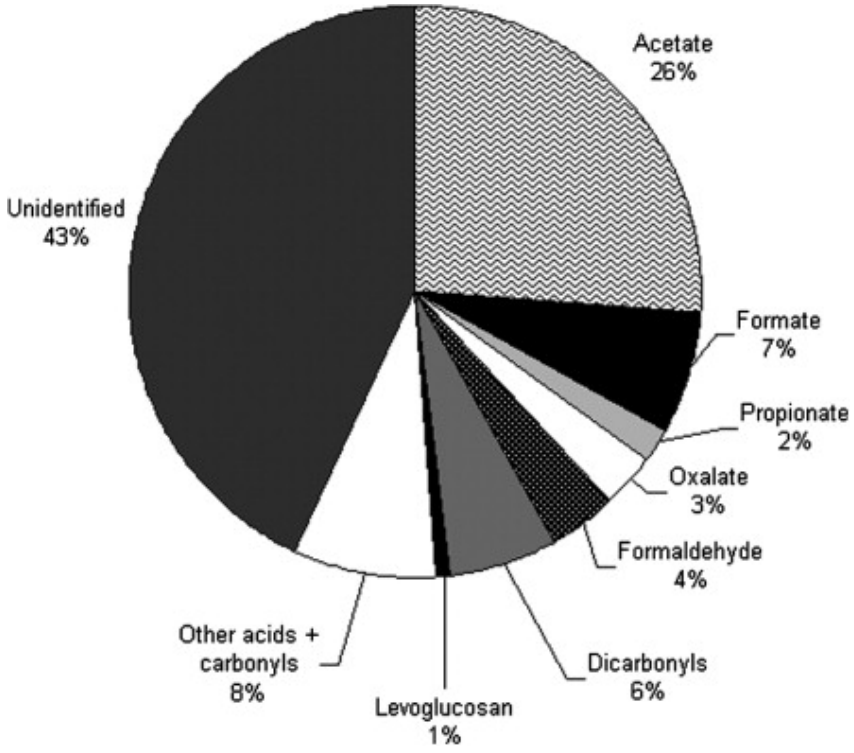


Figure 14 : Spéciation de composés organiques dissous dans l'échantillon de brouillard, d'après Collett et al., 2008.

Néanmoins, une fraction importante de composés organiques n'est pas encore identifiée, en raison de la complexité de leur structure chimique (figure 14). Parmi ces composés organiques non identifiés en phase aqueuse, on trouve la présence de composés macromoléculaires de type oligomères et HULIS.

Type d'échantillon	Diamètre des gouttelettes (µm)	Site	C_{macro}/COD (%)	Références
Nuage/Brouillard	< 6	Vallée du Po, Italie	13-78	Krivacsy et al., 2000
Brouillard/Aérosol déliquescent	< 1,5	Vallée du Po, Italie	32-50	Facchini et al., 1999
Précipitation	--	New Hampshire, USA	61	Likens et Galloway, 1983
Précipitation	--	Ithaca, USA	79	

Tableau 8 : Présence de macromolécules dans des nuages, brouillards, aérosols déliquescents et précipitation.

COD : Carbone Organique Dissous. C_{macro} : Carbone macromoléculaire (oligomères ou HULIS).

La quantité de ces macromolécules représente entre 13-79% (tableau 8) de carbone organique dissous dans la phase aqueuse atmosphérique. Cependant, l'identification des ces molécules reste très difficile due à la complexité de leur structure chimique. La présence des composés de structure chimique complexe peut être expliquée d'une part par la dissolution des composés complexes hydrosolubles (par exemple les acides carboxyliques, des oligomères, des HULIS….) présents dans le noyau de condensation initiale ; et d'autre part par la réactivité chimique au sein de la phase aqueuse atmosphérique, qui peut induire la formation de composés polyfonctionnels. Mais les mécanismes réactionnels de formation des macromolécules en phase aqueuse restent à appréhender. Il est nécessaire de réaliser de nouvelles études de la réactivité au laboratoire, de modélisation et de mesures de terrain plus complètes, afin de mieux comprendre les impacts de la phase aqueuse atmosphérique.

IV. Conclusions

Les aérosols atmosphériques, et en particulier les aérosols organiques secondaires représentent les principales incertitudes sur la prévision des changements climatiques. À l'heure actuelle, leurs précurseurs et les mécanismes de la formation des AOS restent encore mal connus. Pour mieux évaluer l'impact des AOS atmosphériques sur la composition chimique de l'atmosphère et sur l'évolution climatique, il est nécessaire d'avoir plus de connaissances sur leurs précurseurs, leurs mécanismes de formation, leurs propriétés physico-chimiques et leur vieillissement dans l'atmosphère. A l'heure actuelle, on observe une sous estimation significative (jusqu'à 2 ordres de grandeur) de la quantité d'AOS présents dans l'atmosphère. Également, la caractérisation chimique des AOS montre la présence des composés polyfonctionnels, des oligomères et des HULIS. Ces observations ne peuvent pas être expliquées par la voie traditionnelle de la formation d'AOS (la combinaison de l'oxydation de COV en phase gazeuse et du transfert des composés formés vers la phase particulaire). Il semble qu'il existe d'autres précurseurs d'AOS, d'autres mécanismes de formation et des processus de vieillissement qui pourraient expliquer ces observations. Puisque la phase aqueuse est ubiquitaire dans la troposphère, elle fournit un milieu immense pour la réactivité au sein des hydrométéores. Cependant, très peu d'études se sont intéressées aux interactions entre la phase aqueuse et la formation et le vieillissement des AOS atmosphériques.

Tout cela amène aux objectifs de cette thèse, qui consistent à 1) étudier l'impact de la réactivité en phase aqueuse des COV sur la formation de nouveaux AOS dans l'atmosphère ; 2) étudier le vieillissement des AOS via la phase aqueuse.

V. Descriptions générales des expériences

V.1 Objectif 1 : étude de l'impact de la réactivité en phase aqueuse des COV sur la formation de nouveaux AOS dans l'atmosphère

Les études de l'impact de la réactivité en phase aqueuse des COV sur la formation de nouveaux AOS dans l'atmosphère ont été réalisées principalement dans notre laboratoire (LCP-IRA), et aussi dans le cadre de deux campagnes de mesure : une campagne à Marseille du 2 au 15 avril 2007 en collaboration avec le Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP) à Clermont-Ferrand ; et une campagne à Grenoble du 22 mars au 2 avril 2010 en collaboration avec le Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) et l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) à Grenoble.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à étudier l'impact de la réactivité en phase aqueuse de la méthacroléïne (MACR) et de la méthyl vinyl cétone (MVK) sur la formation de nouveaux AOS dans l'atmosphère. Ces deux précurseurs ont été choisis en raison de : 1) comme nous l'avons vu, ils sont les produits principaux de l'oxydation de l'isoprène en phase gazeuse (figure 6) et représentent environ 50% de rendement molaire ; 2) ils sont hydrosolubles et ont été observés en phase aqueuse de nuages et de brouillard (tableau 7).

Pour aboutir à cet objectif, les études ont été réalisées en deux parties : 1) les études de la réactivité en phase aqueuse ont été réalisées dans un réacteur photochimique, irradié par une lampe à arc de Xe simulant le spectre solaire. Des échantillons à différents temps de réaction au cours de la photooxydation ont été prélevés régulièrement du réacteur photochimique et ensuite : 1) analysés par différentes techniques (chromatographie et spectrométrie de masse) permettant de caractériser la composition chimique de la phase aqueuse ; 2) nébulisés sous forme de gouttelettes d'eau qui ont ensuite été asséchées, et les propriétés physiques des aérosols restants ont été caractérisées par un Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) (LCP-

IRA) et un Volatility Hygroscopicity Tandem Differential Mobility Analyzer (HVTDMA) (LaMP).

V.2 Objectif 2 : étude de vieillissement des AOS via la phase aqueuse atmospérique

Les études de vieillissement des AOS via la phase aqueuse ont été réalisées lors d'une campagne sur la chambre de simulation atmosphérique du Paul Scherrer Institute (PSI) en Suisse du 9 septembre au 10 octobre 2008, en collaboration avec l'équipe du Pr Baltensberger. Afin de simuler un cycle de formation d'AOS à partir de la photooxydation en phase gazeuse de COV, suivi du passage des AOS dans la phase aqueuse et son évaporation, les expériences ont été effectuées successivement dans la chambre de simulation atmosphérique (CSA) (PSI) et dans le réacteur photochimique (apporté sur place par notre équipe LCP-IRA). Les expériences ont été effectuées en quatre étapes : 1) Formation d'AOS en phase gazeuse par la photooxydation de COV en présence de NOx dans la CSA ; 2) Collection d'AOS formés dans la CSA sur des filtres en téflon, et transfert des composés hydrosolubles dans l'eau par l'extraction des filtres ; 3) Photooxydation en phase aqueuse des extraits obtenus ; 4) Nébulisation de la phase aqueuse après la réaction. Les propriétés physiques et chimiques des AOS ont été caractérisées de façon complémentaire avec différents instruments par l'équipe de PSI et par notre équipe.

Trois précurseurs différents d'AOS ont été choisis pour cette étude préliminaire, deux précurseurs biogéniques : isoprène et α-pinène et un précurseur anthropique : 1,3,5-triméthylbenzène (1,3,5-TMB). Ces précurseurs ont été choisis en raison de leur ubiquité dans l'atmosphère et de leur capacité à former des AOS (section II.2.1 et II.2.3).

La partie suivante (Partie II) présente les principaux dispositifs expérimentaux utilisés et méthodes analytiques développées pour réaliser nos études.

PARTIE B. MATÉRIELS ET MÉTHODES

I. Dispositifs expérimentaux pour l'étude de la réactivité en phase aqueuse

Pour étudier l'effet de la réactivité en phase aqueuse sur la formation de nouveaux AOS et sur le vieillissement des AOS, nous avons utilisé un réacteur photochimique pour simuler les réactions au sein des hydrométéores, et un système de nébulisation pour simuler l'évaporation des nuages. Ce chapitre présente l'ensemble de dispositifs expérimentaux et les principales méthodes analytiques pour la caractérisation de la composition chimique de la phase aqueuse et la caractérisation des propriétés physiques des aérosols.

I.1 Réacteur photochimique

I.1.1 Présentation générale

Le réacteur photochimique a été développé par Poulain 2005 (et il a été présenté en détails par Monod et al., 2000 et 2005).

Ce réacteur photochimique se compose de deux parties (figure 15) :

- Le système d'irradiation qui contient une lampe à arc de Xe de 300W, destinée à irradier le mélange réactionnel.

- Le réacteur qui se compose lui-même en deux parties :

La partie basse est composée d'une enceinte double parois en pyrex connectée à un bain thermostaté permettant de travailler à température constante, et au centre de l'enceinte se trouve le milieu réactionnel. Le réacteur est en forme conique et il peut contenir une solution de 450mL, homogénéisée par un agitateur magnétique.

La partie haute se compose du couvercle en téflon permettant l'isolement du milieu réactionnel du milieu extérieur, il est muni de six doigts qui permettent l'introduction d'une sonde température-oxygène, l'injection des réactifs, la prise d'échantillons, et l'introduction d'azote pur à pression ambiante pour éviter la contamination de la solution par l'air ambiant au dessus du mélange réactionnel. Enfin, il comporte un hublot en quartz au milieu pour

laisser entrer le flux lumineux.

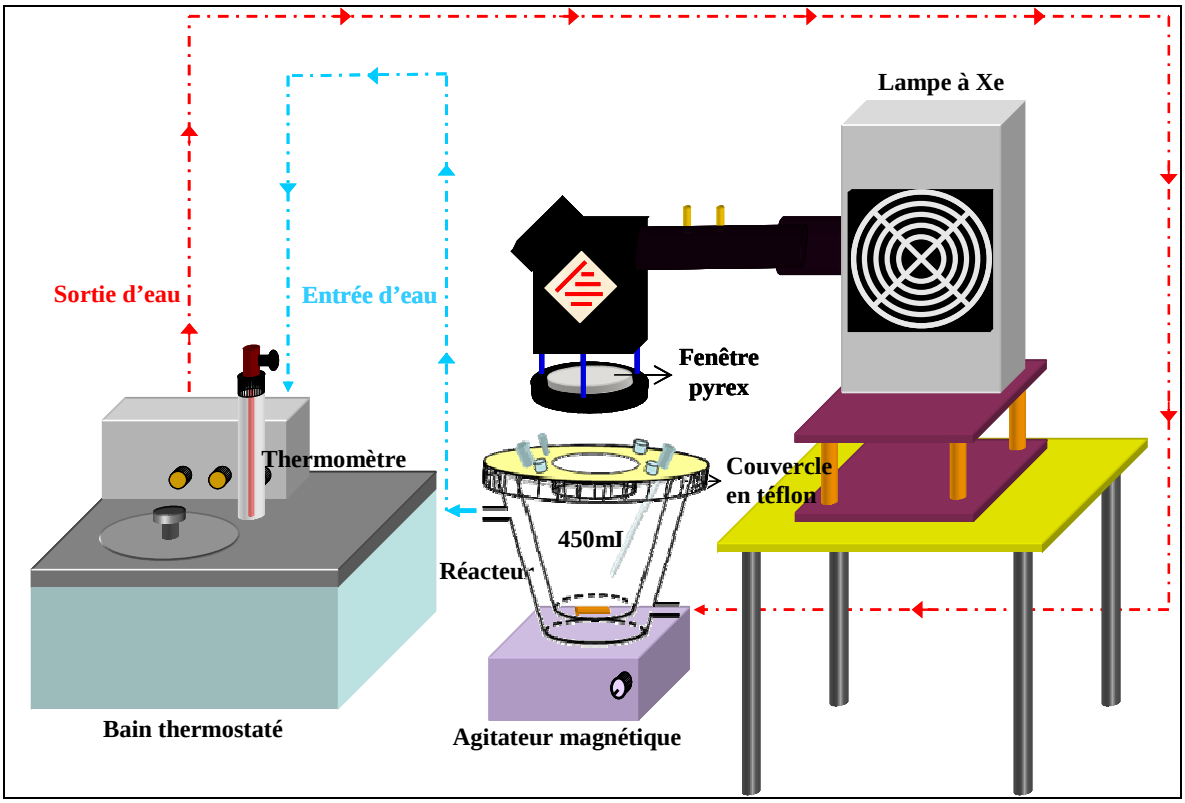


Figure 15 : Schéma du réacteur photochimique

I.1.2 Spectre et intensité du flux lumineux de la lampe Xe

En utilisant la lampe à arc de Xe de 300W, on obtient un faisceau lumineux dont la gamme de longueurs d'onde est comprise entre 250 mn et 1000 nm. Afin de simuler le spectre du soleil dans la troposphère, une fenêtre de pyrex a été utilisée au cours des expériences pour filtrer les ultra-violets ($\lambda < 300$ nm).

La répartition spectrale de la lampe avec et sans fenêtre de pyrex a été mesurée par un spectroradiomètre (RAMSES Acc-UV, TRIOS) grâce à une collaboration avec R. Sempéré du Laboratoire Microbiologie Géochimie et Ecologie Marine (LMGEM) afin de la comparer avec celle du spectre solaire. Nous avons observé que la fenêtre de pyrex permet d'obtenir une répartition spectrale beaucoup plus proche de celle du soleil dans la zone des longueurs d'onde inférieures à 300nm (figure 16). Il est donc important de filtrer le flux lumineux avec une fenêtre de pyrex, afin de se rapprocher des conditions troposphériques.

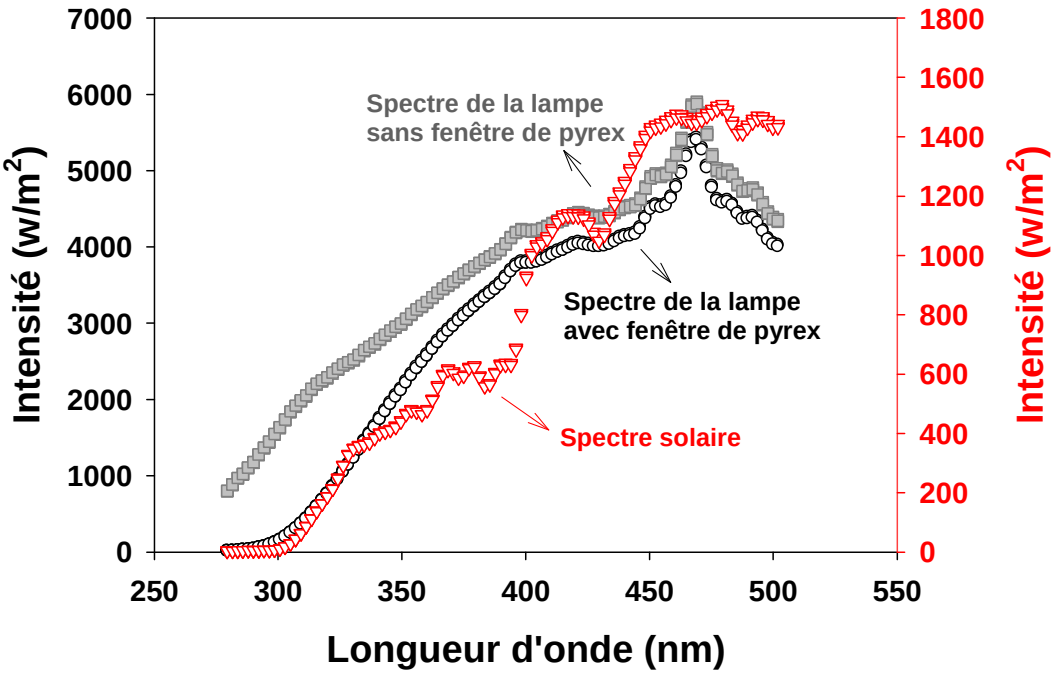


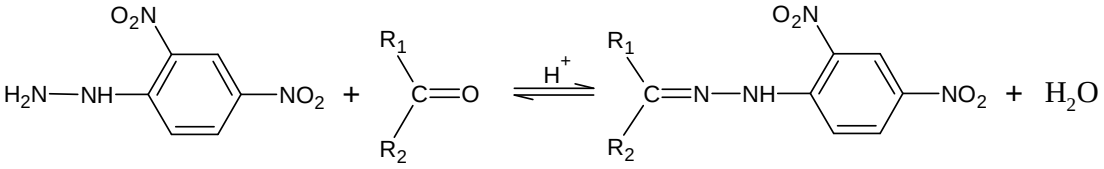
Figure 16 : Répartition spectrale du soleil (le 28 avril 2010 à Marseille à 15h (local=13h TU)) comparée avec celle de la lampe avec et sans la fenêtre de pyrex.

L'intensité du flux lumineux reçue par l'ensemble du volume du réacteur a été mesurée par une photodiode (ELTA OHM, HD 9021) entre 315 et 400 nm, et comparée à celle du soleil à Marseille le 19 mais 2010 à 14h (heure locale). L'intensité du réacteur mesurée représente environ la moitié de l'intensité du soleil. Cela permet de justifier que nous avons effectué des expériences de simulation en phase aqueuse sur des durées plus longues que la réalité atmosphérique.

I.2 Analyses chimiques en phase aqueuse

I.2.1 Analyse en CLHP avec dérivation

Les composés carbonylés sont analysés par Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP). La technique repose sur la formation de 2,4-dinitro-phényhydrazones (DNPHones) par addition nucléophile des composés carbonylés sur la 2,4-dinitro-phényhydrazine (DNPH) et catalysée par un milieu acide (R 41). La DNPH étant en grand excès, l'équilibre se déplace vers la formation de DNPHone. Le protocole de dérivation est présenté en annexe 3.



2,4 - DNPH 2,4 - DNPHone **(R 41)**

Le mélange de DNPHones ainsi formé est injecté dans le système CLHP afin de les séparer et de les quantifier.

Deux détecteurs UV à barette de diode (DAD) ont été utilisés successivement en CLHP pour la quantification des aldéhydes et des cétones. Le premier détecteur était utilisé à 360 nm uniquement, cependant la sensibilité de la détection est devenue très faible à cause d'une lentille de focalisation qui s'est opacifiée avec le temps d'utilisation. Nous avons alors travaillé avec un nouveau DAD en sélectionnant simultanément plusieurs longueurs d'onde, permettant une meilleure sélectivité sur la quantification des 2,4-DNPHones.

1) CLHP couplée au premier DAD

Nous avons développé une première méthode en se basant sur les travaux de Poulain et al., (2005) avec une détection à 360 nm et une colonne CLHP Alltima C18, 250x4,6 mm à 1 ml/min. Cette méthode a été utilisée pour quantifier la méthacroléïne, le formaldéhyde et le méthylglyoxal au cours de la photo-oxydation de la méthacroléïne en phase aqueuse (Article I). Les détails des conditions chromatographiques sont donnés en annexe 3).

2) CLHP couplée au deuxième DAD

Cette deuxième méthode a été développée au laboratoire par Manoukian A., qui a optimisé la séparation des composés carbonylés grâce à une mini-colonne Phenomenex Gemini NX C18, 150x2.0 mm avec un petit débit (0,2 ml/min). Le nouveau détecteur UV-DAD que nous avons utilisé nous permet de travailler à 360 et 420 nm. La phényl-hydrazone du benzaldéhyde a été utilisée comme étalon interne pour les analyses. Les détails des conditions chromatographiques sont donnés en annexe 3).

Pour les expériences réalisées avec de fortes concentrations de H_2O_2 (1M), nous avons

observé un artéfact sur la dérivation liée à H_2O_2. Pour s'assurer une bonne dérivation de composés carbonylés avec la 2,4-DNPH, nous avons ajouté de la catalase qui est une enzyme consommant spécifiquement le peroxyde d'hydrogène. Pour cela, 20µl d'une solution de catalase (300µl d'une solution pure de catalase de type C100 dans 10ml d'eau UHQ) était ajoutée à 10µl d'échantillon avant la dérivation avec la 2,4-DNPH acidifiée, afin de consommer le peroxyde d'hydrogène résiduel dans les échantillons.

I.2.2 Analyse en Chromatographie en phase gazeuse, avec détection par ionisation de flamme

Les cétones, aldéhydes et alcools ont été quantifiés par deux Chromatographies Gazeuse (CG) : HP série II 5890 (Article I) et Trace GC Ultra, équipés d'un détecteur à ionisation de flamme. Le CG HP série II 5890 est tombé en panne à cause de la carte mère électronique, et nous avons utilisé le CG Trace GC Ultra pour continuer les expériences. Les méthodes utilisées en GC sont basées sur la méthode développée par Poulain L. (2005), et Monod A. et al., (2000). La colonne choisie est une colonne HP INNOWAX 15m x 0,25mm x 0,5µm. Cette colonne supporte les injections d'eau, et d'acide, permettant l'injection directe de nos échantillons aqueux sans autre préparation. Le 1-butanol a été utilisé comme étalon interne pour toutes les analyses. Les détails des conditions chromatographiques sont donnés en annexe 4).

I.2.3 Analyse en Chromatographie ionique

L'analyse des acides organiques a été réalisée par chromatographie ionique (Dionex-AS), équipée d'une colonne échangeuse d'anions, et un détecteur de conductimétrie. Les détails des conditions chromatographiques sont donnés en annexe 5).
Afin de supprimer le pic du peroxyde d'hydrogène qui était co-élué avec l'acide acétique, nous avons ajouté 15µl d'une solution de catalase (300µl d'une solution pure de catalase de type C100 dans 10ml d'eau UHQ) dans 1500µl d'échantillon pour consommer le peroxyde d'hydrogène résiduel dans les échantillons.

I.2.4 Analyses par spectrométrie de masse

I.2.4.1 Analyse en ESI-MS et ESI-MS-MS

Les analyses en spectrométrie de masse équipé d'une source d'ionisation par électrospray (ESI) permettent de suivre le maximum de produits sur une gamme de masses allant de 30 uma jusqu'à 1000 uma en modes positif et négatif. Les échantillons en phase aqueuse sont directement injectés dans le spectromètre de masse avec un pousse seringue et une seringue de 1ml, avec un débit de 25µl/min. L'identification des produits de la réaction a été effectuée par des analyses en ESI-MS-MS. Les détails des conditions de spectromètre de masse en mode MS simple et en mode MS-MS sont donnés en annexe 6.

I.2.4.2 Analyse en CLHP-ESI-MS

Les échantillons en phase aqueuse ont aussi été analysés en CLHP couplée avec le spectromètre de masse, équipé d'une source d'ionisation électrospray. Les produits formés en phase aqueuse sont séparés par une colonne Synergi CLHP. L'utilisation d'une colonne permet de séparer et identifier les produits qui possèdent la même masse moléculaire, et d'identifier des produits avec leur temps de rétention en comparant avec des solutions étalon. Les analyses ont été effectuées en mode SIM (single ion monitoring). Les détails des conditions de CLHP-ESI-MS sont donnés en annexe 7.

I.2.4.3 Couplage du réacteur photochimique avec la spectrométrie de masse

Pour réaliser des analyses 'in situ', c'est-à-dire suivre en temps réel et sur toute la durée de l'expérience la composition chimique du milieu réactionnel, nous avons effectué le couplage direct du réacteur photochimique avec le spectromètre de masse. Ce système de couplage a été développé par Poulain et al., (2007) (figure 17). Les échantillons du réacteur sont injectés directement dans l'ESI-MS et analysés en modes positif et négatif. Un tel couplage présente le grand avantage de s'affranchir à la fois du prélèvement, de la conservation des échantillons et de réduire le nombre d'analyses effectuées sur chaque échantillon.



Figure 17 : Photo du couplage du réacteur photochimique avec le spectromètre de masse

I.2.4.3.1 Paramètres d'élution des échantillons

Le réacteur photochimique et le spectromètre de masse ont été reliés par une pompe CLHP (KONTRON) avec un faible débit de 0,2 ml/min. En infusant en permanence et sur toute la durée de l'expérience, le volume maximum prélevé sur notre système est inférieur à 240ml, ce qui représente moins de la moitié du volume total du réacteur.
Le temps mis par l'échantillon pour parcourir le système (temps écoulé entre le prélèvement dans le réacteur et l'arrivée dans le spectromètre de masse) introduit un décalage entre le signal observé à un instant donné et l'avancement de la réaction à ce même moment. Pour cela, le parcours a été simplifié au maximum afin d'avoir le temps d'écoulement minimum d'échantillon à 5 minutes.

I.2.4.3.2 Paramètres du spectromètre de masse

Dans le but de suivre le maximum de composés possible, une alternance du mode d'ionisation simple en spectromètre de masse a été utilisée permettant l'analyse en modes positif et négatif. Le mode MS simple négatif et positif est alterné toutes les 10 minutes. De plus, des analyses

en MS-MS en modes positif et négatif ont été effectuées à la fin de l'expérience, afin d'identifier les produits formés. Les détails des conditions du spectromètre de masse en mode MS simple et en mode MS-MS sont donnés en annexe 6.

II. Dispositif expérimental pour l'étude des AOS

II.1 Montage global de génération des aérosols

Le schéma du montage de photoréacteur a été présenté ci dessus (section I). Le schéma global du montage de génération des aérosols consiste à nébuliser les solutions au cours des réactions de photooxydation (figure 18). Le nébuliseur (TSI 3079) est muni d'un compresseur intégré qui aspire l'air extérieur à travers un filtre HEPA (High Efficiency Particulate Air). Le flux d'air filtré est entrainé, par la suite, vers la solution liquide, qui est nébulisée en gouttelettes via un orifice critique. La taille des gouttelettes générées est inférieure à 1 µm. Le débit de sortie du flux est d'environ 4,2 L/min. A la sortie du nébuliseur, les grosses gouttelettes sont éliminées à l'aide d'un flacon de garde. Le flux résultant est, par la suite, dilué par de l'air sec et propre à un débit de 5 L/min. Le flux résultant est ensuite asséché à l'intérieur d'un tube à diffusion rempli de silicagel. L'asséchant utilisé est constitué de deux cylindres concentriques (diamètre interne = 1,2 cm; diamètre externe = 6,5 cm), séparées d'une couche de silicagel. Le cylindre interne est une grille métallique permettant le piégeage par diffusion de la vapeur d'eau sur la silice et ainsi l'assèchement des gouttelettes, tout en laissant passer les particules. Après l'évaporation de l'eau, les composés peu volatils forment des particules, et le reste passe en phase gazeuse. A la sortie de l'asséchant l'humidité relative (RH) est inférieure à 50%. Le flux est ensuite dirigé vers une chambre de mélange de 200 L en Teflon ou en polypropylène de 30 L. Cette étape a pour objectif d'homogénéiser la population de particules en augmentant le temps de résidence du mélange dans le montage. Le mélange est ensuite dirigé vers les différents instruments de mesures permettant la caractérisation physico-chimiques des particules restantes.

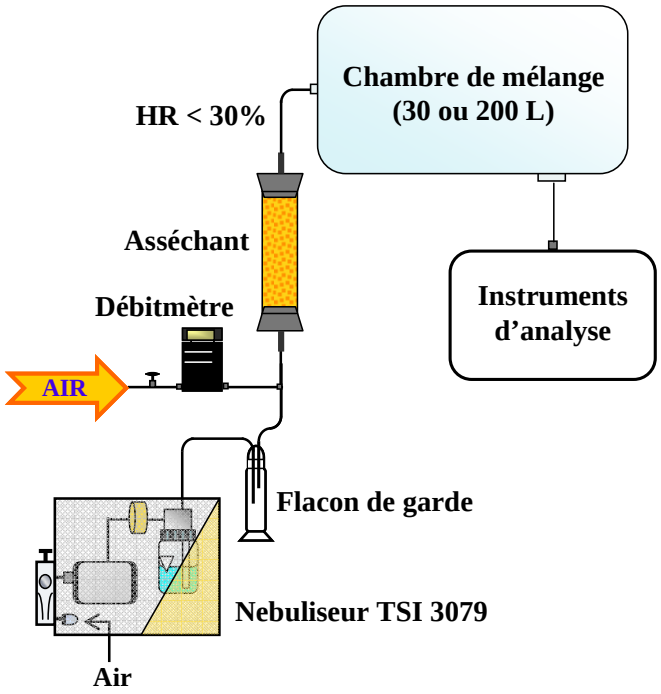


Figure 18 : Schéma du montage de simulation des cycles d'évapo-condensation des nuages, (d'après El Haddad et al., 2009).

II.2 Analyses granulométrique des aérosols

La distribution granulométrique de l'aérosol généré est fournie par un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, GRIMM 5.403)). Le principe de fonctionnement d'un SMPS repose sur la classification des particules selon leur mobilité électrique (Zp) qui est fonction de leur diamètre (Dp) et de leur charge (q) selon :

$$Z_p \propto \frac{q}{D_p}$$

Le SMPS est constitué d'une colonne DMA (Differential Mobility Analyzer), d'un compteur de particules (CPC : Condensation Particle Contour) et d'une source radioactive scellée (figure 19).

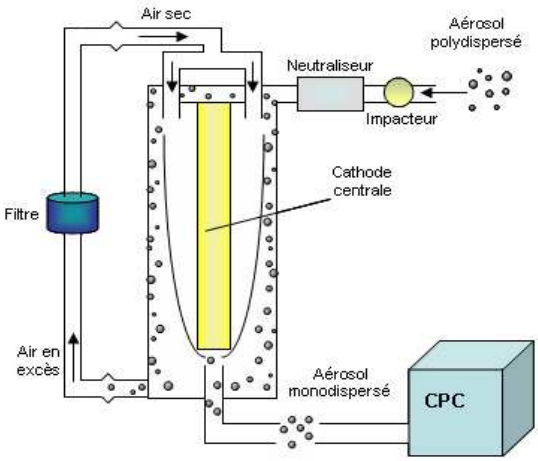


Figure 19 : Principe de fonctionnement d'un SMPS (DMA + CPC), d'après El Haddad, 2007

Au cours du processus de séparation, l'échantillon d'aérosol est prélevé à travers un impacteur inertiel qui permet d'éliminer les particules supérieures à la gamme de mesure du DMA. A la sortie de l'impacteur, le flux d'aérosol passe dans un neutraliseur bipolaire contenant une source β qui porte les particules au même état de charge. Une fois chargé, le flux d'aérosol est mélangé à un flux d'air sec et laminaire (Sheath Flow) qui l'entraine dans le DMA. C'est à ce niveau que les particules sont séparées en fonction de leur mobilité électrique. La mobilité électrique étant inversement proportionnelle au diamètre de la particule considérée, il est donc possible de sélectionner une gamme de taille unique en imposant à l'électrode centrale le potentiel adéquat. La concentration des particules sélectionnées par le DMA est mesurée en aval par un CPC (Condensation Particles Counter), à l'aide d'un faisceau laser dans une atmosphère sursaturée de butanol.
Le débit d'entrée de l'aérosol dans le SMPS est de 0,3 L/min. A la sortie du DMA, l'air en excès (Excess Flow) est régénéré dans une boucle avant d'être réinjecté au sommet de la colonne avec un débit de 3 L/min. Le SMPS permet de scanner les particules de tailles comprises entre 11 et 1000 nm, avec une périodicité d'analyse de 6 min 42 secondes.

III. Conditions expérimentales et récapitulatif des expériences et des analyses réalisées

Plusieurs séries d'expériences de photooxydation de la méthacroléïne et de la méthyl vinyl cétone ont été effectuées à 25°C, mais avec différentes concentrations initiales et différents pH.

III.1 Température et pH

L'ensemble des études de la photooxydation de la MACR et MVK a été réalisé à 25°C. Cette température induit des cinétiques plus rapides qu'aux températures représentatives de la phase aqueuse de la basse troposphère (entre -10 et +10 °C). Néanmoins, cette température a permis d'effectuer des expériences sur des temps n'excédant pas 22h.

Deux pH différents : pH libre (non tamponé) et pH=3 ont été choisis afin d'étudier les effets de pH sur la réactivité de la MACR et du MVK en phase aqueuse. Les expériences à pH libre ont été réalisées avec le pH initial à 5.6 et 4.1 pour la MACR (4.10^{-3} M) et le MVK (2.10^{-2} M), respectivement, qui sont représentatifs de l'atmosphère propre au dessus de zones rurales. Les expériences à pH=3 ont été réalisées en ajoutant de l'acide nitrique (HNO_3). Ce pH est représentatif de l'atmosphère des zones polluées, où l'acide nitrique a été observé en phase aqueuse atmosphérique en grandes quantités (0,8-59 µM dans les précipitations, voir annexe 2).

III.2 Choix des concentrations initiales

La réactivité en phase aqueuse de la méthacroléïne et de la méthyl vinyl cétone a été étudiée vis à vis des radicaux OH. Les radicaux OH ont été générés par la photolyse directe de H_2O_2 (R 42).

$$H_2O_2 + h\nu \xrightarrow{J} 2\,OH \qquad \textbf{(R 42)}$$

Avec $J = 1{,}8 \times 10^{-5} S^{-1}$

Lorsqu'on utilise la photolyse directe de H_2O_2 comme source des radicaux OH, il faut aussi tenir compte de la compétition entre la réaction des radicaux OH avec le réactif organique étudié (R 43) et avec H_2O_2 (R 44).

$$\text{Réactif} + OH \xrightarrow{k_M} \text{Produits} \qquad \textbf{(R 43)}$$

$$H_2O_2 + OH \xrightarrow{k_H} HO_2 + H_2O \quad \textbf{(R 44)}$$

$$2\,HO_2 \xrightarrow{k_{45}} H_2O_2 + O_2 \quad \textbf{(R 45)}$$

Avec à 25 °C :

$k_{M\,(MACR)}$=$1\times10^{10} M^{-1}S^{-1}$ (Szeremeta et al., 2009), $k_{M\,(MVK)}$=$7\times10^{9} M^{-1}S^{-1}$ (Szeremeta et al., 2009), k_H=$2{,}7\times10^{7} M^{-1}S^{-1}$ et k_{45}=$8{,}3\times10^{5} M^{-1}S^{-1}$ (Monod et Carlier, 1999).

Vitesse de réaction R43 : $V_{43}= k_M \times[réactif]\times[OH]$

Vitesse de réaction R44 : $V_{44}= k_H \times[H_2O_2]\times[OH]$

Plus la concentration de H_2O_2 est élevée, plus la quantité de radicaux OH formée est importante et plus la réaction R44 est favorisée. Les concentrations initiales de H_2O_2 et du réactif sont donc choisies en se basant sur l'hypothèse de l'état photostationnaire des radicaux OH à l'instant initial, et des vitesses de réaction estimées à l'instant initial, pour que la réaction R43 soit favorable par rapport à R44.

À l'état quasi stationnaire : $d[OH]/dt = 0$

Donc : $\frac{d[OH]}{dt} = -k_M \times[réactif]\times[OH] + 2\times J\times[H_2O_2] - k_H \times[H_2O_2]\times[OH] = 0$

D'où $[OH] = \frac{2\times J\times[H_2O_2]}{k_M \times[réactif] + k_H \times[H_2O_2]}$

Afin de comparer la vitesse d'oxydation par les radicaux OH du réactif avec la vitesse totale de réaction avec des radicaux OH :

$$\frac{V_{43}}{V_{43}+V_{44}} = \frac{k_M \times[réactif]}{k_M \times[réactif] + k_H \times[H_2O_2]}$$

Par ailleurs, Le choix des concentrations initiales des réactifs doit permettre de se trouver au-dessus des limites de détection des systèmes d'analyse et d'obtenir une vitesse de réaction

suffisamment élevée pour que les réactifs se dégradent significativement en quelques heures.

Les concentrations initiales choisies pour la MACR, la MVK et H_2O_2 sont présentées dans le tableau 9, avec le ratio de la vitesse de réaction d'oxydation par les radicaux OH du réactif sur l'ensemble de la vitesse de la réaction avec les radicaux OH. Les expériences de la MACR et MVK ont été effectuées avec plusieurs concentrations initiales entre 4.10^{-4} M et 2.10^{-2} M, et entre 3.10^{-3} et 2.10^{-2} M, respectivement. Cette variation de la concentration initiale permet d'étudier les effets de la concentration initiale de précurseurs sur la réactivité en phase aqueuse. Selon les estimations, les vitesses de la dégradation de MACR et MVK (R43) vis-à-vis des radicaux OH sont à $3{,}2.10^{-5}$ et $3{,}0.10^{-5}$ $M.s^{-1}$ respectivement pour les expériences effectuées à la plus forte concentration, qui sont 20 fois est 3 fois plus rapides par rapport aux expériences effectuées à la plus faible concentration respectivement. Pour l'ensemble des expériences réalisées sur la MACR et la MVK, les concentrations initiales de H_2O_2 ont été choisies pour que la réaction R43 représente plus de 60% de l'ensemble des réactions R43+R44.

MACR			
[MACR] (M)	**[H_2O_2] (M)**	**V_{43} / (V_{43} + V_{44}) (%)**	**V_{43} ($M.s^{-1}$)**
4.10^{-4}	6.10^{-2}	71	$1{,}5.10^{-6}$
5.10^{-3}	0,4	82	$1{,}2\ 10^{-5}$
2.10^{-3}	0,4	65	$9{,}4\ 10^{-6}$
2.10^{-2}	1	88	$3{,}2\ 10^{-5}$
MVK			
[MVK] (M)	**[H_2O_2] (M)**	**V_{43} / (V_{43} + V_{44}) (%)**	**V_{43} ($M.s^{-1}$)**
3.10^{-3}	0,4	66	$9{,}5.10^{-6}$
2.10^{-2}	0,4	93	$1{,}3\ 10^{-5}$
2.10^{-2}	1	84	$3{,}0\ 10^{-5}$

Tableau 9 : Concentrations initiales choisies pour les expériences selon les estimations de cinétique des réactions à l'instant initial.

Les concentrations de MACR et MVK choisies pour nos expériences sont au moins 4.10^3 à 2.10^5 fois plus élevées que celles trouvées dans la phase aqueuse du nuage (0-0,1 µM = $1{,}4.10^{-6}$ mg/L), mesurées par Pinxteren et al., 2005). En comparant avec le carbone organique

dissous (COD) atmosphérique, ces concentrations initiales dans nos expériences sont 0,1 à 70 fois plus élevées que celle de COD trouvée (20-400 mg/L) (voir tableau 7). Cependant, selon Herrmann 2003, la force ionique dans des aérosols déliquescents peut aller jusqu'à 8-18,6 M, ce qui est 40 à 1.10^5 fois plus élevée que celle trouvée dans des nuages et de brouillards (tableau 5). À l'image de la force ionique en phase aqueuse atmosphérique, les concentrations initiales utilisées dans nos expériences pourraient être représentatives de la concentration dans la phase aqueuse des aérosols déliquescents.

III.3 Récapitulatif des expériences et des analyses réalisées

Les conditions expérimentales et les analyses effectuées pour chaque expérience sont présentées dans le tableau 10.

Composés étudiés	**Nombre d'expériences**	**Conditions expérimentales**				**Analyses**
		$[MACR]_0$ (M)	$[H_2O_2]_0$ (M)	pH	Durée (h)	
MACR	3	4.10^{-4}	6.10^{-2}	Libre	11-20	ESI-MS, CLHP-UV
	6	5.10^{-3}	0,4	Libre	11-20	ESI-MS, CLHP-ESI-MS, CLHP-UV, CG, CI
	2	2.10^{-3}	0,4	Libre	20	ESI-MS en couplage
	2	5.10^{-3}	0,4	Libre	20	Orbitrap
	1	2.10^{-2}	1	Libre	5	Orbitrap
	4	5.10^{-3}	0,4	3 avec HNO_3	20	CLHP-UV, CG, CI
	2	5.10^{-3}	0,4	Libre	22	SMPS
MVK	1	2.10^{-2}	0,4	Libre	20	CI
	3	2.10^{-2}	1	Libre	20	CI, CLHP-UV
	2	2.10^{-2}	1	Libre	5 et 20	Orbitrap
	1	3.10^{-3}	0,4	Libre	20	Orbitrap
	2	3.10^{-3}	0,4	Libre	20	ESI-MS en couplage

	4	2.10^{-2}	1	3 avec HNO_3	20	CI, CLHP-UV
	2	2.10^{-2}	1	Libre	20	SMPS
	2	3.10^{-3}	0,4	Libre	20	SMPS

Tableau 10 : Tableau récapitulatif de toutes les expériences de photooxydation en phase aqueuse réalisées.

PARTIE C. RÉSULTATS SUR L'IMPACT DE LA RÉACTIVITÉ EN PHASE AQUEUSE DE LA MACR ET MVK SUR LA FORMATION DE NOUVEAUX AOS DANS L'ATMOSPHÈRE

I. Introduction

Les études de l'impact de la réactivité en phase aqueuse de la MACR et MVK sur la formation de nouveaux AOS dans l'atmosphère ont été réalisées dans notre équipe, et aussi dans le cadre de deux campagnes de mesures. Pour aboutir à cet objectif, les études ont été réalisées en deux parties : 1) les études de la réactivité en phase aqueuse vis-à-vis des radicaux OH à deux pH différents ; 2) les études de la formation des oligomères en phase aqueuse et de la formation de nouveaux AOS.

Les études de la réactivité en phase aqueuse vis-à-vis des radicaux OH de la MACR et MVK et les effets de pH ont été réalisées dans notre équipe. Les principaux résultats sont présentés dans ce qui suit, sections II.2 et II.3.

Les études de la capacité de la MACR et de la MVK à former des oligomères et de nouveaux AOS ont été réalisées pendant les campagnes de Marseille et de Grenoble.

1) La campagne de Marseille a été réalisée du 2 au 15 avril 2007 en collaboration avec le Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP) à Clermont-Ferrand.

L'objectif de cette campagne était d'étudier la capacité de la MACR à former de nouveaux AOS via la réactivité en phase aqueuse. Les propriétés chimiques de la phase aqueuse au cours de la photooxydation et les propriétés physico-chimiques des AOS formés pendant les expériences de nébulisation ont été suivies par différents instruments de mesure de notre équipe : l'ESI-MS, l'ESI-MS/MS, le CLHP-ESI-MS pour les analyses chimiques de la phase aqueuse, et le SMPS pour la granulométrie des aérosols (voir Partie B, section I.2.4 et II.2) et de l'équipe de LaMP : HVTDMA (Hygroscopicity-Volatility Tandem Differential Mobility Analyzer) pour les mesures de volatilité et d'hygroscopicité des aérosols. Les principaux résultats sont présentés dans ce qui suit, section III.2.

2) La campagne de Grenoble a été réalisée du 22 mars au 2 avril 2010 en collaboration avec le Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) et l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) à Grenoble.

Les objectifs de cette campagne étaient d'étudier la formation des oligomères par la photooxydation de la MACR et MVK en phase aqueuse à partir de différentes concentrations initiales. La composition chimique des oligomères a été analysée par l'ESI-MS de notre équipe et par un spectromètre de masse à très haute résolution : LTQ-ORBITRAP de l'IPAG, et en collaboration avec le LGGE. De retour de la campagne, des expériences de nébulisation

des solutions étudiées à Grenoble ont été réalisées dans notre équipe, et les propriétés physiques des AOS formés ont été suivies par le SMPS de notre équipe (voir Partie B, section II.2). Les principaux résultats sont présentés dans ce qui suit.

II. Études de la réactivité de la MACR et de la MVK en phase aqueuse

Pour étudier le devenir de la MACR et MVK en phase aqueuse vis-à-vis des radicaux OH, nous avons utilisé le réacteur photochimique pour simuler la réaction au sein de la phase aqueuse atmosphérique. Les descriptions détaillées de ce réacteur ont été présentées dans la partie B, section I.1. Avant d'étudier l'oxydation par les radicaux OH de la MACR et du MVK en phase aqueuse, nous avons effectué des tests préliminaires dans les mêmes conditions de concentrations initiales et de pH que les expériences d'oxydation par les radicaux OH.

II.1 Tests préliminaires

Deux types de tests préliminaires ont été effectués : 1) des tests de photolyse directe de la MACR et de MVK ; 2) des tests sur l'absence de réactivité directe de la MACR et de MVK vis-à-vis de H_2O_2 (à l'abri de la lumière), afin de s'affranchir de toute suspicion d'artéfact expérimental.

II.1.1 Tests de photolyse directe de la MACR et de MVK

Les tests de photolyse directe de la MACR et de MVK ont été effectués afin de savoir si ces deux réactifs se dégradent par l'irradiation directe par la lampe Xe en présence de la fenêtre de pyrex, et de confirmer si l'on peut utiliser la méthode de photolyse directe de H_2O_2 comme source de radicaux OH.

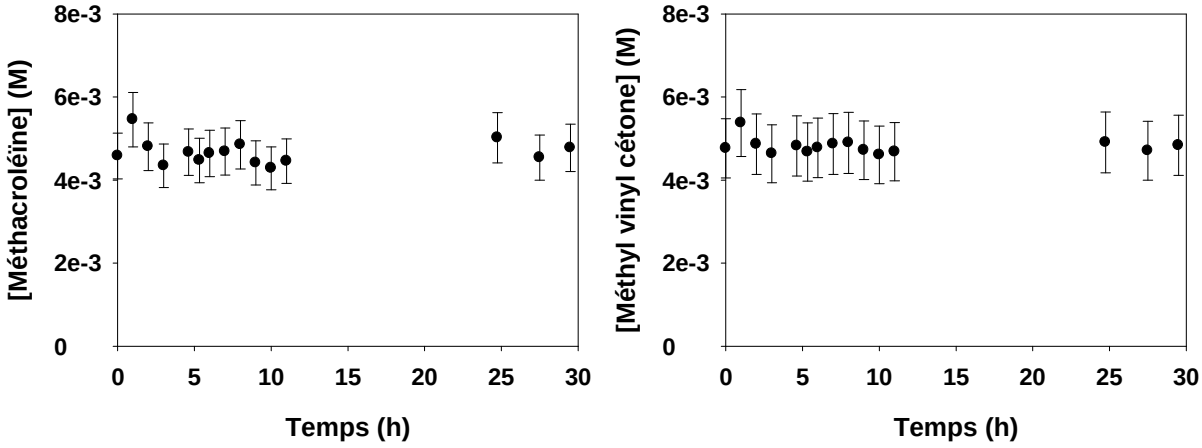


Figure 20 : Photolyse directe de la méthacroléïne et méthyl vinyl cétone en phase aqueuse pendant 29,5h, [méthacroléïne]$_0$=[méthyl vinyl cétone]$_0$=5.10^{-3} M.

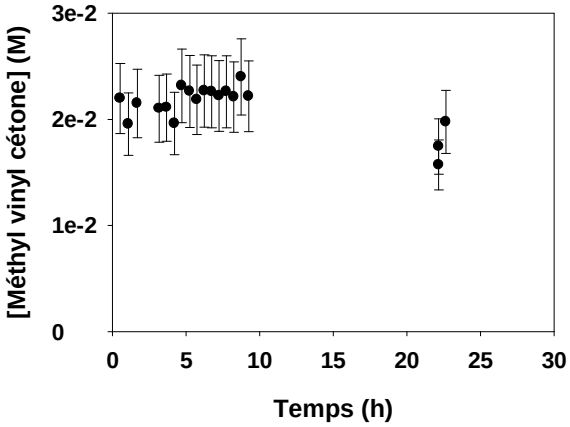


Figure 21 : Photolyse directe du méthyl vinyl cétone en phase aqueuse pendant 22,7h, [méthyl vinyl cétone]$_0$=2.10^{-2} M.

Les tests de photolyse directe de MACR et MVK ont été réalisés à 25°C, avec la concentration à 5.10^{-3} M pour les deux réactifs (figure 20) et 2.10^{-2} M pour MVK (figure 21). Les variations de concentration des deux réactifs ne sont pas significatives au bout de 29,5h et 22,7h de photolyse directe. Cela montre que ces deux réactifs ne se photolysent pas en phase aqueuse dans nos conditions expérimentales.

II.1.2 Tests de conservation de la MACR et du MVK avec H_2O_2 et de l'acide nitrique

Les tests de conservation de la MACR et du MVK ont été effectués afin de vérifier si ces

deux réactifs réagissent avec H_2O_2 et acide nitrique en absence de la lumière.

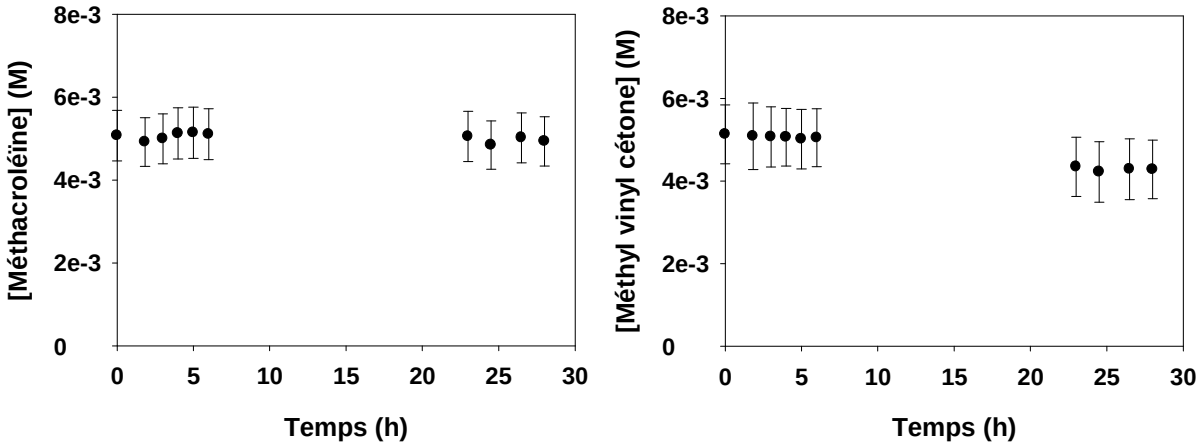


Figure 22 : Conservation de la méthacroléïne et méthyl vinyl cétone avec H_2O_2 à pH=3 avec HNO_3 à l'abri de la lumière pendant 29,5h, $[méthacroléïne]_0$=$[méthyl\ vinyl\ cétone]_0$=$5.10^{-3}$ M, $[H_2O_2]_0$=0,4 M, $[HNO_3]$=1.10^{-3} M.

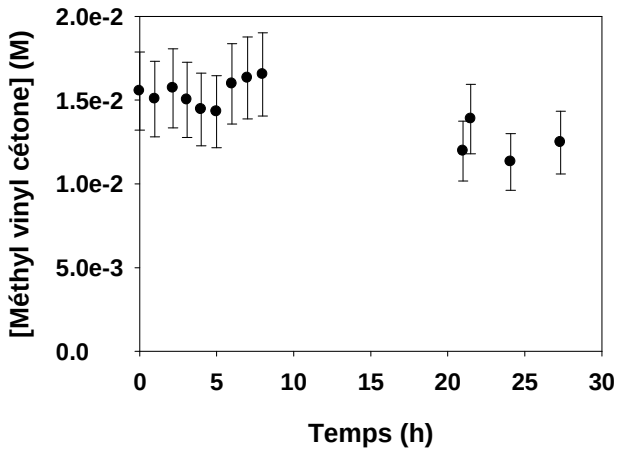


Figure 23 : Conservation du méthyl vinyl cétone avec H_2O_2 à pH=3 en abris de la lumière pendant 27,7h, $[méthyl\ vinyl\ cétone]_0$=$2.10^{-2}$ M, $[H_2O_2]_0$=1 M, $[HNO_3]$=1.10^{-3} M.

Les tests de conservation de la MACR et MVK ont été réalisés à 25°C, avec la concentration à 5.10^{-3} M pour les deux réactifs (figure 22) et 2.10^{-2} M pour MVK (figure 23). Nous n'avons pas observé une diminution significative de la concentration de MACR et de MVK au bout de 29,5h et 27,7h de conservation. Cela nous a permis de négliger la réaction de la MACR et de MVK avec H_2O_2 et en présence et en absence de l'acide nitrique pendant les expériences de photooxydation.

Les tests préliminaires présentés au-dessus montrent que la MACR et le MVK ne se photolysent pas avec la lumière et ne réagissent pas avec H_2O_2 en présence et en absence de l'acide nitrique dans nos conditions expérimentales. La dégradation de la MACR et de MVK en phase aqueuse est donc seulement due à l'oxydation par les radicaux OH. Les suivis de leurs dégradations vis-à-vis des radicaux OH sont montrés plus loin dans les figures 24 et 28.

II.2 Devenir de la MACR en phase aqueuse pendant la photooxydation :

Le devenir de la MACR en phase aqueuse lors de la photooxydation a été étudié à pH libre et à pH=3, afin d'étudier le devenir de la MACR vis-à-vis des radicaux OH dans ces deux conditions expérimentales et les effets de pH.

Les études de la photooxydation de la MACR se décomposent en deux parties : 1) l'étude de cinétique ; et 2) l'étude des produits d'oxydation et le mécanisme réactionnel correspondant. Les études de cinétique ont été effectuées au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA, Paris), par Scarfogliero (2007).

Les études des produits de réaction lors de la photooxydation en phase aqueuse vis-à-vis des radicaux OH ont été réalisées par mes soins dans notre équipe (LCP-IRA) à 25°C. Nous avons observé 7 produits primaires pendant la photooxydation à 25°C à pH libre : le méthylglyoxal, le formaldéhyde, l'hydroxyacétone, l'acide acétique, le 2,3-dihydroxy-2-méthylpropanal, le 2-hydroxy-2-méthylmalonaldehyde et l'acide peroxyméthacrylique. L'acide méthacrylique est à la fois produit primaire et secondaire. Nous avons aussi observé la formation de l'acide pyruvique, oxalique, glyoxylique et de 2,3-dihydroxyméthacrylique comme produits secondaires ou tertiaires. Le bilan de carbone a été estimé entre 25 et 57%. À partir de ces résultats, nous avons élaboré un mécanisme réactionnel présenté dans la figure 27 (et figure 5 dans l'article 1). Ces résultats à pH libre obtenus seront par la suite évalués ensemble avec les résultats obtenus à pH=3, afin d'étudier l'effet de pH sur le devenir de la MACR en phase aqueuse.

II.2.1 Étude de la photooxydation de la MACR en phase aqueuse à pH libre

Article 1, "In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 1: Aqueous phase photooxidation"

Atmos. Chem. Phys., 9, 5093–5105, 2009
www.atmos-chem-phys.net/9/5093/2009/
© Author(s) 2009. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics

In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 1: Aqueous phase photooxidation

Yao Liu[1], **I. El Haddad**[1], **M. Scarfogliero**[2], **L. Nieto-Gligorovski**[1], **B. Temime-Roussel**[1], **E. Quivet**[1], **N. Marchand**[1], **B. Picquet-Varrault**[2], **and A. Monod**[1]

[1]Universités d'Aix-Marseille I, II et III – CNRS, UMR 6264, Laboratoire Chimie Provence, Equipe: IRA, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseilles Cedex 3, France
[2]Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (UMR 7583), Université Paris, France

Received: 22 January 2009 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 10 March 2009
Revised: 30 June 2009 – Accepted: 1 July 2009 – Published: 28 July 2009

Abstract. The photooxidation of methacrolein was studied in the aqueous phase under simulated cloud droplet conditions. The obtained rate constant of OH-oxidation of methacrolein at 6°C in unbuffered solutions was $5.8(\pm0.9)\times10^9\,M^{-1}\,s^{-1}$. The measured rate coefficient is consistent with OH-addition on the C=C bond. This was confirmed by the mechanism established on the study of the reaction products (at 25°C in unbuffered solutions) where methylglyoxal, formaldehyde, hydroxyacetone and acetic acid/acetate were the main reaction products. An upper limit for the total carbon yield was estimated to range from 53 to 85%, indicating that some reaction products remain unidentified. A possible source of this mismatch is the formation of higher molecular weight compounds as primary reaction products which are presented in El Haddad et al. (2009) and Michaud et al. (2009).

1 Introduction

Clouds are present in a large part of the lower atmosphere (60% of the earth's surface, in the first 4–6 km in altitude). Lelieveld and Crutzen (1991) have shown that clouds exert a major influence, particularly by affecting gas phase concentrations of important tropospheric species such as O_3, NO_x and HO_x. Aqueous cloud droplets provide an efficient medium for liquid phase reactions of water soluble species formed by the photooxidation of reactive organics in the gas phase (Monod et al., 2005). These compounds readily partition into the droplets, and oxidize further in the aqueous phase to form less volatile organics. Several experimental and modelling studies have demonstrated that aldehydes such as glyoxal, methylglyoxal and glycolaldehyde can form low volatility products such as glyoxylic and oxalic acids as well as larger molecular weight compounds and oligomers by aqueous phase reactions (Warneck, 2003; Altieri et al., 2006, 2008; Carlton et al., 2007). Unlike gas-phase chemistry, the aqueous medium enables formation of new structures (e.g. gem diols) whose functional groups are susceptible to be oxidized during reactions with OH radical and other oxidants, while the initial C-C bond structures is preserved (Carlton et al., 2007). Differences between aqueous- and gas-phase chemistry suggest that oligomer formation from aldehydes is more favourable in the aqueous phase than in the gas phase.

Isoprene is the most abundant volatile organic compound with a global emission of 500–750 Tg/yr (Guenther et al., 2006). One of its principal first-generation gas phase oxidation carbonyl products is methacrolein, with a molar yield of 20–28% (Zimmermann and Poppe, 1995; Lee et al., 2005). Besides this natural source, methacrolein is also directly emitted by anthropogenic sources (Biesenthal and Shepson, 1997). Methacrolein is largely emitted in the atmosphere, with a global emission rate higher than 100 Tg/y. The atmospheric lifetime of methacrolein towards OH-oxidation is 6–10 h in the gas phase (Gierczak et al., 1997), thus enabling it to encounter a cloud. Iraci et al. (1999) have estimated that only 0.02% of methacrolein enters the aqueous phase under conditions of gas-aqueous equilibrium based on the Henry's law constant ($5\,M\,atm^{-1}$ at 298 K). However, ambient measurements have shown that methacrolein

Correspondence to: Y. Liu
(yao.liu@etu.univ-provence.fr)

Table 1. Experimental conditions and initial concentrations of reactants (1-pOH=1-propanol).

Exp. type	Exp. number	$[H_2O_2]_0$ (M)	$[MACR]_0$ (M)	$[1\text{-pOH}]_0$ (M)	T (°C)	Duration	pH
kinetics	1, 2	8.0×10^{-3}	5.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	6	11–19 h	free
Reaction products A	a, b, c	6.0×10^{-2}	4.0×10^{-4}	–	25		
Reaction products B	d, e, f, g	0.40	5.0×10^{-3}				
	h, i		2.0×10^{-3}				

water concentrations exceed its Henry's law predicted concentrations by two orders of magnitude (van Pinxteren et al., 2005). Thus, in addition to its transfer from the gas phase, methacrolein may also appear into the aqueous phase by other sources.

Aqueous-phase kinetics of methacrolein towards ozone (Pedersen and Sehested, 2001; Zhu and Chen, 2005; Chen et al., 2008), NO_3 (Umschlag et al., 1997, 1999), and OH radicals at 293 K (Buxton et al., 2000) have been investigated. However, no mechanistic study of OH-oxidation of methacrolein in the aqueous phase has been made to date.

The aim of this study is to elucidate the atmospheric fate of methacrolein towards OH radicals within the aqueous phase. We present a laboratory study of the kinetic and reaction products formed during the OH-initiated oxidation of methacrolein under simulated atmospheric water droplet conditions.

2 Experimental section

OH-oxidation of methacrolein was studied in an aqueous phase photoreactor described in detail in Monod et al. (2000, 2005). Briefly, it is a 450 mL Pyrex thermostated reactor, equipped with an irradiation source (Xenon arc lamp (300 W; Oriel), or MSI (575 W, Phillips)), which has an irradiance spectrum comparable to the one of the sun at the earth's ground level. OH radicals were produced by H_2O_2 photolysis. A Pyrex filter was employed to remove the UV irradiation below 300 nm, thus avoiding direct photolysis of methacrolein which was controlled through an experiment of direct photolysis of 4.10^{-3} M of methacrolein (with no H_2O_2) during 29 h. It was also verified that the reaction of 4.10^{-3} M of methacrolein towards 0.4 M of H_2O_2 in the dark during 24 h did not degrade significantly methacrolein.

2.1 Kinetic experiments

The kinetic rate constant of OH-oxidation of methacrolein was determined at 6°C using the relative kinetic method. This method is based on the measure of the decay rate of OH-induced oxidation of the reactant methacrolein (MACR) relatively to a reference compound (R) for which OH-oxidation rate constant is well known.

$$\text{MACR} + \text{OH} \xrightarrow{k_{\text{MACR}}} \text{products}$$

$$\text{R} + \text{OH} \xrightarrow{k_{\text{R}}} \text{products}$$

where k_{MACR} and k_{R} are the rate constants of OH-oxidation of methacrolein and R, respectively. Therefore, the kinetic equation can be written as follows:

$$\ln\left(\frac{[\text{MACR}]_0}{[\text{MACR}]_t}\right) = \frac{k_{\text{MACR}}}{k_{\text{R}}} \times \ln\left(\frac{[\text{R}]_0}{[\text{R}]_t}\right) \quad (1)$$

whith $[\text{MACR}]_0$, $[\text{MACR}]_t$, $[\text{R}]_0$, $[\text{R}]_t$, the concentrations of the reactant and the reference compound at times 0 and t, respectively. Plotting $\ln\left(\frac{[\text{MACR}]_0}{[\text{MACR}]_t}\right)$ versus $\ln\left(\frac{[R]_0}{[R]_t}\right)$ yields a linear curve with slope equal to $k_{\text{MACR}}/k_{\text{R}}$ and an intercept equal to zero. In this study, 1-propanol was chosen as the reference compound, with k_{R}=2.7(±0.7)×10^9 $\text{M}^{-1}\,\text{s}^{-1}$ at 6°C (Monod et al., 2005). Two kinetic experiments were performed (Table 1).

2.2 Reaction products experiments

In order to investigate the reactions products, nine experiments were performed: three type A, and six type B – Table 1. During the course of the reaction, at periodic intervals, an aliquot of 4 mL was sampled from the photoreactor prior to chemical analysis.

2.3 Analytical determinations

Aqueous phase carbonyl compounds were derivatized with 2,4-DNPH at room temperature for at least 6 h, then analysed by HPLC-UV at 360 nm. The HPLC-UV (Kontron) device was equipped with a 20 μL injection loop, and reversed phase C_{18} pre-column and column (Uptisphere C_{18}, 10×4 mm, 5 μm ODB, and Alltima C_{18}, 250×4.6 mm, 5 μm, Alltech, Interchim, respectively) thermostated at 32°C. A binary eluent (H_2O:CH_3CN) was used at 1 mL min^{-1}, with H_2O:CH_3CN=60%:40% for 25 min, evolved to 0%:100% from 25 min to 45 min, then evolved

Table 2. Calibration of each compound with each analytical technique. The detection limits represent 3 times the background signal.

Compound	Analytical Technique	Statistical error ($\pm 2\sigma$) %	Experiment	Detection limit (M)
1-propanol	GC-FID	10	1,2	1×10^{-6}
Methacrolein	HPLC-UV	8.6	1,2,a,b,c,d,f	1.4×10^{-7}
	GC-FID	10	1,2,g	1.0×10^{-5}
	ESI-MS	34.0	a,b,c,d,e,g	7.1×10^{-6}
	On-line ESI-MS	22	h,i	2.5×10^{-5}
Formaldehyde	HPLC-UV	4.7	a,b,c,d,f	5.0×10^{-8}
Methylglyoxal	HPLC-UV	9.0	a,b,c,d,f	5.0×10^{-8}
Hydroxyacetone	GC-FID	15	g	6.0×10^{-6}
	ESI-MS	22.7	a,b,c,d,e,g	2.7×10^{-6}
	On-line ESI-MS	19	h,i	2.0×10^{-5}
Acetate/Acetic	ESI-MS	28.6	a,b,c,d,e,g	3.3×10^{-6}
acid	On-line ESI-MS	13	h,i	2.0×10^{-5}
Pyruvate	ESI-MS	25.6	a,b,c,d,e,g	1.1×10^{-6}
	On-line ESI-MS	18	h,i	3.0×10^{-7}
Oxalate	ESI-MS	23.5	a,b,c,d,e,g	2.2×10^{-6}
	On-line ESI-MS	32	h,i	1.0×10^{-6}
Glyoxylate	ESI-MS	25.0	a,b,c,d,e,g	1.4×10^{-6}
	On-line ESI-MS	16	*h,i*	1.0×10^{-6}
Methacrylate/	ESI-MS	26.1	a,b,c,d,e,g	5.8×10^{-7}
Methacrylic acid	On-line ESI-MS	20	h,i	1.0×10^{-6}

to 60%:40% from 45 min to 50 min, and then lasted isocratic for 10 min.

GC-FID (HP serie II 5890) was used to analyze oxygenated organic compounds (such as 1-propanol, methacrolein and hydroxyacetone). It was equipped with a semi-polar capillary column (HP INNOWAX 15 m×0.25 mm×0.50 μm) which allowed us to inject aqueous phase samples. An internal standard (10 μL of 1-butanol at 0.1 M) was added to each sample of 1000 μL prior to injection. The GC injector and detector were heated at 250°C. Helium gas was used as carrier gas at 1.2 mL min^{-1}, with a 1/5 split. The oven temperature program was 40°C for 4 min, 10°C min^{-1} up to 120°C, 120°C for 5 min, 40°C min^{-1} up to 240°C, and 240°C for 5 min.

Aqueous phase carboxylic acids and polyfunctional species were analyzed by ESI-MS and ESI-MS/MS. The instrument is a triple quadrupole mass spectrometer (Varian 1200L), equipped with an electrospray ionisation chamber (ESI). Samples and standard solutions were directly introduced into the ESI source at a flow rate of 25 μl min^{-1}. The full-scan mass spectrum of the sample solutions were recorded every hour during the experiment. In order to avoid sample storage, two experiments (h and i) were performed by directly coupling the aqueous phase photoreactor with the ESI-MS-MS (Table 2), according to Poulain et al. (2007). Additionally to prevent contamination, this technique, operated continuously during the reaction (about 20 h), allowed us to obtain much more precise time profiles for reactants and oxidation products (see results).

For experiments a, b, c, d, e, g, h and i, ESI-MS and ESI-MS/MS analysis were performed in both positive and negative modes with capillary voltage of +40 V and −40 V, respectively, over the mass range of 30–1000 amu. Nitrogen served as the drying gas at a pressure of 15 PSI in both positive and negative modes. The nebulizing gases, air and nitrogen (at 60 PSI) in the negative and the positive mode respectively, were held at 350°C. During MS/MS experiments, argon was used as the collision gas and was delivered at a pressure of 2 mTorr. MS/MS collision energy was between 5 and 20 V depending on the compounds. This instrument was used to quantify the aqueous phase concentrations of polyfunctional molecules. Methacrylic, pyruvic, glyoxylic, and oxalic acids were analyzed in the ESI-MS negative mode, and methacrolein, hydroxyacetone and acetic acid were analyzed in the ESI-MS positive mode. Quantification of these compounds was conducted on the basis of mixed standard solutions, using the same instrumental conditions as the sample analysis described above. Statistical error limits and detection limits of the calibration for each compound (in the range covering the concentrations

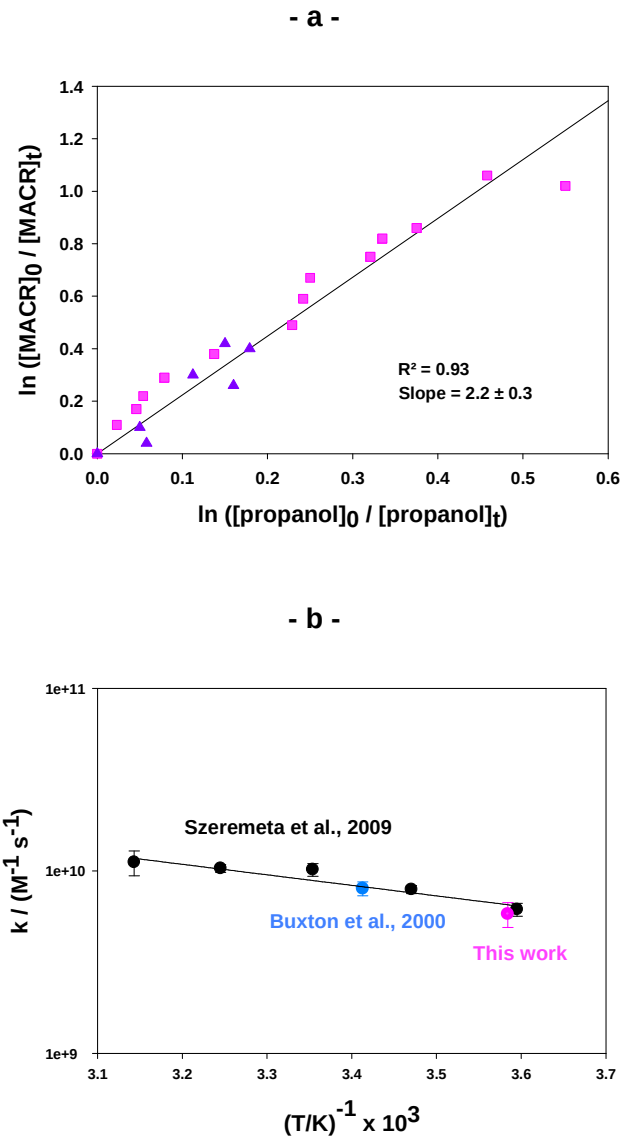


Fig. 1. (a) Kinetics of OH-oxidation of methacrolein in the aqueous phase relative to 1-propanol at 6°C in unbuffured solutions. Experiments 1 and 2 (squares and triangles) are reported here. The uncertainty of the slope was calculated using the method developed by Brauers and Finlayson-Pitts (1997), taking into account both the standard deviation on the linear fit and the analytical uncertainties of methacrolein and 1-propanol. Indicated errors are $2\times\sigma$. **(b)** Rate constants of OH-oxidation of methacrolein as a function of temperature: comparison between the values obtained by Szeremeta et al. (2009) at pH=7 (black), Buxton et al. (2000) at pH=4 (blue) and this work at "free pH" (pink).

encountered in the experiments) are summarized in Table 2. Additionally, some suspected polyfunctional oxidation products were quantified using standards whose chemical structures are similar: 2,3-dihydroxy-2-methylpropanal (DHMP) and 2-hydroxy-2-methylmalonaldehyde (HMM) were quantified using standards of methacrolein and hydroxyacetone whereas peroxymethacrylic acid (PMA) was quantified using standards of methacrylic acid.

3 Results

3.1 Kinetics of OH-oxidation of methacrolein in the aqueous phase

A very good agreement between experiments 1 and 2 was obtained (Fig. 1a). Taking into account the k_R value, we obtained: $k_{MACR,6°C}=5.8(\pm0.9)\times10^9\,M^{-1}\,s^{-1}$. The uncertainty was taken as twice the standard deviation on the linear regression, calculated taking into account errors on both abscissa and ordinate scales using the program developped by Brauers and Finlayson-Pitts (1997). This rate constant, obtained at "free pH", shows a very good agreement with the previous determinations by Buxton et al. (2000) (at pH=4) and Szeremeta et al. (2009) (at pH=7) (Fig. 1b). The values obtained show that the rate of OH-oxidation of methacrolein is high, near the diffusion limit. Compared to the rate constants of C_2-C_5 saturated aldehydes (which range from 2 to $4\times10^9\,M^{-1}\,s^{-1}$, Monod et al., 2005), the obtained k_{MACR} is significantly higher, thus suggesting that OH-oxidation mainly proceeds by addition on the C=C bond. Moreover, the value of k_{MACR} is in good agreement with those reported for other unsaturated aldehydes, namely: crotonaldehyde and acrolein, with $k_{crotonaldehyde,20°C}=5.8\times10^9\,M^{-1}\,s^{-1}$ and $k_{acrolein,20°C}=7.0\times10^9\,M^{-1}\,s^{-1}$ (Lilie and Henglein, 1970). This further supports the notion that, for unsaturated aldehydes, the mechanism of OH-oxidation should mainly proceed via a fast addition on the C=C bond. This is in good agreement with Buxton et al. (2000) who observed the formation of OH-adducts during the OH-oxidation of methacrolein in the aqueous phase. Furthermore, the Arrhenius parameters, obtained from the data compiled in Fig. 1b were used to calculate the free Gibbs energy ($\Delta G^{\neq}$) of OH-oxidation of methacrolein. The obtained value ($\Delta G^{\neq}=16.0\pm3.5\,kJ\,mol^{-1}$) is slightly lower than those determined by previous studies for saturated compounds (Monod et al., 2005; Gligorovski and Herrmann, 2004; Ervens et al., 2003). This result may provide further evidence for a faster OH-attack mechanism than the H-abstraction one.

3.2 Reaction products of OH-oxidation of methacrolein in the aqueous phase

The formation of eight reaction products was observed, including methylglyoxal, formaldehyde, hydroxyacetone, acetic, methacrylic, oxalic, glyoxylic, and pyruvic acids (Fig. 2). Figure 2 shows that an excellent agreement was obtained between experiments performed in the same conditions: this is illustrated for methacrolein and several oxidation products by the excellent agreement between experiments h (grey) and i (white), and between experiments a

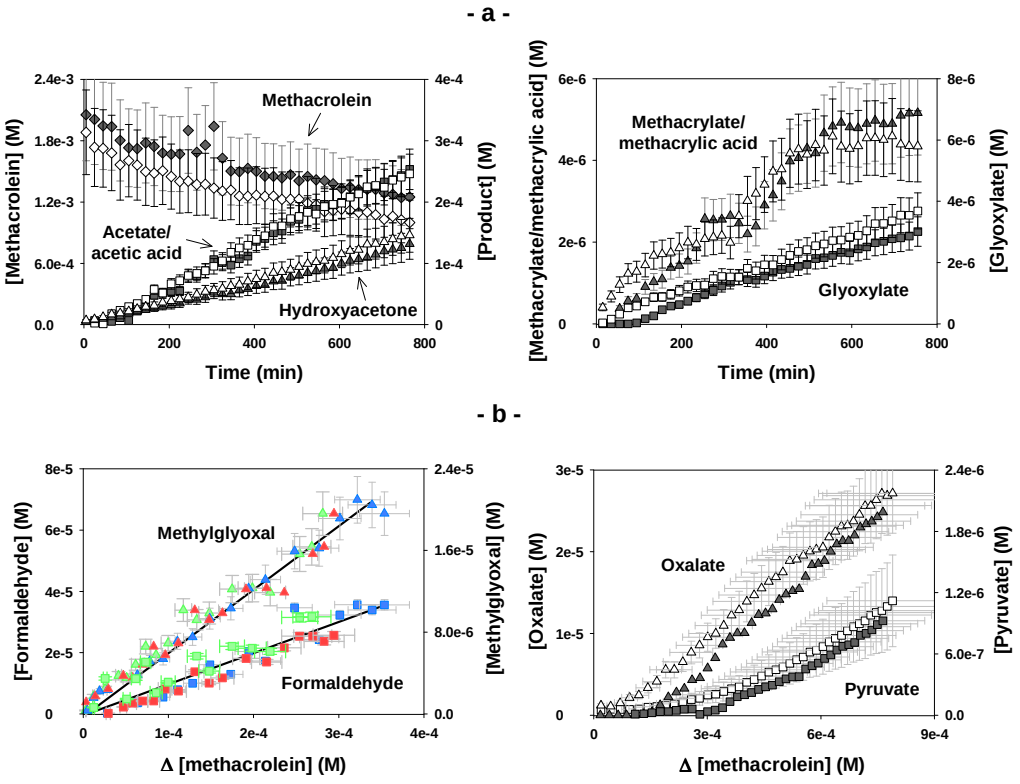


Fig. 2. Concentrations of methacrolein and its reaction products during OH-oxidation of methacrolein at 25°C in unbuffured solution (experiments a=blue, b=red and c=green, h=grey and i=white). **(a)** Time profiles; **(b)** Reaction products' yields: Δ [methacrolein] is the consumed concentration of methacrolein.

(blue), b (red) and c (green). The pH of the unbuffered solution, which started at 5.6, decreased down to 4.5 due to the formation of the organic acids, thus indicating the aging of the solution. Due to their low pK_a (<4.2), the observed acids were in their ionic form, except for methacrylic/methacrylate and acetic/acetate (pK_a=4.7 for both) for which both neutral and ionic forms were present. Among the major reaction products, hydroxyacetone, acetic acid/acetate, methylglyoxal and formaldehyde (Fig. 2b) were primary reaction products (i.e. first generation reaction products, formed directly without other intermediate molecular reaction products). Methacrylic acid/methacrylate was both a primary and a secondary reaction product. The time profile of the latter shows that it also reacts rapidly during the course of the reaction (Fig. 2a), certainly due to the fast reaction of OH by addition on the C=C bond. Glyoxylate, oxalate and pyruvate (Fig. 2a and b) were secondary products (i.e. second generation reaction products, formed via the reaction of primary reaction products). The very small quantity of pyruvate observed can be due to its fast reactivity towards direct photolysis in addition to OH-oxidation (Guzmán et al., 2006; Altieri et al., 2006; Carlton et al., 2007). Finally, using the ESI-MS/MS identification technique, the formation of four polyfunctional compounds was observed, namely peroxymethacrylic acid (PMA), 2-hydroxy-2-methylmalonaldehyde (HMM), 2,3-dihydroxy-2-methylpropanal (DHMP), and 2,3-dihydroxymethacrylic acid (DHMA). Their identifications are explained hereafter.

– 2-hydroxy-2-methylmalonaldehyde (HMM: 102 g/mol) was detected in the positive mode at $m/z\,103^+$ amu. As we have verified with commercial hydroxypropanedial which has the same chemical structure (except for a methyl group), after ionisation, the fragmentation of HMM can occur either on the carbonyl function, or on the alcohol one, thus explaining the major daughter ions observed in the MS/MS spectrum (Fig. 3a).

– Peroxymethacrylic acid (PMA: 102 g/mol) was detected in the negative mode at $m/z\,101^-$ amu. This peak was intense, and its intensity as a function of consumed MACR clearly showed a primary behaviour (Fig. 3c). The MS/MS fragmentation of this peak produced one neutral loss of 44, thus denoting the presence of an acid function. After ionisation, the fragmentation of this peak gave exactly the same spectrum as the one obtained with a standard of synthesized PMA (Fig. 3b).

– 2,3-dihydroxy-2-methylpropanal (DHMP: 104 g/mol) was detected in the negative mode at $m/z\,103^-$ amu. As we have verified with commercial glyceraldehyde

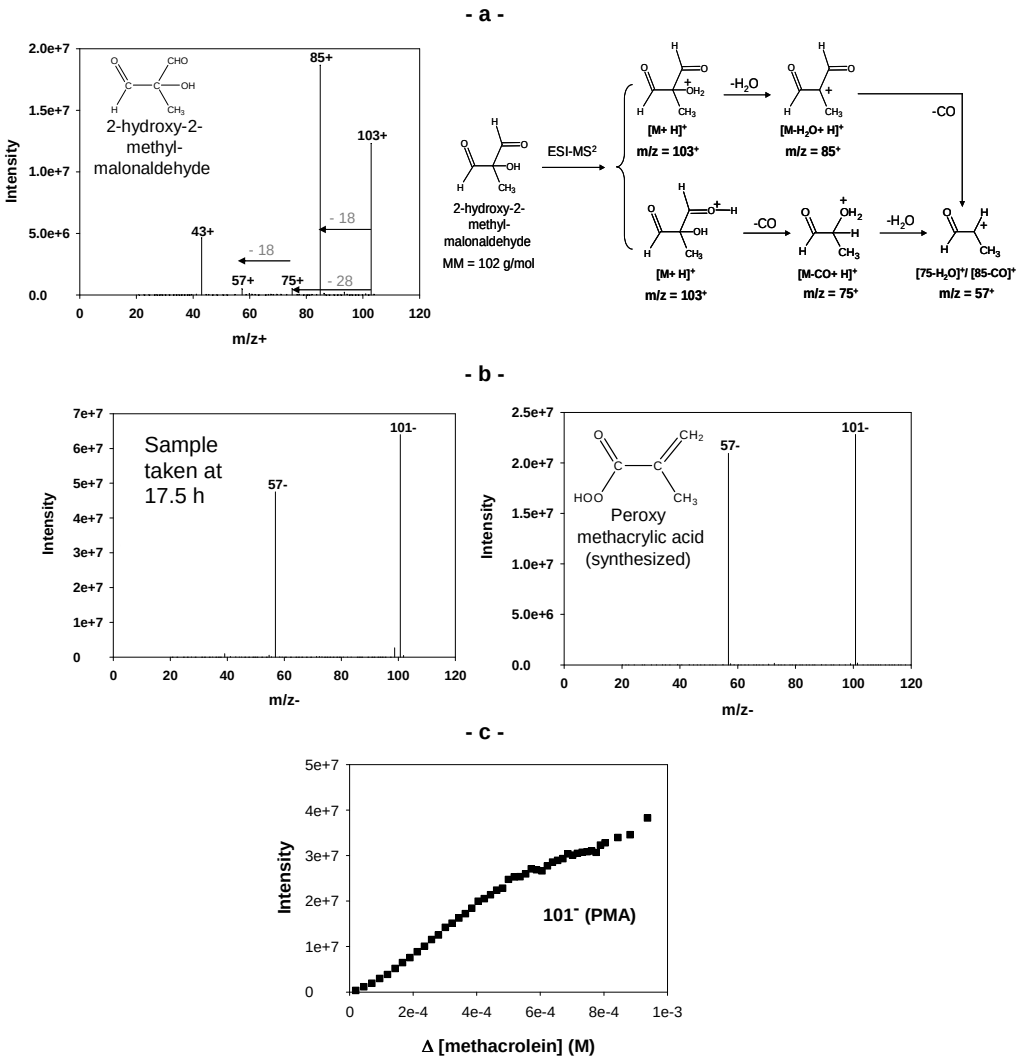


Fig. 3. Identification of 2-hydroxy-methylmalonaldehyde (HMM) and peroxymethacrylic acid (PMA) during the course of the reaction. **(a)** HMM was identified by ESI-MS/MS fragmentation mechanism (collision energy=8 eV on a sample taken after 16 h of reaction). **(b)** PMA was identified by comparison of the ESI-MS/MS fragments of a sample (taken after 17.5 h of reaction) to those of the synthesized molecule (with a 8 eV collision Energy for both); **(c)** intensity of peak 101^- (PMA) (obtained by on-line ESI-MS) as a function of consumed methacrolein during 14h of reaction. The synthesis of PMA consisted of mixing 250 μl of pure methacrylic acid with 250 μl of H_2O_2 (50%) and 125 μl of pure acetic acid for 10 days.

which has the same chemical structure (except for a methyl group), after ionisation, the fragmentation of DHMP can occur either on the carbonyl function, or on the alcohol one, thus explaining the major daughter ions observed in the MS/MS spectrum (Fig. 4a). The OH-oxidation of DHMP leads to the formation of 2,3-dihydroxymethacrylic acid (DHMA)

– 2,3-dihydroxymethacrylic acid (DHMA: 120 g/mol) was detected in the negative mode at *m/z* 119^- amu. After ionisation, the fragmentation of this peak gave exactly the same spectrum as the one obtained with a standard of synthesized DHMA (Fig. 4b), using the protocol of Claeys et al. (2004b). The intensities of peaks 103^- (DHMP) and 119^- (DHMA) as a function of consumed MACR clearly shows that they correspond respectively to a primary and a secondary reaction product (Fig. 4c), in good agreement with the proposed mechanism (Fig. 5). It can be noted that DHMA was previously identified in ambient aerosols (Claeys et al., 2004a; Ion et al., 2005) and as a major reaction product of the oxidation by H_2O_2 of methacrylic acid in aqueous solution acidified with formic acid (Claeys et al.,2004b).

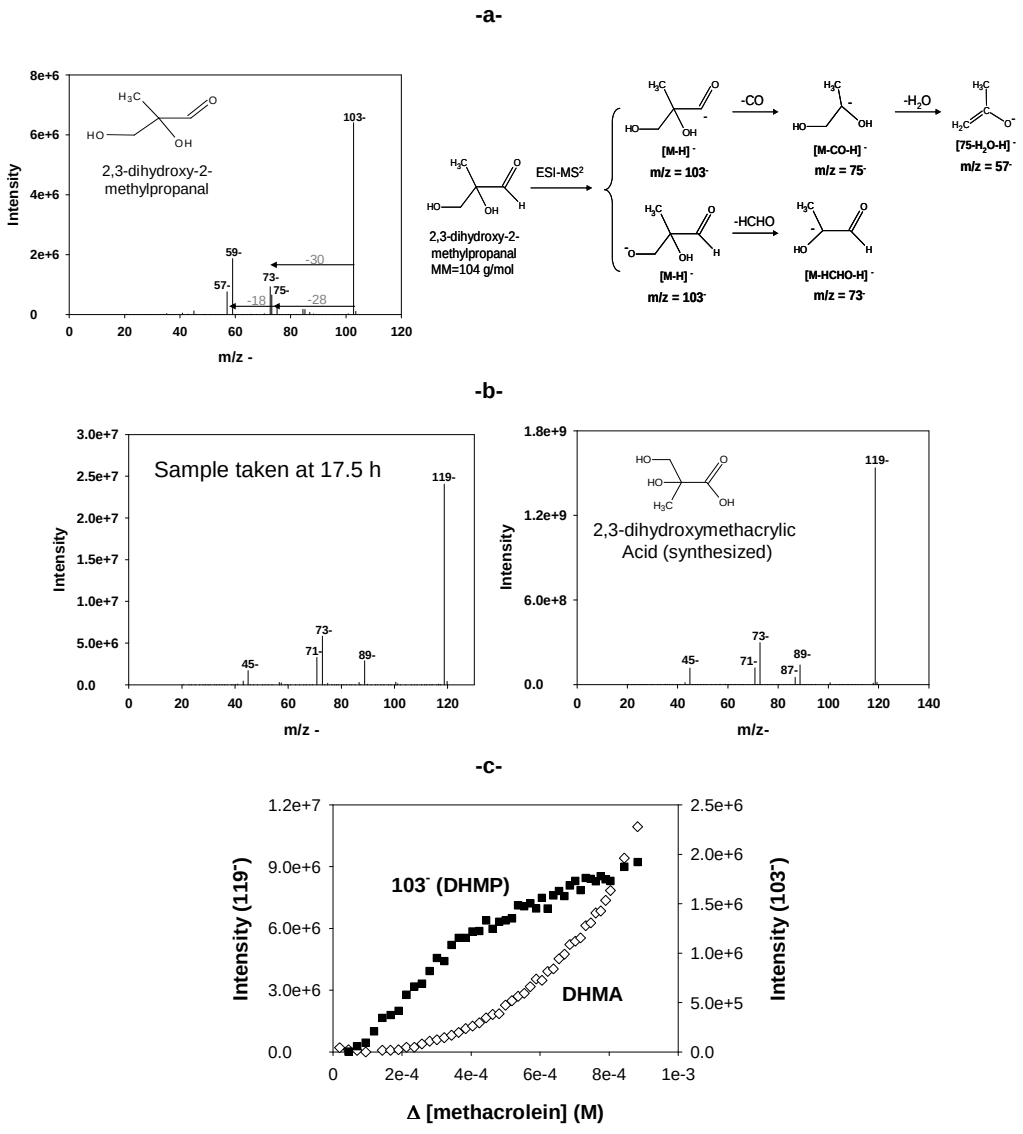


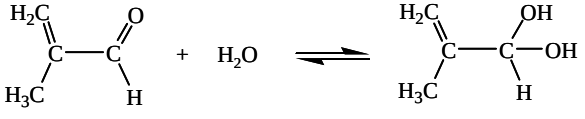
Fig. 4. Identifications of 2,3-dihydroxy-2-methylpropanal (DHMP) and 2,3-dihydroxymethacrylic acid (DHMA). **(a)** DHMP was identified as the most probable product (in the absence of standards) by ESI-MS/MS (with a 8 eV collision Energy on a sample taken after 17.5 h of reaction); **(b)** DHMA was identified by comparison of the ESI-MS/MS fragments of a sample (taken after 17.5 h of reaction) to those of the synthesized molecule (with a 10 eV collision Energy for both); **(c)** DHMP (103^-) and DHMA (119^-) intensities as a function of consumed methacrolein during 14h of reaction (obtained by on-line ESI-MS).

We have verified that the peaks (at *m/z* 101^-, 103^+, 103^- and 119^-) corresponding to the four above mentioned molecules were not present in a standard mixture containing the quantified reaction products, even at high concentrations (i.e. methacrolein (3×10^{-3} M), hydroxyacetone, methylglyoxal, formaldehyde, acetic and formic acid (6×10^{-4} M), methacrylic acid, pyruvic acid, glyoxylic acid and oxalic acid (3×10^{-5} M). This shows that the observed formation of PMA, HMM, DHMP and DHMA was not an analytical artefact occurring during the electrospray ionisation, (i.e. adducts formed in the ionisation chamber by the combination of smaller molecules).

4 Discussion

4.1 Mechanism of OH-oxidation of methacrolein in the aqueous phase

As with most short chain aldehydes, methacrolein is able to hydrate in the aqueous phase (Melichercik and Treindl, 1981) (Reaction R1).



(R1)

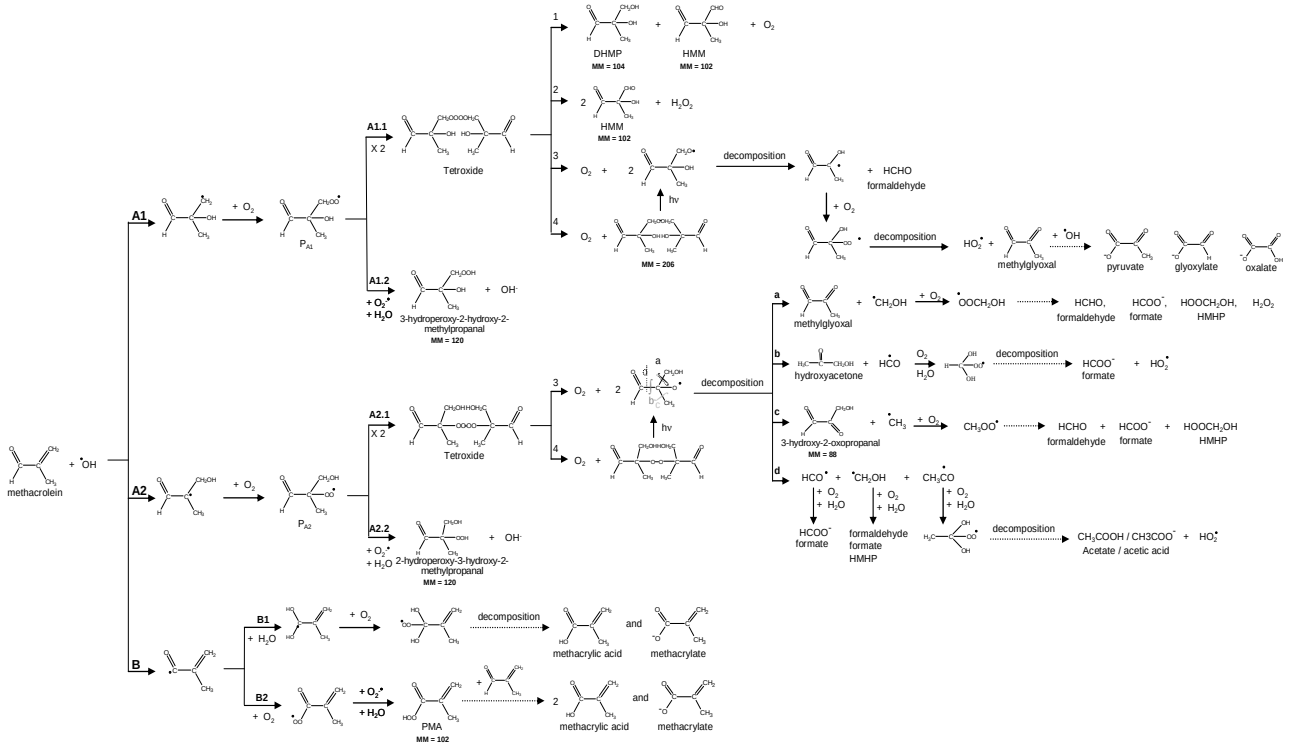


Fig. 5. Chemical mechanism of the three main pathways for the OH-initiated oxidation of methacrolein in the aqueous phase. DHMP=2,3-dihydroxy-2-methylpropanal; HMM=2-hydroxy-2-methylmalonaldehyde; PMA=peroxymethacrylic acid; MM=Molecular mass.

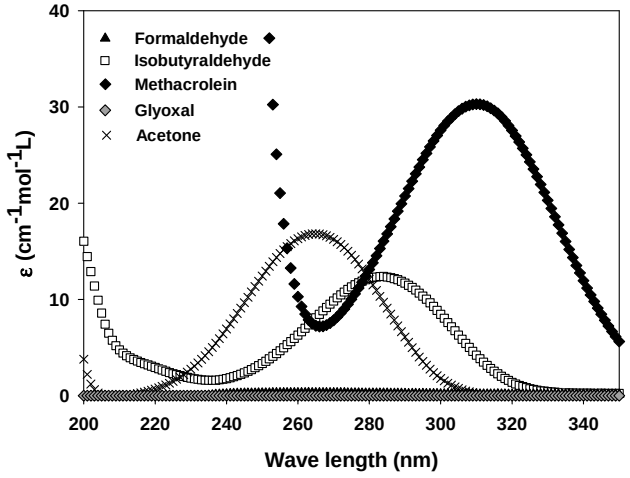


Fig. 6. Molar extinction coefficients in the UV-visible for carbonyl compounds compared to that of methacrolein in the aqueous phase.

However, its hydration equilibrium constant has not been experimentally determined to date (to our knowledge). In the aqueous phase, carbonyl groups absorb UV light in the region 200–350 nm. Carbonyl compounds that are known to be totally hydrated in the aqueous phase, such as formaldehyde and glyoxal, do not absorb in this region (Fig. 6). Methacrolein shows a strong absorption with a maximum at 311 nm, comparable to that of acetone, which hydration constant is as low as 0.0014 (Guthrie et al., 2000). Compared to isobutyraldehyde (K_{hyd}=0.5–0.6 (Bell et al., 1966; Guthrie et al., 2000), the absorbance of methacrolein is more intense. This may be due to a mesomeric effect between the C=C and C=O bonds in methacrolein, which prevents hydration. Finally, based on the method developed by Hilal et al. (2005) the SPARC on-line calculator (SPARC on-line v4.2) evaluates the hydration constant of methacrolein to 0.046. For all these reasons, we assumed that methacrolein is mainly in its carbonyl form in the aqueous phase.

As mentioned earlier, OH-oxidation of methacrolein can proceed via addition on the C=C bond (pathway A) (Fig. 5). We also consider here the H-abstraction of the carbonyl function (pathway B). The external addition of OH (A2) is more likely than the internal addition (A1), because i) it leads to a tertiary radical, which is more stable than the primary radical formed in pathway A1, and ii) the internal addition of OH (A1) generates more steric hindrance than the external one (A2) (Buxton et al., 2000). The H-abstraction on the methyl group is not presented here because no reaction product associated with it was detected: this pathway is certainly of minor importance compared to the three others (Buxton et al., 2000; Herrmann, 2003; Monod and Doussin, 2008). Hereafter are presented and discussed the three possible pathways presented in Fig. 5.

4.1.1 Pathway A: OH-addition on the C=C bond

Pathway A1: internal addition

The internal addition of OH leads to the formation of an alkyl radical, which rapidly adds to dissolved oxygen to form a peroxy radical (P_{A1}) which can react following two different pathways:

Pathway A1.1: radical P_{A1} reacts with itself to form an unstable tetroxide which rapidly decomposes to form different reaction products through pathways A1.11, 12, 13, and 14 (von Sonntag and Schuchmann, 1997). DHMP and HMM were observed as primary reaction products in good agreement with pathways A1.11 and 12. The peroxide formed in pathway A1.14 contains a weak O-O bond which is sensitive to UV-Visible radiation. This compound was not detected: it is thus likely that, under our experimental conditions, its photolysis undergoes a homolytic break of the O-O bond leading to the alkoxy radical formed via pathway A1.13. This alkoxy radical can further decompose to form formaldehyde and methyglyoxal as primary reaction products in good agreement with our observations (Fig. 2). The obtained molar yields for DHMP+HMM were 10.1±5.2% with standards of methacrolein, and 4.1±2.0% with standards of hydroxyacetone. We can thus deduce a branching ratio for pathways A1.11+A1.12 ranging from 3 to 11%.

Pathway A1.2: radical P_{A1} can also react with O_2^- to form the corresponding hydroperoxide (Docherty et al., 2005). However, the latter was not detected in our experiments.

Pathway A2: external addition

The external addition of OH leads to the formation of an alkyl radical, which rapidly adds to dissolved oxygen to form another peroxy radical (P_{A2}).

Pathway A2.1: radical P_{A2} reacts with itself to form an unstable tetroxide. Due to the absence of H in α position, this tetroxide can decompose through only two different pathways (A2.13 and 14). The peroxide formed through pathway A2.14 was not detected in our experiments, it is thus likely that it was photolyzed under our experimental conditions, leading to the alkoxy radical formed through pathway A2.13. This alkoxy radical undergoes β-decomposition via pathways A2.13a, b, and d (von Sonntag and Schuchmann, 1997) to form formaldehyde, hydroxymethylhydroperoxide (HMHP), formate (Monod et al., 2000, 2007) and methyglyoxal as primary reaction products (channel A2.13a); hydroxyacetone and formate (Mc Elroy and Waygood, 1991) as primary reaction products (channel A2.13b) and acetic acid/acetate, formaldehyde, formate and HMHP (channel A2.13d). Although this last pathway requires a number of simultaneous bond breaks, a special attention was paid to it, because it was the only one that could explain the formation of acetic acid/acetate observed in our experiments. Radical $CH_3C{=}O$ hydrates in the aqueous phase (K_{hyd}=2.10^4 s^{-1}) faster than O_2 addition (Schuchmann and von Sonntag, 1988), leading to a diol radical, which undergoes O_2 addition, and eliminates HO_2 to form acetic acid/acetate. Pathway A2.13c was considered to be a minor process because 3-hydroxy-2-oxopropanal has not been detected in our experiments.

All the reaction products obtained through pathways A2.13a, b, and d are in good agreement with our experiments, except formate and HMHP which were not measured.

Pathway A2.2: radical P_{A2} can also react with O_2^- to form the corresponding hydroperoxide. However, the latter was not detected in our experiments.

4.1.2 Pathway B: OH-attack by hydrogen abstraction on the carbonyl function

This pathway leads to the formation of a α-carbonyl radical which may hydrate through pathway B1, leading to methacrylic acid as primary reaction product. However, the time profile of methacrylic acid/methacrylate (Fig. 2) shows a singular behaviour which can represent both a primary and a secondary reaction product (explained in Sect. 3.2). It is probable that the hydration of the α-carbonyl radical is slow because of the mesomeric effect between the C=C and the C=O bonds which stabilises the radical, thus enabling the addition of O_2, through pathway B2. This reaction leads to the formation of a peroxycarbonyl radical. Schuchmann and von Sonntag (1988) found that an analogous radical formed from non hydrated acetaldehyde was found to react towards O_2^-, to form peroxyacetic acid. Extrapolating these findings to our compound, it is probable that pathway B2 leads to the formation of peroxymethacrylic acid (PMA) as a primary reaction product (Fig. 3c), in good agreement with our observations. Furthermore, Schuchmann and von Sonntag (1988) have shown that peroxyacetic acid slowly reacts with non hydrated acetaldehyde to yield acetic acid, under experimental conditions similar to ours. It is thus probable that PMA slowly reacts with methacrolein to form methacrylic acid. This explains the observed formation of methacrylic acid as a secondary reaction product.

PMA represents only pathway B2. This compound was quantified using standards of methacrylic acid whose structure is very similar. The resulting branching ratio for pathway B2 is 4.1±2.6%. Therefore, taking into account the yield of methacrylic acid, we deduced a branching ratio for pathway B (=B1+B2) of 4.8±3.0%. This low branching ratio confirms that H-abstraction by OH on the carbonyl function of methacrolein is of minor importance compared to the OH addition on the C=C bond.

The mechanism shown in Fig. 5 explains the formation of methylglyoxal, formaldehyde, hydroxyacetone, acetic acid/acetate, DHMP, HMM and PMA as primary reaction products, and methacrylic acid/methacrylate as a primary and a secondary reaction product, as observed in our experiments (Table 3). Most of these reaction products are

Table 3. Molar yields and total carbon yield during the OH-oxidation of methacrolein in the aqueous phase for all the experiments (described in Table 1).

	Molar yields (%)[a]		Total carbon yield (%)		
Reaction products	Exp. A a, b, c	Exp. B d, e, f, g, h, i	Exp. A a, b, c	Exp. B d, e, f, g, h, i	Exp. B[b] d, e, f, g, h, i
Methylglyoxal	6.0±1.2	9.1±1.7	21.4±9.5	30.3±9.8	25–57
Formaldehyde	10.2±1.0	12.2±1.7			
Hydroxyacetone	9.8±5.5	15.0±6.2			
Acetic acid/acetate	8.7±5.4	17.0±6.0			
Methacrylic acid/methacrylate	2.6±1.6 (and secondary)	0.7±0.4 (and secondary)			
HMM + DHMP	not measured	3–11 %[c]			
PMA	not measured	4.1±2.6 %[c]			
Pyruvate Oxalate Glyoxylate DHMA	Secondary products				

[a] Uncertainties take into account the analytical uncertainties of both the reaction products and the consumed methacrolein. The values reported for Exp A are the means of experiments a, b and c. The values reported for Exp B are the means of experiments d, e, f, g, h and i.
[b] Total carbon yield taking into account the estimated formation yields for HMM, DHMP and PMA.
[c] Estimated formation yields based on standards of other compounds, with similar chemical structure (see text).

highly reactive towards OH radicals, and can be oxidized under our experimental conditions to form secondary products. For example, the aqueous phase OH-oxidation of one of the major products, methylglyoxal, is relatively fast ($k_{OH25°C}$=5.3(±0.4)×10^8 M^{-1} s^{-1} Monod et al., 2005), and leads to the formation of pyruvate, glyoxylate and oxalate (Altieri et al., 2008). This can explain the formation of these three reaction products observed as secondary products in our experiments (Fig. 2 and Table 3).

The comparison between the branching ratios observed in the aqueous phase and those known for the gas phase oxidation of methacrolein via OH gives some interesting information on the mechanism of the first step OH-attack. The branching ratio of the hydrogen abstraction pathway (B) is only 4.8±3.0% in the aqueous phase while it is between 45 and 50% in the gas phase (Pimentel and Arbilla, 1999; Orlando et al., 1999; Chuong and Stevens, 2004). This difference can be explained by the findings of Mellouki et al. (2003) and Smith and Ravishankara (2002) who proposed that, in the gas phase, OH radicals form strong hydrogen bonds with the carbonyl groups. Compared to the direct hydrogen abstraction pathway, these hydrogen bonds lower the activation energy of the reaction, and increase its kinetics. In the aqueous phase, hydrogen bonds between water and oxygenated groups may inhibit the formation of the hydrogen-bonded complexes between OH radicals and oxygenated organic compounds (Monod et al., 2005). Therefore, pathway B is doped in the gas phase compared to the aqueous phase. As a consequence, the reaction products are very different in the two phases.

4.2 Carbon balance

The molar yield of the primary reaction products was determined by plotting their concentration versus the concentration of consumed methacrolein at the same reaction time (Fig. 2). The slope of the linear regression gives the molar yield of each product. For each primary reaction product (i), the carbon yield was determined by Eq. (2).

$$\text{carbon yield}\ (i) = \frac{n_C(i)}{4} \times m_y(i) \quad (2)$$

Where: $n_C(i)$ is the number carbon atoms of product i, and $m_y(i)$ is the molar yield of product i. Finally the total carbon yield was calculated from the sum of the carbon yields of each quantified primary reaction product. The molar yields obtained for all the experiments are summarized in Table 3, together with the total carbon yields. The comparison between experiment type A and B shows a good agreement, thus indicating that initial concentrations do not significantly influence the yields. However, taking into account the estimated formation yields of HMM+DHMP and DMA, the total carbon yield ranges between 25 and 57%, thus indicating that a large part of the reaction products is missing.

Formate and HMHP were not measured in our experiments, and their detection limits (with ESI/MS) are too high to establish an experimental upper limit. Therefore using the mechanism (Fig. 5), we have evaluated an upper limit for their yields:

– Formate is formed through pathways A2.13a, b, c and d. Assuming that pathways A2.2 and A1 are of minor importance compared to A2.1, one can estimate an upper limit for the molar yield of formate of 95% (taking into account a yield for pathway B of 4.8%).

– HMHP is formed through pathways A2.13a and c and d, after the evolution of CH_2OH radicals, which were shown to form HMHP and formate with a ratio of $\frac{[HMHP]}{[Formic/Formate]}=\frac{1.5}{9}$ (Monod et al., 2007). Thus, one can estimate an upper limit for the molar yield of HMHP of 95%×1.5/9=16 %.

The estimated upper limit for the molar yields of formate and HMHP added to the experimental carbon yields reported in Table 3 result in an upper limit for the total carbon yield ranging from 53 to 85%. This shows that a part of the reaction products remain still unidentified. The formation of higher molecular weight compounds as primary reaction products have been observed, and are presented in El Haddad et al. (2009). These non quantified molecules and oligomers may explain the lack of carbon. These molecules can also explain the formation of Secondary Organic Aerosol (SOA) which was experimentally observed (El Haddad et al., 2009). These findings indicate that multiphase photooxidation of methacrolein may be an important precursor of SOA in the atmosphere.

5 Conclusions

The photooxidation of methacrolein was studied in the aqueous phase under simulated cloud droplet conditions. The obtained rate constant of OH-oxidation of methacrolein at 6°C in unbuffered solutions was $5.8(\pm0.9)\times10^9\,M^{-1}\,s^{-1}$. The measured rate coefficient is consistent with OH-addition on the C=C bond. The reaction products obtained at 25°C in unbuffered solutions were methylglyoxal, formaldehyde, hydroxyacetone, acetic acid/acetate, 2,3-dihydroxy-2-methylpropanal, 2-hydroxy-2-methylmalonaldehyde and peroxymethacrylic acid as primary reaction products. Methacrylic acid/methacrylate was observed as both primary and secondary reaction product. Pyruvate, oxalate, glyoxylate and 2,3-dihydroxymethacrylic acid were detected as secondary reaction products. A chemical mechanism was proposed for the OH-oxidation of methacrolein and the calculation of the branching ratios confirmed that the OH-addition on the C=C bond is of major importance (higher than 95%) compared to the other pathways. An upper limit for the total carbon yield was estimated to range from 53 to 85%, indicating that some reaction products remain unidentified. A possible source of this mismatch is the formation of higher molecular weight compounds as primary reaction products which are presented in El Haddad et al. (2009).

Acknowledgements. This study was funded by the French PN-LEFE-CHAT (Programme National-Les Enveloppes Fluides et l'Environnement-Chimie Atmosphérique), by the Provence-Alpes-Côte-d'Azur Region, and by the French ERICHE network.

Edited by: V. F. McNeill

References

Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Klein, G. C., and Marshall, A. G.: Oligomers formed through in-cloud méthylglyoxal reactions : Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry, Atmos. Environ, 42, 1476–1490, 2008.

Altieri, K. E., Carlton, A. G., Lim, H. J., Turpin, B. J., and Seitzinger, S. P.: Evidence for Oligomer Formation in Clouds: Reactions of Isoprene Oxidation Products, Environ. Sci. Technol., 40, 4956–4960, 2006.

Bell, R. P.: The reversible hydration of carbonyl compounds, in: Advances in physical organic chemistry, edited by: Gold, V., Academic press London and New York, 1–27, 1966.

Biesenthal, T. A. and Shepson, P. B.: Observations of anthropogenic inputs of the isoprene oxidation products methyl vinyl ketone and methacrolein to the atmosphere, Geophys. Res. Lett. 24, 1375–1378, 1997.

Brauers, T. and Finlayson-Pitts, B. J.: Analysis of relative rate measurements, Int. J. Chem. Kinet., 29, 665–672, 1997.

Buxton, G. V., Salmon, G. A., and Williams, J. E.: The reactivity of biogenic monoterpenes towards OH and SO_4^- radicals in Deoxygenated acidic solution, J. Atmos. Chem., 36, 111–134, 2000.

Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Seitzinger, S., Reff, A., Lim, H. J., and Ervens, B.: Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: results of aqueous photooxidation experiments, Atmos. Environ., 41, 7588–7602, 2007.

Chen, Z. M., Wang, H. L., Zhu, L. H., Wang, C. X., Jie, C. Y., and Hua, W.: Aqueous-phase ozonolysis of methacrolein and methyl vinyl ketone: a potentially important source of atmospheric aqueous oxidants, Atmos. Chem. Phys., 8, 2255–2265, 2008, http://www.atmos-chem-phys.net/8/2255/2008/.

Chuong, B. and Stevens, P. S.: Measurements of the kinetics of the OH-Initiated oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein Inc., Int. J. Chem. Kinet., 36, 12–25, 2004.

Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M., Artaxo, P., and Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, Science, 303, 1173–1176, 2004a.

Claeys, M., Wang, W., Ion, A. C., Kourtchev, I., Gelencsér, A., and Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide, Atmos. Environ., 38, 4093–4098, 2004b.

Docherty, K. S., Wu, W., Lim, Y. B., and Ziemann, P. J.: Contributions of Organic Peroxides to Secondary Aerosol Formed from Reactions of Monoterpenes with O_3, Environ. Sci. Technol, 39, 4049–4059, 2005.

El Haddad, I., Liu, Yao, Nieto-Gligorovski, L., Michaud, V., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Sellegri, K., and Monod, A.: In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 2: Formation of secondary organic aerosol, At-

mos. Chem. Phys., 9, 5107–5117, 2009, http://www.atmos-chem-phys.net/9/5107/2009/.

Ervens, B., Gligorovski, S., and Herrmann, H.: Temperaturedependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions, Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 1811–1824, 2003.

Gierczak, T., Burkholder, J. B., Talukdar, R. K., Mellouki, A., Barone, S. B., and Ravishankara, A. R.: Atmospheric fate of methyl vinyl ketone and methacrolein, J. Photoch. Photobio. A, 110, 1–10, 1997.

Gligorovski, S. and Herrmann, H.: Kinetics of reactions of OH with organic carbonyl compounds in aqueous solution, Phys. Chem. Chem. Phys., 6, 4118–4126, 2004.

Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., and Geron, C.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), Atmos. Chem. Phys., 6, 3181–3210, 2006, http://www.atmos-chem-phys.net/6/3181/2006/.

Guthrie, J. P.: Hydration of Carbonyl Compounds, an Analysis in Terms of Multidimensional Marcus Theory, J. Am. Chem. Soc., 122, 5529–5538, 2000.

Guzmán, M. I., Colussi, A. I., and Hoffmann, M. R.: Photoinduced oligomerization of aqueous pyruvic acid, J. Phys. Chem. A, 110, 3619–3626, 2006.

Herrmann, H.: Kinetics of aqueous phase reactions relevant for atmospheric chemistry, Chem. Rev., 103, 4691–4716, 2003.

Hilal, S. H., Bornander, L. L., Carreira, L. A., and Karickhoff, S. W.: Hydration equilibrium constants of aldehydes, ketones and quinazolines, QSAR Comb. Sci., 24, 631–638, 2005.

Ion, A. C., Vermeylen, R., Kourtchev, I., Cafmeyer, J., Chi, X., Gelencsér, A., Maenhaut, W., and Claeys, M.: Polar organic compounds in rural $PM_{2.5}$ aerosols from K-puszta, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations, Atmos. Chem. Phys., 5, 1805–1814, 2005, http://www.atmos-chem-phys.net/5/1805/2005/.

Iraci, L. T., Baker, B. M., Tyndall, G. S., and Orlando, J. J.: Measurements of the Henry's Law coefficients of 2-methyl-3-buten-2-ol, methacrolein, and methylvinyl ketone, J. Atmos. Chem., 33, 321–330, 1999.

Lee, W., Baasandorj, M., Stevens, P. S., and Hites, R. A.: Monitoring OH-Initiated Oxidation Kinetics of Isoprene and Its Products Using Online Mass Spectrometry, Environ. Sci. Technol., 39, 1030–1036, 2005.

Lelieveld, J. and Crutzen, P. J.: The role of clouds in tropospheric photochemistry, J. Atmos. Chem., 12, 229–267, 1991.

Lilie, J. and Henglein, A.: Pulse radiolytic study of unsaturated carbonyl compound oxidation in aqueous solution. Hydrated enols as intermediates, Ber. Bunsen-Ges., 74, 388–393, 1970.

Mc Elroy, W. J. and Waygood, S. J.: Oxidation of formaldehyde by the hydroxyl radical in aqueous solution, J. Chem. Soc. Faraday T., 87, 1513–1521, 1991.

Melichercik, M. and Treindl, L.: Kinetics and mechanism of the oxidation of acrolein, crotonaldehyde, and methacrolein with cerium(IV) sulphate, Chem. Zvesti, 35, 153–63, 1981.

Mellouki, A., Le Bras, G., and Sidebottom, H.: Kinetics and mechanisms of the oxidation of oxygenated organic compounds in the gas phase, Chem. Rev., 103, 5077–5096, 2003.

Michaud, V., El Haddad, I., Liu, Yao, Sellegri, K., Laj, P., Villani, P., Picard, D., Marchand, N., and Monod, A.: In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 3: Hygroscopic and volatility properties of the formed secondary organic aerosol, Atmos. Chem. Phys., 9, 5119–5130, 2009, http://www.atmos-chem-phys.net/9/5119/2009/.

Monod, A., Chebbi, A., Durand-Jolibois, R., and Carlier, P.: Oxidation of methanol by hydroxyl radicals in aqueous solution under simulated cloud droplet conditions, Atmos. Environ., 34, 5283–5294, 2000.

Monod, A., Poulain, L., Grubert, S., Voisin, D., and Wortham, H.: Kinetics of OH-initiated oxydation of oxigenated organic compounds in the aqueous phase: new rate constants, structure-activity relationships and atmospheric implications, Atmos. Environ., 39, 7667–7688, 2005.

Monod, A., Chevallier, E., Durand-Jolibois, R., Doussin, J. F., Picquet-Varrault, B., and Carlier, P.: Photooxidation of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide in the aqueous phase under simulated cloud droplet conditions, Atmos. Environ., 41, 2412–2426, 2007.

Monod, A. and Doussin, J. F.: Structure-activity relationship for the estimation of OH-oxidation rate constant of aliphatic organic compounds in the aqueous phase: alkanes, alcohols, organic acids and bases, Atmos. Environ., 42, 7611–7622, 2008.

Orlando, J. J., Tyndall, G. S., and Paulson, S. E.: Mechanism of the OH-initiated oxidation of methacrole, Geophys. Res. Lett., 26(14), 2191–2194, 1999.

Pedersen, T. and Sehested, K.: Rate constants and activation energies for ozonolysis of isoprene methacrolein and methyl-vinyl-ketone in aqueous solution: significance to the in-cloud ozonation of isoprene, Int. J. Chem. Kinet., 33, 182–190, 2001.

Pimentel, A. S. and Arbilla, G.: Kinetic Analysis of the Gas-Phase Reactions of Methacrolein with the OH Radical in the Presence of NO_x, J. Braz. Chem. Soc., 10(6), 483–491, 1999.

Poulain, L., Monod, A., and Wortham, H.: Development of a new on-line mass spectrometer to study the reactivity of soluble organic compounds in the aqueous phase under tropospheric conditions: Application to OH-oxidation of N-methylpyrrolidone, J. Photoch. Photobio. A, 187, 10–23, 2007.

Schuchmann, M. N. and von Sonntag, C.: The rapid hydratation of the Acetyl Radical - A pulse radiolysis study of Acetaldehyde in aqueous solution, J. Am. Chem. Soc., 110, 5698–5701, 1988.

Smith Ian, W. M. and Ravishankara, A. R.: Role of hydrogen-bonded intermediates in the bimolecular reactions of the hydroxyl radical, J. Phys. Chem. A, 106, 4798–4807, 2002.

SPARC on-line v4.2: online available at: http://ibmlc2.chem.uga.edu/sparc/, 2009.

Szeremeta, E., Barzaghi, P., Böge, O., Herrmann, H., Gmachowski, L., and Rudzinski, K. J.: Aqueous-phase reactions of isoprene oxidation products with hydroxyl radicals, in: Atmospheric composition Change – Causes and Consequences – Local to Global, edited by: Maione, M. and Fuzzi, S., Aracne editrice S.r.l., 2009.

Umschlag, T., Herrmann, H., and Zellner, R.: A kinetic study of aqueous phase nitrate (NO_3) radical reactions with aldehydes and their impact on atmospheric clouds and aerosols chemistry, PSI-Proceedings, 97-02, 47–49, 1997.

Umschlag, T., Herrmann, H., and Zellner, R.: A kinetic study of aqueous-phase reactions of the nitrate radical (NO_3) with aldehydes, Proceedings of EUROTRAC Symposium '98: Transport and Chemical Transformation in the Troposphere, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 694–698, 1999.

Van Pinxteren, D., Plewka, A., Hofmann, D., Mueller, K., Kramberger, H., Svrcina, B., Baechmann, K., Jaeschke, W., Mertes, S., Collett, J. L., and Herrmann, H.: Schmuecke hill cap cloud and valley stations aerosol characterisation during FEBUKO (II): Organic compounds, Atmos. Environ., 39, 4305–4320, 2005.

Von Sonntag, C. and Schuchmann, H. P.: Peroxyl radicals in aqueous solutions, Peroxyl Radicals The chemistry of free radicals, edited by: Wiley, J., New York, 173–234, 1997.

Warneck, P.: In-cloud chemstry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere, Atmos. Environ., 37, 2423–2427, 2003.

Zhu, L. and Chen, Z.: Ozonolysis of methacrolein and methyl vinyl ketone in aqueous solutions, Huanjing Kexue, 26, 83–86, 2005.

Zimmermann, J. and Poppe, D.: A supplement for the RADM2 chemical mechanism: the photooxidation of isoprene, Atmos. Environ., 30, 1255–1269, 1995.

II.2.2 Effets du pH sur le devenir de la MACR en phase aqueuse

Dans le but d'étudier l'effet du pH sur la photooxydation de la MACR, 4 expériences de la photooxydation de MACR ont été effectuées à 25°C à pH=3 en ajoutant de l'acide nitrique. Les concentrations initiales de la MACR et de H_2O_2 sont de 5.10^{-3} M et 0,4 M, respectivement, et sont identiques à celles utilisées pour les expériences effectuées à pH libre (article 1, tableau 1).

II.2.2.1 Dégradation de la MACR

Le suivi de la dégradation de la MACR en fonction du temps par analyse en GC-FID pour les conditions à pH libre et à pH=3 est présenté dans la figure 24. Pour chaque condition expérimentale, deux expériences sont présentées dans la figure. Les dégradations de la MACR à pH libre et à pH=3 n'ont pas une différence significative aux incertitudes près (figure 24). L'acidité n'a donc pas un effet significatif sur la dégradation de la MACR.

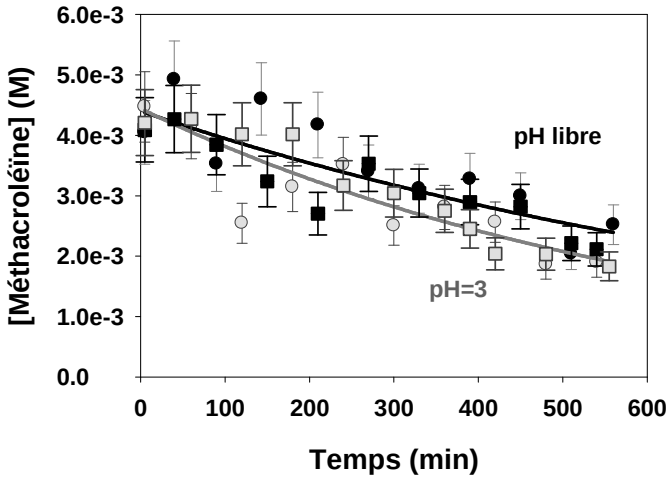
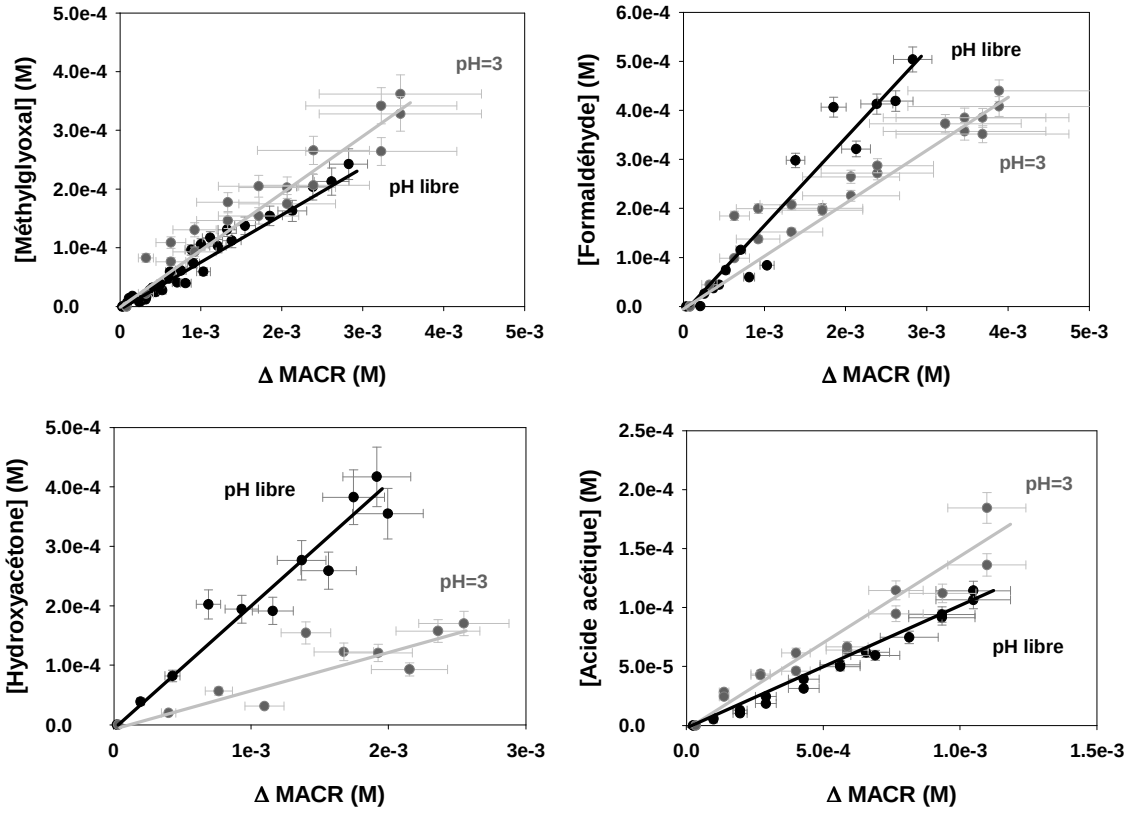


Figure 24 : Suivi de la dégradation de la méthacroléïne en fonction du temps à pH libre (noir) et à pH=3 (gris). $[MACR]_0=5.10^{-3}$ M, $[H_2O_2]_0=0,4$ M.

II.2.2.2 Produits de réaction

La photooxydation de la MACR à pH=3 induit la formation de méthylglyoxal, de formaldéhyde, de l'hydroxyacétone, de l'acide acétique et formique comme produits primaires (figure 25), qui ont aussi été observés pour les expériences à pH libre (figure 25 et figure 2 dans l'article 1,). L'acide méthacrylique semble être à la fois un produit primaire et secondaire à pH libre. Cependant, sa quantité formée (pendant 9h de photooxydation) est très faible à pH=3 et est en dessous de la limite de quantification ($1x10^{-6}$ M, analysé par chromatographie ionique). Nous avons aussi observé que les acides pyruvique et oxalique sont des produits secondaires dans les deux conditions de pH, mais ils sont formés plus lentement à pH=3. Le 2,3-dihydroxy-2-méthylpropanal, le 2-hydroxy-2-méthylmalonaldehyde, les acides peroxyméthacrylique et glyoxylique n'ont pas été détecté en raison de la très haute limite de détection en ESI-MS à pH=3 : en mode négatif, les ions nitrate seuls sont ionisés dans la chambre d'ionisation (ESI) au détriment des autres composés.



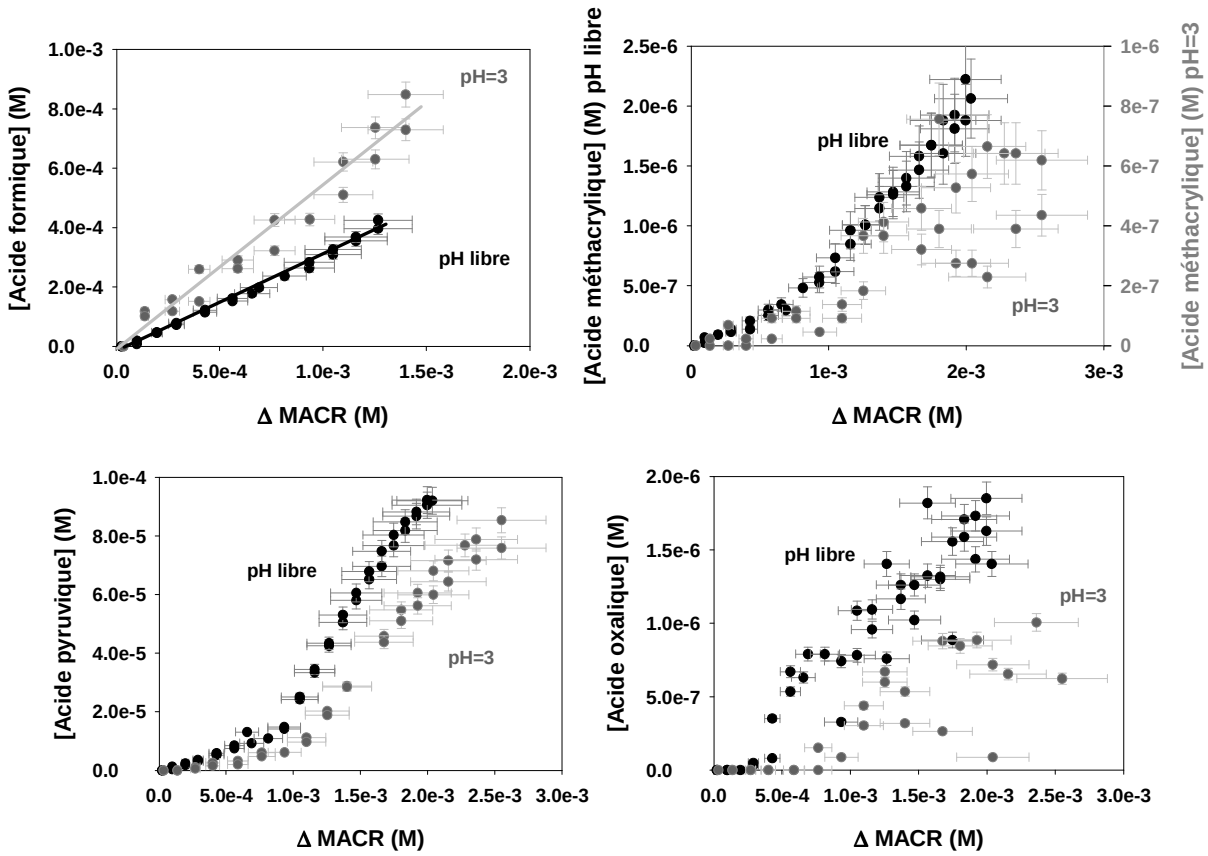


Figure 25 : Suivi de la formation des principaux produits d'oxydation lors de la photooxydation de la MACR en phase aqueuse à pH libre et à pH=3 (avec [HNO3]=10^{-3} M). $[MACR]_0=5.10^{-3}$ M, $[H_2O_2]_0$=0,4 M.

II.2.2.3 Rendements molaires et rendements de carbone

Avec les produits primaires qu'on a pu quantifier à pH libre et à pH=3, nous avons établi un bilan de carbone dans ces deux conditions expérimentales. Ce bilan de carbone a été établi en tenant compte de la quantité de produit primaire formée en fonction de la quantité de réactif consommée. Dans les premiers instants de la photooxydation avec les radicaux OH, la relation entre la quantité de produits primaire formée et la quantité de réactif consommée ($\Delta[réactif] = [réactif]_0 - [réactif]_t$) est linéaire. La pente représente donc le rendement molaire du produit considéré lors de la photooxydation. La figure 26 présente un exemple de rendement molaire de l'acide acétique lors de la photooxydation de la MACR en phase aqueuse à pH libre.

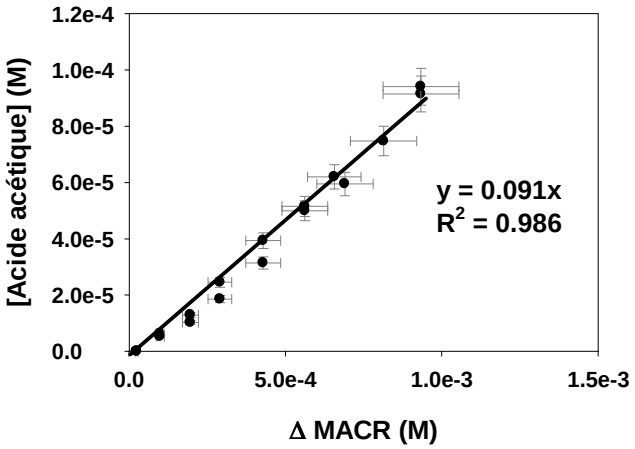


Figure 26 : Exemple du rendement molaire de l'acide acétique lors de la photooxydation de la MACR en phase aqueuse à pH libre. $[MACR]_0=5.10^{-3}$ M, $[H_2O_2]_0=0,4$ M.

Le rendement de carbone du composé (i) a été déterminé en multipliant la pente obtenue pour le produit primaire (i) par le rapport du nombre d'atome de carbone :

$$\text{Re}\,ndement\,de\,carbone_i = Pente_i \times \frac{nombre\,de\,carbone_i}{nombre\,de\,carbone_{réactif}}$$

Les rendements molaires des 6 principaux produits primaires et le rendement de carbone total sont présentés au tableau 11.

	Rendement molaire (%)	
Produits primaire	**pH libre**	**pH=3 (HNO_3)**
Méthylglyoxal	9,1±1,7	11±4,2
Formaldéhyde	12±1,7	11±3,7
Hydroxyacétone	15±4,8	7,7±2,5
Acide acétique	9,1±4,4	15±3,0
Acide formique	32±6,4	62±12
Acide méthacrylique	2,0±1,3	< 0,02%
Acide pyruvique	Produits secondaires	Produits secondaires
Acide oxalique		
Rendement de carbone total (%)	37±11	39±10

Tableau 11 : Rendement molaire et rendement de carbone total obtenus lors de la photooxydation de la MACR en phase aqueuse à pH libre et à pH=3. Les erreurs sont calculées à partir de 2 à 6 expériences identiques selon les composés.

Les rendements molaires pour les expériences à pH libre et à pH=3 montrent que l'acidité n'a pas un effet significatif sur la formation du méthylglyoxal, du formaldéhyde, et de l'acide acétique (tableau 11). Cependant, la quantité d'hydroxyacétone formée est deux fois plus élevée à pH libre qu'à pH=3. L'acide formique est le produit primaire majeur dans les deux conditions de pH, et il est 2 fois plus élevé à pH=3 qu'à pH libre. Ces différences observées pourraient être induites par l'effet de l'acidité sur le mécanisme chimique de leur formation qui va être présenté dans la section II.2.2.4 qui suit. Selon le mécanisme réactionnel (figure 27 et figure 5 dans l'article 1), l'oxydation de la MACR par OH peut se faire par l'addition externe ou interne sur la double liaison C=C, ou par l'arrachement d'hydrogène de la fonction aldéhyde. L'addition interne sur la double liaison (voie A1) induit la formation de 2,3-dihydroxy-2-methylpropanal (DHMP), de 2-hydroxy-2-methylmalonaldehyde (HMM), de formaldéhyde et de méthylglyoxal comme produits primaires. L'addition externe (voie A2) induit la formation de méthylglyoxal, de formaldéhyde, de l'hydroxyacétone, de hydroxyméthlhydroperoxyde (HMHP), de l'acide formique, et acétique comme produits primaires. L'arrachement d'hydrogène de la fonction aldéhyde (voie B) induit la formation de l'acide méthacrylique et de l'acide peroxyméthacrylique (PMA) comme produits primaires.
L'hydroxyacétone, l'acide formique et acétique ne sont formés que par la voie A2. L'ensemble de leur rendement de carbone est de 20% et 29%, ce qui représente 54% et 74% de rendement du carbone total pour les expériences effectuées à pH libre et à pH=3, respectivement. Ceci montre que la voie A2 est la voie majoritaire car elle permet d'expliquer plus de 50% des rendements de carbone aux deux conditions de pH. Ces résultats sont en accord avec le fait que le radical alkyl tertiaire formé par la voie A2 est plus stable que le radical alkyl primaire formé par la voie A1 (car l'électron du radical alkyl tertiaire se délocalise avec la double liaison C=O adjacent). La quantité de l'acide méthacrylique formée est très faible avec un rendement molaire inférieur à 0,02% pour les expériences à pH=3, et 2% à pH libre. Cependant, vue la faible quantité d'acide méthacrylique formé à pH=3, la différence entre les 2 pH pourrait être induite par l'effet de l'acidité, mais aussi par le problème de quantification en ESI-MS en présence de nitrates pour les expériences réalisées à pH=3. L'ensemble de ces produits primaires donne un rendement de carbone de 39% à pH=3, très similaire à celui à pH libre (37%). Ce déficit de carbone pourrait être expliqué par la formation de certains produits primaires à haute masse moléculaire pendant la réaction comme nous le verrons dans la section III.2 et III.3 de cette partie.

II.2.2.4 Effets de pH

Les effets de pH sur la photooxydation de la MACR en phase aqueuse ont été observés sur la formation de l'hydroxyacétone et les acides formique, pyruvique et oxalique.
L'hydroxyacétone est un produit primaire qui n'est formé que par la voie A2.1.3 (b). Sa quantité formée est deux fois plus élevée pour les expériences à pH libre qu'à pH=3. Cette différence pourrait indiquer que l'acidité ne favorise pas la voie A2.1, 3 (b).
L'acide formique est un produit primaire qui est formé par toutes les ramifications de la voie A2.1 selon le mécanisme réactionnel présenté dans la figure 27 (qui est un zoom de figure 5 dans l'article 1 sur la voie A2). Sa quantité formée est significativement plus élevée (2 fois) pour les expériences à pH=3 que les expériences à pH libre (tableau 11). Ceci pourrait indiquer que l'acidité a un effet sur le rapport de branchement qui favorise la voie A2 par rapport aux voies A1 et B. Cependant, la variation de la quantité d'acide acétique n'est pas significative aux incertitudes près. Aussi, la voie A2.1.3 (d) (qui est la seule voie aboutissant à la fois à l'acide acétique et à l'acide formique) n'est pas responsable de la formation supplémentaire de l'acide formique. La formation de l'hydroxyacétone est deux fois plus élevée à pH libre qu'à pH=3. Cette observation montre que la voie A2.1.3 (b) (qui est la seule voie aboutissant à la fois l'hydroxyacétone et à l'acide formique) n'est pas responsable de la formation supplémentaire d'acide formique à pH=3. L'excès de la quantité d'acide formique formée à pH=3 par rapport à pH libre ne semble donc pas être induit par les voies A2.1.3 (b) et (d). Ainsi l'excès de la quantité d'acide formique formé à pH=3 par rapport à pH libre ne peut être dû qu'aux voies A2.1.3 (a) et (c). Selon Monod et al., (2000), le pH peut induire des effets significatifs sur la formation de l'acide formique et de formaldéhyde via le radical $OOCH_2OH$ (formé par la voie A2.1.3 (a)). La formation de l'acide formique via le radical $OOCH_2OH$ est plus favorable en milieu acide qui devrait induire une diminution de la formation de formaldéhyde. Néanmoins, dans notre mécanisme, le formaldéhyde peut être formé par trois voies différentes : A1.1, A2.1.3 (a), (c) et (d), et son rendement molaire ne peut pas être attribué à chaque voie de formation. Ceci ne permet pas d'expliquer plus en détail l'excès de la quantité de l'acide formique formée à pH=3 par rapport à pH libre induite par la voie A2.1, 3, (a) ou (c), ou par l'ensemble de ces deux voies.

Les acides pyruvique et oxalique sont des produits secondaires qui peuvent être formés par la photooxydation du méthylglyoxal en phase aqueuse (figure 27). Nous avons observé que la formation de ces deux acides est plus lente à pH=3 par rapport à pH libre (figure 25). Cette

différence observée pourrait être expliquée par la réaction de polymérisation de méthylglyoxal en phase aqueuse. Selon Smith et March (2001), les aldéhydes à faible masse moléculaire peuvent polymériser entre eux pour former des polymères, catalysés par l'acide. La polymérisation du méthylglyoxal a été observée expérimentalement par Loeffler et al. (2006) sous conditions acides. Dans nos expériences, comme l'acide nitrique a été ajouté pour effectuer les expériences à pH=3, il apporte des H^+ qui pourraient favoriser la réaction de polymérisation du méthylglyoxal. Cette réaction de polymérisation pourrait être en compétition avec la photooxydation du méthylglyoxal qui pourrait ralentir la formation des acides pyruvique et oxalique à pH=3. On peut noter que la différence de la formation de l'acide oxalique entre pH libre et pH=3 a aussi été observée pendant la photooxydation de MVK en phase aqueuse, comme nous le verrons dans l'article 2.

.

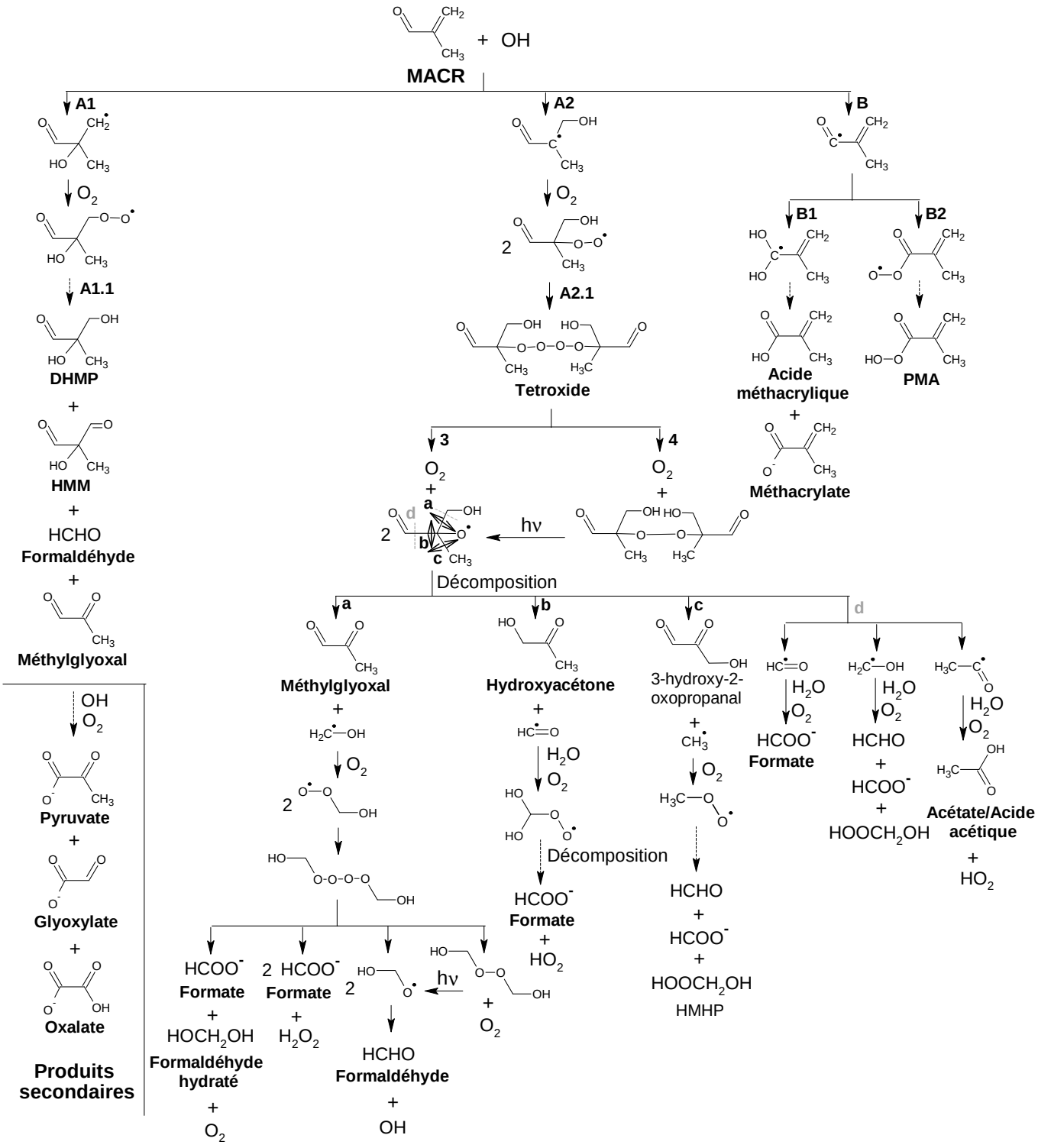


Figure 27 : Mécanisme réactionnel de la photooxydation de la MACR en phase aqueuse. Zoom de la figure 5 (article 1) sur la voie A2.

II.3 Devenir de la MVK en phase aqueuse pendant la photooxydation

II.3.1 Suivi de la dégradation de la MVK en phase aqueuse

Les études de devenir de la MVK vis-à-vis des radicaux OH en phase aqueuse ont d'abord été réalisées avec les conditions similaires à celles de la photooxydation de la MACR, soit : 3.10^{-3} M pour le MVK et 0,4 M pour H_2O_2. Cependant, la photooxydation de MVK montre une faible dégradation pendant les 10 premières heures (figure 28).

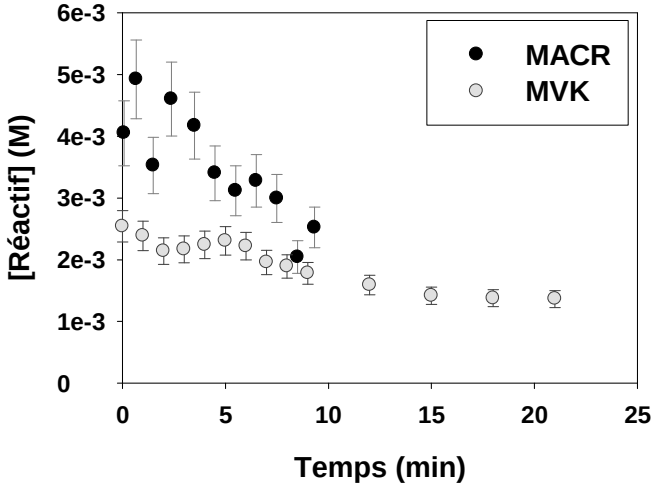


Figure 28 : Comparaison de la dégradation de MVK et MACR en fonction du temps à pH libre. $[MVK]_0=3.10^{-3}$ M, $[MACR]_0=5.10^{-3}$ M, $[H_2O_2]_0=0,4$ M.

Comparant la dégradation de MVK à 3.10^{-3} M avec la dégradation de MACR à 5.10^{-3} M, nous avons observé que 44% de la MACR se dégrade au bout de 9h de la photooxydation à pH libre. Cette réaction est 1,4 fois plus rapide que la photooxydation de MVK qui se dégrade de 30% au bout de 9h. Cette différence de vitesse de réaction observée est bien corrélée avec celle estimée à l'instant initial (tableau 9) : la vitesse de réaction de la MACR à 5.10^{-3} M a été estimée à $1,2.10^{-5}$ $M.s^{-1}$ à t_0, qui est 1,3 fois plus rapide que celle de la MVK estimée à $9,5.10^{-6}$ $M.s^{-1}$ à t_0.

Pour que les expériences soient plus rapides et que les produits de formation soient détectés au dessus de leur limite de quantification, nous avons choisi des concentrations initiales plus élevées pour la MVK et H_2O_2. La figure 29 représente le suivi de la dégradation de MVK en

fonction du temps à pH libre et à pH=3, avec des concentrations élevées en réactifs (MVK et H_2O_2).

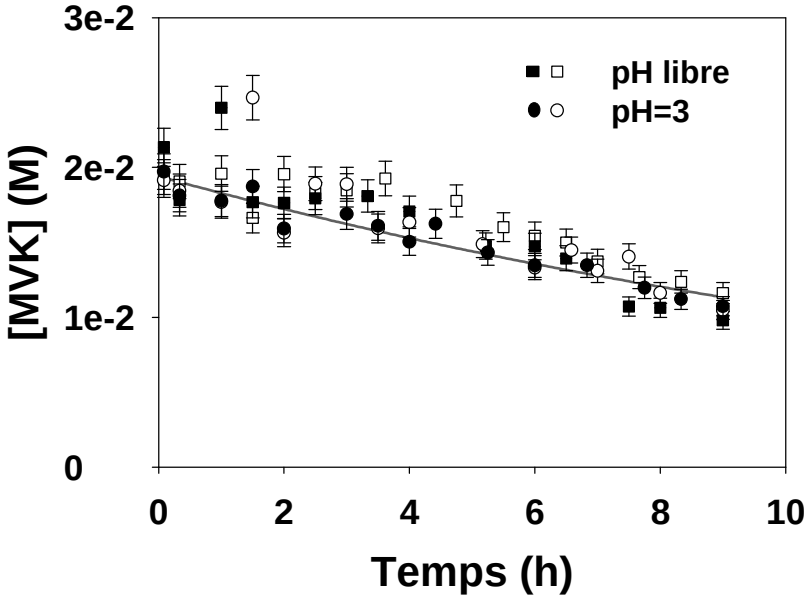


Figure 29 : Suivi de la dégradation de MVK en fonction du temps à pH libre (carrés blancs et noirs) et à pH=3 (ronds blancs et noirs). $[MVK]_0=2.10^{-2}$ M, $[H_2O_2]_0=1$ M.

Nous avons observé que 50% de MVK se dégrade au bout de 9h de la photooxydation dans les deux conditions de pH. Les expériences de la photooxydation de MVK ont donc été étudiées à deux pH différents avec des concentrations initiales élevées ($[MVK]=2.10^{-2}$ M, $[H_2O_2]=1$ M). Les résultats obtenus sur la photooxydation de MVK en phase aqueuse à 2 pH différents sont présentés dans l'article 2 qui suit (section II.3.2).

Les études de la photooxydation en phase aqueuse vis-à-vis des radicaux OH ont été réalisées par mes soins dans notre équipe à 25°C à pH libre et à pH=3 (par l'ajout de HNO_3). Nous avons observé la formation de glyoxal, des acides formique, acétique et acrylique comme produits primaires, et la formation de l'acide oxalique comme produit secondaire dans ces deux conditions de pH. À partir de ces résultats, nous avons élaboré un mécanisme réactionnel présenté dans les figures 2 et 3 dans l'article 2.

II.3.2 Étude du devenir de MVK en phase aqueuse et l'effet de pH sur la réactivité

Article 2, "Aqueous phase photooxidation of methyl vinyl ketone under simulated deliquescent aerosol conditions"

Liu Yao [1], Manoukian Audrey [1], Voisin Didier [2], Monod Anne [1]

[1] Laboratoire Chimie Provence (UMR 6264), Universités d'Aix-Marseille I, II et III-CNRS, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseilles Cedex 3, France.

[2] Université Joseph Fourier, Laboratoire de Glaciologie et Geophysique de l'Environnement, OSUG, 54 rue Molière, 38402 Saint Martin d'Hères, France.

Abstract

The OH-oxidation of methyl vinyl ketone was studied in the aqueous phase under simulated deliquescent aerosol conditions at pH=3 and "free" pH (i.e. between 4.2 and 3.1). The reaction products obtained at 25°C at both pH conditions were glyoxal, formic, acetic and acrylic acids as primary reaction products. Oxalic acid was detected as a secondary reaction product. No significant pH effect was observed on the time profiles of MVK, glyoxal, acetic and formic acids. However, a pH effect was observed for the formation of oxalic acid. An appropriate chemical mechanism was proposed to explain all the observed reaction products. The total carbon yield is around 72±14% and 61±12% for "free" pH and pH=3 experiments, respectively, which indicate that some reaction products remain unidentified. A possible source of this mismatch is the formation of higher molecular weight primary reaction products that were reported in Liu et al. (2010).

1. Introduction

Water is ubiquitous in the atmosphere, it can be a significant component of the aerosol, making up about half of the atmospheric aerosol mass at 80% relative humidity (Speer et al., 1997). Atmospheric water can provide a place for liquid phase reaction of water soluble species. Several laboratory studies have shown that water soluble aldehydes such as glyoxal, methylglyoxal, glycolaldehyde and methacrolein can form low volatility products such as glyoxylic and oxalic acids as well as larger molecular weight compounds and oligomers through aqueous phase reactions (Altieri et al., 2006, 2008; Carlton et al., 2007, Liu et al., 2009; El Haddad et al., 2009; Perri et al., 2009; Tan et al., 2009 and 2010). These low volatile reaction products can potentially participate to SOA production, upon atmospheric water evaporation (Guzmann et al., 2006; Carlton et al., 2006, 2007; Altieri et al., 2006, 2008; El Haddad et al., 2009). However, the chemical mechanisms of the formation of these oligomers are still not well understood.

Methyl vinyl ketone (MVK), $CH_3C(O)CH=CH_2$, comes mainly from the gas phase oxidation of isoprene, with a molar yield of 14.4-55% (Paulsen et al., 1992; Zhao et al., 2004; Lee et al., 2005; Karl et al., 2009). Isoprene is one of the most abundant volatile organic compound in the atmosphere, and thus it induces the omnipresence of MVK in the atmosphere. As MVK is a water soluble compound, its oxidation kinetics have been studied in the aqueous phase towards ozone ($k_{O3\ 25°C} = 4.4.10^4\ M^{-1}.s^{-1}$ (Pedersen et al., 2001)), NO_3 ($k_{NO3\ 25°C} = 10^3 - 10^6\ M^{-1}.s^{-1}$ (Chen et al., 2008; Herrmann et al., 2005)) and OH ($k_{OH\ 25°C} = 7.10^9\ M^{-1}.s^{-1}$ (Szeremeta et al., (2009)). According to these studies, OH-oxidation is the major pathway for MVK oxidation in the atmospheric aqueous phase. Investigating the reaction products formed by the OH-oxidation of MVK in the aqueous phase, (with initial MVK concentration of 0.2 mM), Zhang et al., (2010) have observed the formation of formaldehyde, methylglyoxal, glyoxal, formic, acetic, pyruvic, oxalic and malonic acids, and proposed a chemical mechanism accordingly. They also observed the formation of high molecular weight compounds up to 300 amu (Zhang et al., 2010), which were very different from the oligomers (observed up to 1400 amu) obtained previously (Liu et al., 2010), where we investigated MVK OH-oxidation under equivalent pH conditions, but using two orders of magnitude higher initial concentrations. The aim of the present study is to re-investigate chemical mechanisms of small reaction products during MVK OH-oxidation with high initial concentrations (compared to the study by Zhang et al. (2010)), and to investigate the pH effect under these conditions.

2. Experimental section

The aqueous phase OH-oxidation of MVK was performed in an aqueous phase photoreactor described in detail in Monod et al., (2000 and 2005). Briefly, it is a 450mL pyrex thermostated reactor, equipped with a Xenon arc lamp (300 W; Oriel), which has an irradiance spectrum comparable to the one of the sun at the earth's ground level, but with an intensity of 2 fold lower. OH radicals were produced by direct photolysis of H_2O_2. A Pyrex filter was employed to remove the UV irradiation below 300 nm in order to represent the solar spectrum in the UV, and thus avoiding direct photolysis of MVK. This was controlled through an experiment of direct photolysis of 20 mM of MVK (with no H_2O_2) during 21 h. It was also verified that the reaction of 20 mM of MVK towards 1 M of H_2O_2 in the dark during 24h did not consume significantly MVK.

2.1 Reaction products experiments

In order to investigate the reactions products and pH effects, seven experiments of OH-oxidation of MVK were performed: three experiments at "free" pH (unbuferred solutions), and four experiments at pH=3 (with nitric acid). For all experiments, the initial concentrations of MVK and H_2O_2 in the photoreactor were 20 mM and 1 M, respectively. All the experiments were performed at 25 °C and lasted for 9-10 h. During the course of the reaction, at periodic intervals, an aliquot of 420 µL was sampled from the photoreactor prior to chemical analysis.

2.2 Analytical determinations

Carbonyl compounds were derivatized with 2,4-DNPH (10^{-3} M DNPH in acetonitrile, acidified with HCl) at room temperature for at least 6 h, then analyzed by HPLC-UV at 360 nm. The HPLC-UV device (DAD Finningan Surveyor PDA Plus Detector) was equipped with a 10 µL injection loop, and reversed phase C_{18} pre-column and column (Gemini-NX, 4.0 x 2.0 mm, and Phenomenex Gemini NX 3µm C_{18}, 150 x 2.0 mm, respectively) thermostated at 32°C. A binary eluent (H_2O:CH_3CN) was used at 0.2 mL.min^{-1}, with H_2O:CH_3CN = 70%:30% for 5min, 40%:60% at 25min, at 40%:60% isocratic from 25 to 35min, 0%:100% at 40min, and isocratic (at 0%:100%) for 10 min. In order to prevent from artefacts due to reaction of H_2O_2 on 2,4-DNPH derivatization, the residual H_2O_2 was removed by adding 20µL of catalase solution (300µl of pure C100 catalase in 10mL of UHQ water) to 10µL of solutions sampled from the photoreactor, prior to derivatization.

Gas chromatography equipped with flame ionization detector (GC-FID: Trace GC Ultra) was used to analyze MVK and other possible oxygenated VOC reaction products. It was equipped with a semi-polar capillary column (HP INNOWAX 15m x 0.25mm x 0.50µm) which allowed us to inject 5 µl of aqueous phase samples. An internal standard (10 µL of 1-butanol at 0.1 M) was added to each sample of 1000 µL prior to injection. The GC injector and detector were heated at 250°C. Helium was used as carrier gas at 1.2 mL min^{-1}, with a 1/10 split. The oven temperature program was 50°C for 4 min, 15°C min^{-1} up to 140°C, and then held at 140°C for 4 min, the temperature increased up to 240°C at 40°C min^{-1}, and held at 240°C for 4 min.

Ionic Chromatography (IC: Dionex-AS) was performed with a Dionex Ion-Pac AS11-HC column (250 x 4mm) to analyze carboxylic acids (such as formic, acetic, pyruvic and oxalic acids). It was equipped with a 10 µL injection loop, a Dionex ASRS-300 4-mm suppressor, and a conductivity detector. A binary eluent (H_2O:NaOH (0.1M)) was used at 1.5 $mL.min^{-1}$, with H_2O:NaOH = 99%:1% for 10min, 84%:16% at 25min, 60%:40% at 40min. In order to prevent from analytical artefacts due to high concentrations of H_2O_2 in the samples, the residual H_2O_2 was removed by adding 15µL of the catalase solution described above to 1.5mL of solution sampled from the photoreactor, prior to IC analyses.

All statistical errors and detection limits of the calibration of each compound using commercial standards (in the range covering the concentrations encountered in the experiments) are summarized in Table 1.

2.3 Reagents

H_2O_2 (not stabilized, Fluka, 50 wt%), methyl vinyl ketone (Aldrich, 99%), formaldehyde (Acros, 36.5% in water), methylglyoxal (Fluka, 40% in water), glyoxal (Fluka, 40% in water), glycolaldehyde (Aldrich, 100%), formic acid (Fluka, 98%), acetic acid (Prolabo 99.7% normapur for analyses), pyruvic acid (Aldrich, 98%), oxalic acid (Pro analysi, 99.5%), acetonitrile (Acros, HPLC grade), butan-1-ol (Acros, 99.5%), methanol (Acros, HPLC grade), 2,4-dinitrophenylhydrazine (Aldrich, DNPH 50%) were used. Solutions were prepared using purified water from a Millipore MilliQ system, including reverse osmosis, micro-filtration, nuclear-grade deionization and activated carbon modules (the water's resistivity was greater than 18 $M\Omega.cm^{-1}$).

3. Results

3.1 Reaction products of OH-oxidation of MVK in the aqueous phase

The OH-oxidation of MVK under our experimental conditions leads to the formation of glyoxal, acetic, formic and oxalic acids under both pH conditions. Figure 1 shows the degradation of MVK as a function of reaction time (fig. 1(a)) and the formation of the four above mentioned reaction products versus MVK's consumption (fig.1(b)) for "free" pH and pH=3 experiments. The initial pH of the unbuffered ("free" pH) experiment was 4.2, and then decreased to 3.1 after 20h of oxidation, certainly due to the formation of carboxylic acids. Figure 1 shows that, for all compounds, an excellent agreement was obtained between duplicate experiments (performed under the same pH conditions).

The profiles of glyoxal, formic and acetic acids versus consumed MVK (ΔMVK) show that they were primary reaction products (i.e. first generation reaction products, formed directly without other intermediate molecular reaction products) for both pH conditions (fig.1(b)). Figure 1 shows that pH had no significant effect on the evolution of MVK, glyoxal, formic and acetic acids. The only pH effect was observed on the formation of oxalic acid. Under both pH conditions, the profile of oxalic acid shows clearly that it was a secondary reaction product (i.e. second generation reaction product, formed via the reaction of primary molecular reaction products) (fig.1(b)). However, it was formed earlier with a higher quantity (about twice) at "free" pH than at pH=3. This pH effect will be discussed in section 4.

Finally, the Ion Chromatographic analysis showed the formation of a primary reaction product with a retention time (15.1 min) close to that of methacrylic acid (15.4 min). This reaction product is assumed to be acrylic acid that has the same chemical structure as that of methacrylic acid (except for a methyl group). The pKa of acrylic acid (pKa=4.25, (Brown, 1955)) is slightly lower than that of methacrylic acid (pKa=4.65, (Dong et al., 2008)), which is consistent with a slightly earlier retention time than methacrylic acid.

3.2 Carbon balance: influence of pH and initial concentrations

The molar yield of the primary reaction products was determined by plotting their concentration versus the concentration of consumed MVK at the same reaction time (Fig. 1). The initial slope of the linear regression gave the molar yield of each product (Liu et al., 2009). The molar yields obtained for all the experiments at both pH conditions are summarized in table 2, and compared to the results obtained by Zhang et al. (2010) at pH=4, who used lower initial concentrations for both MVK and H_2O_2 (Tab.2).

The molar yields of formic, acetic acids and glyoxal did not show a significant difference between “free” pH and pH=3 (tab.2). This is in good agreement with Zhang et al. (2010) who have shown that acidity has no significant effect on the molar yield of small products between pH=4 and 7. Thus, the differences observed between the present work and the one by Zhang et al. (2010) are certainly due to the different initial concentrations used. The primary behaviors of formic, acetic acids and glyoxal, and the secondary behavior of oxalic acid were consistent with that observed by Zhang et al. (2010). Acetic acid was the major primary reaction product that accounted for more than 28% of the total carbon yield, under both initial conditions. However, the molar yields of the above mentioned three primary reaction products (glyoxal, formic and acetic acids) were approximately twice higher in our study compared to those obtained by Zhang et al. (2010). Acrylic acid was assumed to be formed as a primary reaction product in our experiment. Its molar yield was estimated, using standards of methacrylic acid, to be 1.7±0.5% at “free” pH condition, and was not detected above the detection limit of methacrylic acid during experiments performed at pH=3. This difference might be explained by acidity effect; however, it could also be explained by difficulty of quantification due to its low quantity formed during OH-oxidation.

Furthermore, Zhang et al. (2010) have observed the formation of four additional primary reaction products i.e., formaldehyde, methylglyoxal, malonic and pyruvic acids with low yields: the sum of their carbon yields accounted for only 7.2% of the total carbon yield. The total carbon yields resulting from all the quantified primary reaction products showed a slightly lower value (45% obtained by Zhang et al. (2010)) for lower initial concentrations compared to the present study (61±12% and 72±14%). For both studies, a significant amount of carbon was missing, thus indicating that some primary reaction products remained unidentified. These unidentified reaction products may be oligomers that have been observed up to 300 amu by Zhang et al. (2010) and up to 1400 amu by Liu et al. (2010).

4. Discussions and Reaction mechanisms

In order to explain the formation of the observed primary reaction products in our experiments, a chemical mechanism is presented below.

The OH-oxidation of MVK can proceed via external (P1) or internal (P2) addition on the C=C bond, or H-abstraction on the methyl group (P3) (fig.2). According to Buxton et al., 2000; Herrmann, 2003; Monod and Doussin, 2008, the H-abstraction on the methyl group is a minor pathway compared to the addition pathways, thus it is not presented in the following

reaction mechanism. Pathways P1 and P2 are in good agreement with the chemical mechanism proposed by Zhang et al. (2010), and they permit to explain the formation of most of the observed compounds.

Pathway P1 leads to the formation of radical alkyl R1, which rapidly adds to a dissolved O_2 molecule to form a β-hydroxyperoxy radical. The latter can either reacts with HO_2 radicals, leading to the formation of the corresponding hydroperoxide; or selfreact to form a tetroxide. This tetroxide can decompose following four different pathways, leading to the formation of 3,4-dihydroxy-butan-2-one, 1-hydroxybutane-2,3-dione and an alkoxy radical (R2). The alkoxy radical R2 can then decompose following two pathways. Pathway (a) leads to the formation of méthylglyoxal, formaldehyde and formic acid as primary reaction products; and pathway (b) leads to the formation of glycolaldehyde and acetic acid as primary reaction products.

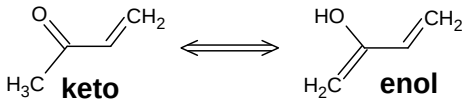
Pathway P2 leads to the formation of radical alkyl (R3), which rapidly adds to dissolved O_2 to form the corresponding a hydroxyperoxy radical. The latter can either react with HO_2 radicals to form the corresponding hydroperoxide; or selfreact to form a tetroxide. This tetroxide can decompose following four different pathway, leading to the formation of 3,4-dihydroxy-butan-2-one, 2-hydroxy-3-oxobutanal and an alkoxy radical (R4). This alkoxy radical decomposes to form formaldehyde and a radical R5. The radical R5 can then react with dissolved O_2 to form methylglyoxal hydrate, pyruvic, formic and acetic acids as primary reaction products.

The fact that formaldehyde that can be formed by pathway P1 (a) and P2 was not detected above its detection limit. It indicates that pathway P1b, which leads the formation of acetic acid (the major primary reaction product), is a major reaction pathway. This is in good agreement with the fact that radical R0 (formed via P1) is more stable that radical R3 (formed via P2): the single electron of the tertiary radical R1 delocalizes with the adjacent C=O double bond, thus stabilizing radical R1, while radical R3 is a primary radical. However, glycolaldehyde (formed via pathway P1b) was not detected in both studies. We tentatively quantified glycolaldehyde by the derivatization of 10^{-3} M of glycolaldehyde with DNPH. The formation of DNPH-glycolaldehyde hydrazone was not detected after 20h of derivatization, and it was concluded that glycolaldehyde presents a low efficiency of derivatization with DNPH. Further OH-oxidation of primary reaction products such as glycolaldehyde and acetic acid induces the formation of glyoxal and oxalic acid, respectively, as secondary or tertiary reaction products (Fig.2).

The above proposed chemical mechanism (Fig.2) can not explain 1) the formation of glyoxal and acrylic acid as primary reaction products; 2) that the molar yields of formic acid obtained here and by Zhang et al., (2010) are significantly higher than those of each of the following compounds: formaldehyde, methylglyoxal and pyruvic acid (Tab.2). Thus, we propose to complete the chemical mechanism presented in figure 2 hereafter.

4.1 Mechanism of OH-oxidation of the enolic form of MVK

According to Smith and March (2001), MVK is a ketone that can undergo keto-enol tautomerism giving rise to the corresponding enol (R1). Generally, the keto form is thermodynamically more stable. However, the enolic form can be present under acidic (or basic) conditions, mostly when the enolic double bond is conjugated with another double bond, which is the case for MVK (R1).



(R1)

There is no data in the literature (to our knowledge) on the kinetic of OH-oxidation of the enolic form of MVK. However, the kinetic of OH-oxidation of 1,3-butadiene (CH_2=CH-CH=CH_2), which has the same chemical structure than the enolic form of MVK except for a hydroxyl group, in the aqueous phase has been investigated by Thomas (1967), and they obtained $k_{OH\ (1,3-butadiene)} = 7.0.10^9\ M^{-1}.s^{-1}$ at 25°C, which is identical to the one of OH-oxidation of MVK ($k_{OH\ (MVK)} = 7.10^9\ M^{-1}.s^{-1}$ at 25°C), measured by Szeremeta et al., (2009). Thus, if MVK and its enol form co-exist in the solution, their OH-oxidation does not modify the keto-enolic equilibrium as they react at the same reaction rate.

OH-oxidation of the enolic form of MVK can proceed via external or internal addition on each C=C double bond. The internal addition of OH at both sides induces formaldehyde formation, which is not consistent with our observations (formaldehyde was not detected above its detection limit). Therefore, only external additions (which lead to more stable radicals than internal additions) at both sides of the enolic form of MVK are discussed bellow (Fig.3 pathway P4).

The external addition of OH at both sides lead to the formation of a tertiary alkyl radical R6 (pathway P4.1) and a secondary alkyl radical R7 (pathway P4.2). Pathway P4.1 is expected to be more important because the tertiary radical (R6) is more stable than the secondary radical (R7). The alkyl radicals R6 and R7 rapidly add to dissolved oxygen to form

peroxy radicals (R8 and R9). The latter peroxy radicals react with themselves to form tetroxides (with a similar reaction mechanism shown above) that rapidly decompose to form alkoxy radicals. The alkoxy radical formed via pathway P4.1 can further decompose via pathway (c) to form formic, formaldehyde and acrylic acids; or via pathway (d) to form glycolic acid, glycolaldehyde and glyoxal as primary reaction products. The alkoxy radical formed via pathway P4.2 can further decompose via pathway (e) to form 2-hydroxyacrylaldehyde and formic acid; or via pathway (f) to form glycolaldehyde, glycolic and glyoxylic acids as primary reaction products. The formation of formic acid and glyoxal is in good agreement with our observation (Fig.1). As for glycolaldehyde, 2-hydroxyacrylaldehyde (which is also a hydroxycarbonyl compound was not detected after 20h of derivation with DNPH. This is certainly due to a few efficiency of DNPH derivatization of hydroxycarbonyls, which induce a high detection limit (> 10^{-3} M) by HPLC-UV. The formation of glyoxylic acid was not detected above its detection limit by ion chromatography (> 5.0×10^{-4} M). Glycolic acid was not measured during our experiment.

OH-oxidation of the enolic form of MVK (pathway P4) induces an additional formation of formic acid (compared to pathway P1), which allows us to explain the molar yield of formic acid that is higher than those of formaldehyde, methylglyoxal and pyruvic acid (fig.2). This chemical mechanism can also explain at least a part of the formation of glyoxal as primary reaction product. However, According to Smith and March (2001) even if the enolic form of MVK can exist under acidic conditions, this form is minor importance in the aqueous phase. Moreover, it does not allow us explaining the much higher amount of acetic acid formed compared to the other primary reaction primary reaction product.

4.2 OH-oxidation of crotonaldehyde in the aqueous phase

A small quantity (1-2%) of crotonaldehyde in MVK aqueous phase solution was experimentally observed under our experimental conditions (analyzed by GC-FID), which is consistent with the observations reported by Zhang et al., 2010, who proposed a possible reaction mechanism of the transformation of MVK to crotonaldehyde. The kinetic of OH-oxidation of crotonaldehyde was investigated by Lilie and Henglein, (1970) with $k_{OH\ (crotonaldehyde)} = 5.8.10^{9}\ M^{-1}.s^{-1}$ at 25°C, which is in the same order of magnitude as the one of OH-oxidation of MVK ($k_{OH\ (MVK)} = 7.10^{9}\ M^{-1}.s^{-1}$ at 25°C), measured by Szeremeta et al., (2009). Thus, the OH-oxidation of crotonaldehyde could occur in our experimental conditions. Thus, if the MVk and the crotonaldehyde co-exist in the solution, their OH-

oxidation does not modify the transformation equilibrium as they react at the same reaction rate.

OH-oxidation of crotonaldehyde (pathway P5) can proceed via addition on the C=C bond (pathway P5.1 or pathway P5.2), leading to the formation of secondary alkyls radical R10 and R11. However, radical R10 is more stable than R11 because its single electron delocalizes with the adjacent C=O double bond (Buxton et al., 2000), thus, pathway P5.1 is expected to be more important, and we present only in details pathway P5.1 in the following. The formed radicals R10 adds rapidly to dissolved oxygen to form peroxy radicals R12 that reacts with itself to form tetroxide (with a similar reaction mechanism shown in figure 2) that rapidly decompose to form an alkoxy radical. The formed alkoxy radical will further decompose via pathway (g) to form 2-hydroxypropanal and formic acid as primary reaction products; or pathway (h) to form glyoxal, acetic and formic acids as primary reaction products. The formation of these primary reaction products is in good agreement with our experimental observations except for 2-hydroxypropanal. This hydroxy aldehyde product contains the same chemical function as glycolaldehyde (-OH group) and is supposed to have the same detection limit (> 10^{-3} M) due to low efficiency of derivation with DNPH.

The mechanism shown in figure 3 explains the formation of glyoxal, formic and acetic acid as primary reaction products by three different reaction pathways: external OH-addition of MVK (P1), external OH-additions of the enolic form of MVK (P4) and OH-addition of crotonaldehyde (P5). The total carbon yield is 72±14% and 61±12% for "free" pH and pH=3 experiments, respectively. The lack of carbon can be explained by the formation of other not quantified primary reaction products, such as glycolaldehyde, acrylic acid, 2-hydroxy acrylaldehyde, 2-hydroxypropanal, hydroxymalonaldehyde, which might be formed based on the proposed reaction mechanisms, or by the formation of the primary high molecular weight reaction products that are not explained by our reaction mechanism, which have been observed by Liu et al., 2010.

4.4 pH effect on oxalic acid's profile

The aqueous phase OH-oxidation of glyoxal is relatively fast compared to MVK ($k_{OH\,(glyoxal)} = 1.1.10^{9}\ M^{-1}.s^{-1}$ at 25°C (Tan et al., 2009)), it can be oxidized under our experimental conditions to form oxalic acid (Tan et al., 2009), as observed as a secondary oxidation product in our experiments. In both pH conditions, the profile of oxalic acid showed

a secondary reaction product behavior (fig.1 b). However, it was formed earlier with a higher quantity (about twice) during “free” pH experiments than during pH=3 experiments.

A possible assumption that might explain the difference observed on oxalic acid formation is glyoxal polymerization. According to Smith and March (2001), low molecular weight aldehydes add to each other to give polymers, when catalyzed by acids. Glyoxal polymerization was experimentally observed by Loeffler et al., (2006) and Jang et al., 2002 under acid catalysis. Nitric acid was used to display experiments at pH=3, it provides extra H^+ that might promote glyoxal polymerization at pH=3. Thus, oxidation of glyoxal that induces oxalic acid formation may compete with glyoxal polymerization. This assumption might explain that oxalic acid was formed later with a lower quantity at pH=3 condition than at “free” pH condition. The different behaviors of oxalic acid at these two different pH conditions might further indicate that the acidity can also favor the formation of higher molecular weight products during OH-oxidation of MVK. However, according to Tan et al., (2009), the presence of H^+ (provided by sulfuric acid in their study) has little effect on the formation of oxalic acid from OH-oxidation of glyoxal (with initial concentrations of 0.03-3 mM). This discrepancy between Tan et al (2009) and the present study indicates that the different acids can have effects on the formation of oxalic acid. Thus, further studies on the pH effects on polymerization are needed.

4. Conclusion

The photooxidation of methyl vinyl ketone was studied in the aqueous phase under simulated deliquescent aerosol conditions at “free” pH and pH=3. The reaction products obtained at 25°C in both pH conditions were glyoxal, formic and acetic acid as primary reaction products. Oxalic acid was detected as secondary reaction product. The comparison between “free” pH and pH=3 experiments shows that the acidity has no significant effect on evolution of MVK, glyoxal, acetic and formic acids. However, a significant pH effect was observed for oxalic acid formation, which might be explained by the competition between glyoxal polymerization and OH-oxidation of glyoxal, and effect of HNO_3. Some additional reaction mechanisms were proposed, such as OH-oxidation of enolic form of MVK and OH-oxidation of crotonaldehyde, which could explain all the primary and secondary reaction products observed in our experiments. The total carbon yield is 72±14%% and 61±12%% for “free” pH and pH=3 experiments, respectively, which indicating that a part of the reaction products remain unidentified. A possible source of this mismatch is the no quantified reaction products, such as glycolaldehyde, acrylic acid, 2-hydroxy acrylaldehyde, 2-hydroxypropanal,

hydroxymalonaldehyde, based on our proposed reaction mechanisms; and the formation of higher molecular weight primary reaction products that are reported in Liu et al., 2010.

Acknowledgements

This study was funded by Réseau ERICHE, LEFE-CHAT (Programme National-Les Enveloppes Fluides et l'Environnement-Chimie Atmosphérique) and the Provence-Alpes-Côte-d'Azur Region. The authors thank Jean Luc Boudenne for his help with the Ion Chromatography.

References

Altieri, K. E., A. G. Carlton, H. Lim, B. J. Turpin and S. P. Seitzinger (2006), Evidence for oligomer formation in clouds: reactions of isoprene oxidation products, Environ. Sci. Technol., 40, 4956-4960.

Altieri, K. E., S. P. Seitzinger, A. G. Carlton, B. J. Turpin, G. C. Klein and A. G. Marshall (2008), Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry, Atmos. Environ., 42, 1476-1490.

Brown, H. C., McDaniel, D. H. and Häfliger, O. (1955) Determination of organic structures by physical methods. Braude, E. A. & Nachod, F. C., eds Academic Press, New York .

Buxton, G. V., Salmon, G. A., and Williams, J. E.: The reactivity of biogenic monoterpenes towards OH and SO−4 radicals in Deoxygenated acidic solution, J. Atmos. Chem., 36, 111–134, 2000.

Carlton, A. G., B. J. Turpin, K. E. Altieri, S. Seitzinger, A. Reff, H. Lim and B. Ervens (2007), Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments, Atmos. Environ., 41, 7588-7602.

Carlton, A. G., B. J. Turpin, H. Lim, K. E. Altieri and S. Seitzinger (2006), Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds, Geophys. Res. Lett., 33, L06822/1-L06822/4.

Chen, Z. M., Wang, H. L., Zhu, L. H., Wang, C. X., Jie, C. Y., and Hua, W.: Aqueous-phase ozonolysis of methacrolein and methyl vinyl ketone: a potentially important source of atmospheric aqueous oxidants, Atmos. Chem. Phys., 8, 2255–2265, 2008.

Dong H. T., Du H. B, and Qian X. H.: Theoretical Prediction of pKa Values for Methacrylic Acid Oligomers Using Combined Quantum Mechanical and Continuum Solvation Methods. J. Phys. Chem. A, 112, 12687–12694, 2008.

El Haddad, I., Liu, Y., Nieto-Gligorovski, L., Michaud, V., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Sellegri, K. and Monod, A., 2009. In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions - part 2: formation of SOA during clouds evaporation. Atm. Chem. Phys. 9, 5107–5117.

Guzman, M. I., A. I. Colussi and M. R. Hoffmann (2006), Photoinduced oligomerization of aqueous pyruvic acid, J. Phys. Chem. A, 110, 3619–3626.

Herrmann, H.: Kinetics of aqueous phase reactions relevant for atmospheric chemistry, Chem. Rev., 103, 4691–4716, 2003.

Herrmann, H., Tilgner, A., Barzaghi, P., Majdik, Z., Gligorovski, S., Poulain, L., and Monod, A.: Towards a more detailed description of tropospheric aqueous phase organic chemistry: CAPRAM 3.0., Atmo. Environ., 39, 4351–4363, 2005.

Jang M., Czoschke N. M., Lee S., Kamens R. M. Heterogenous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle phase reactions. Science, 298, 814-817, 2002.

Karl, T., Guenther, A., Turnipseed, A. Rapid formation of isoprene photo-oxidation products observed in Amazonia. Atmo. Chem. Phys. 9, 7753-7767, 2009

Lee, W., Baasandorj, M., Stevens, P.S. and Hites, R.A.: Monitoring OH-Initiated oxidation kinetics of isoprene and its products using online mass spectrometry. Environ. Sci. Technol., 39, 1030-1036, 2005.

Lilie, J. and Henglein, A.: Pulse radiolytic study of unsaturated carbonyl compound oxidation in aqueous solution. Hydrated enols as intermediates, Ber. Bunsen-Ges., 74, 388–393, 1970.

Liu, Y., El Haddad, I., Scarfogliero, M., Nieto-Gligorovski, L., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Piquet-Varrault, B. and Monod, A.: In-cloud processes of

methacrolein under simulated conditions - part 1: aqueous phase photooxidation. Atm. Chem. Phys. 9, 5093–5015, 2009.

Liu Yao, El Zein A., Salque G., El Haddad I., Temime-Roussel B., Voisin D., Thissen R., Monod A. Oligomer and SOA formation through atmospheric aqueous phase processing of methacrolein and methyl vinyl ketone. Submitted to Environ. Sci. Technol, 2010.

Loeffler, K. W., Koehler, C. A., Paul, N. M., and De Haan, D. O.: Oligomer formation in evaporating aqueous glyoxal and methyl glyoxal solutions, Environ. Sci. Technol., 40, 6318–6323, 2006.

Monod, A., Chebbi, A., Durand-Jolibois, R. and Carlier, P.: Oxidation of methanol by hydroxyl radicals in aqueous solution under simulated cloud droplet conditions, Atmos. Environ., 34, 5283-5294, 2000.

Monod, A., Poulain, L., Grubert, S., Voisin, D. and Wortham, H.: Kinetics of OH-initiated oxydation of oxigenated organic compounds in the aqueous phase: new rate constants, structure-activity relationships and atmospheric implications, Atmos. Environ., 39, 7667-7688, 2005.

Monod, A. and Doussin, J. F.: Structure-activity relationship for the estimation of OH-oxidation rate constant of aliphatic organic compounds in the aqueous phase: alkanes, alcohols, organic acids and bases, Atmos. Environ., 42, 7611–7622, 2008.

Paulson S. E., Flagan R. C. and Seinfeld J. H. Atmospheric photooxidation of isoprene. Part 1: The hydroxyl radical and ground state oxygen reactions. Int. J. Chem. Kinet. 24, 79–101, 1992

Pedersen, T. and Sehested, K.: Rate constants and activation energies for ozonolysis of isoprene methacrolein and methyl-vinyl-ketone in aqueous solution: significance to the in-cloud ozonation of isoprene, Int. J. Chem. Kin., 33, 182-190, 2001.

Perri, M. J., S. P. Seitzinger and B. J. Turpin (2009), Secondary organic aerosol production from aqueous photooxidation of glycolaldehyde: laboratory experiments, Atmos. Environ., 43, 1487–1497.

Smith B. M., March J. March’s advanced organic chemistry, reaction, mechanisms, and structure. John wiley & sons, inc., 2001.

Speer, R. E., Barnes, H. M. and Brown, R.: An Instrument for Measuring the Liquid Water Content of Aerosols, Aerosol Sci. Tech., 27(1), 50-61, doi:10.1080/02786829708965457, 1997.

Szeremeta E., Barzaghi P., Böge O., Herrmann H., Gmachowski L., Rudzinski K. J., Aqueous-phase reactions of isoprene oxidation products with hydroxyl radicals, in: Atmospheric composition Change - Causes and Consequences - Local to Global, Michela Maione, Sandro Fuzzi (eds.), Aracne editrice S.r.l. 2009.

Tan Y., Perri M. J., Seitzinger S. P., and Turpin B. J. Effects of Precursor Concentration and Acidic Sulfate in Aqueous Glyoxal−OH Radical Oxidation and Implications for Secondary Organic Aerosol. Environ Sci Technol., 43, 8105–8112, 2009.

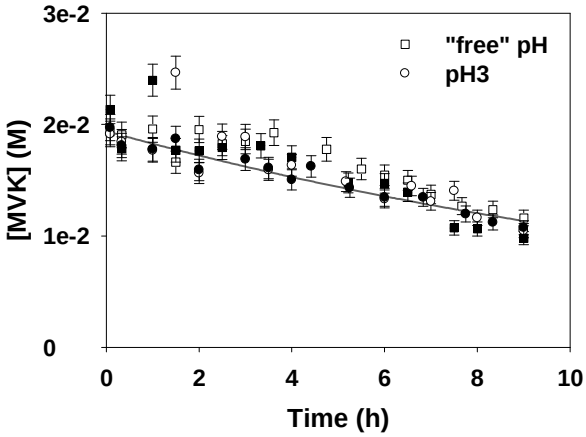
Tan Y., Carlton G. A., Seitzinger S. P., and Turpin B. J. SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: measurement and prediction of key products. Atmospheric environment, article in press, 2010.

Zhang X., Z. M. Chen, and Y. Zhao (2010), Laboratory simulation for the aqueous OH-oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein: significance to the in-cloud SOA production, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 10, 15595–15628, doi:10.5194/acpd-10-15595-2010.

Zhao J., Zhang R., Fortner E. C., North S. W. Quantification of hydroxycarbonyls from OH-isoprene reactions. Journal of the American Chemical Society, 126, 2686-2687, 2004

Thomas J. K. Pulse radiolysis of aqueous solutions of methyl iodide and methyl bromide. The reactions of iodine atoms and methyl radicals in water. J. Phys. Chem., 71, 1919 – 1925, 1967.

-a-



-b-

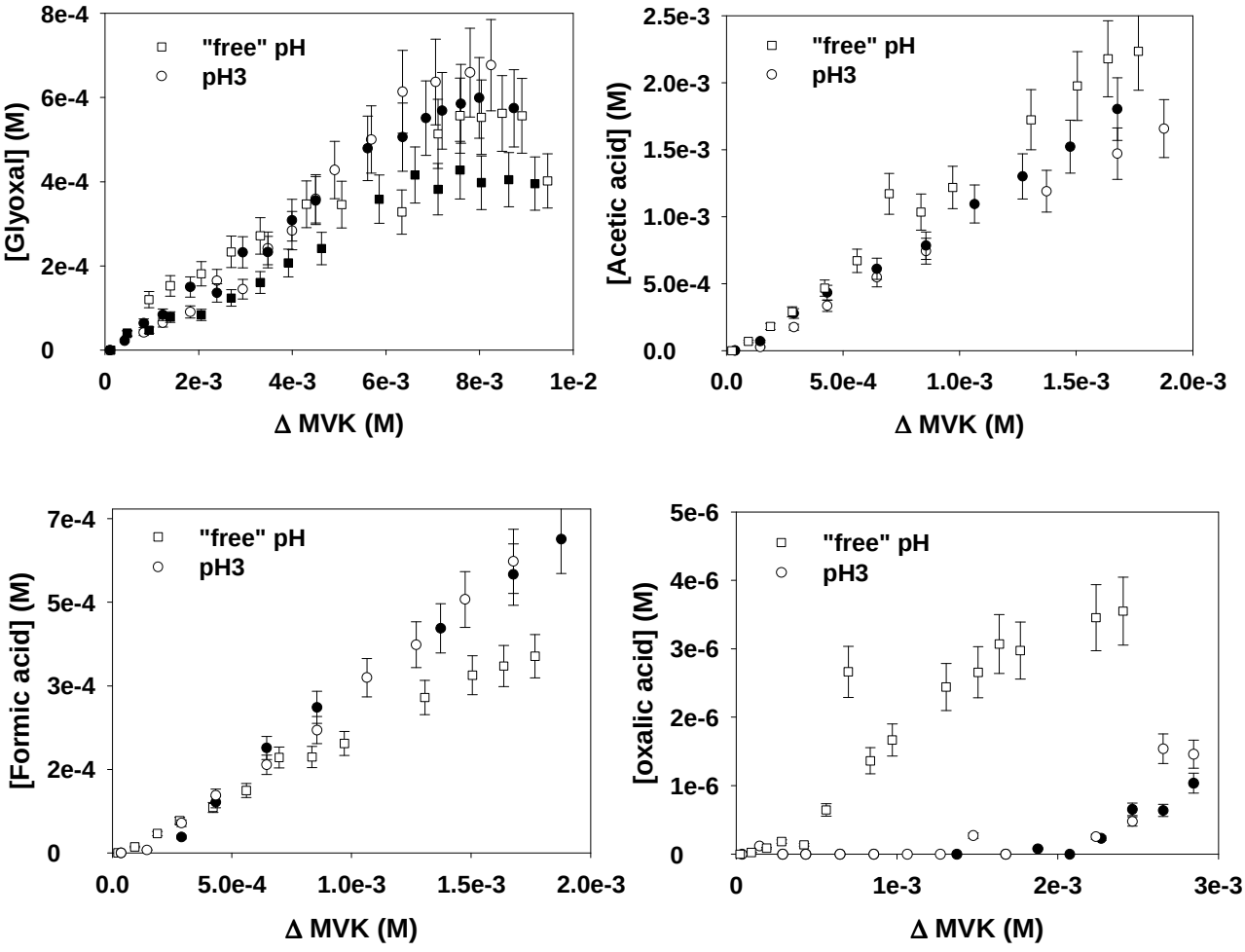


Figure 1. Degradation of MVK and its primary reaction products during OH-oxidation at 25°C at “free” pH (black) and pH=3 (grey). (a) Time profiles of MVK; (b) Reaction products, Δ [MVK] is the consumed concentration of MVK.

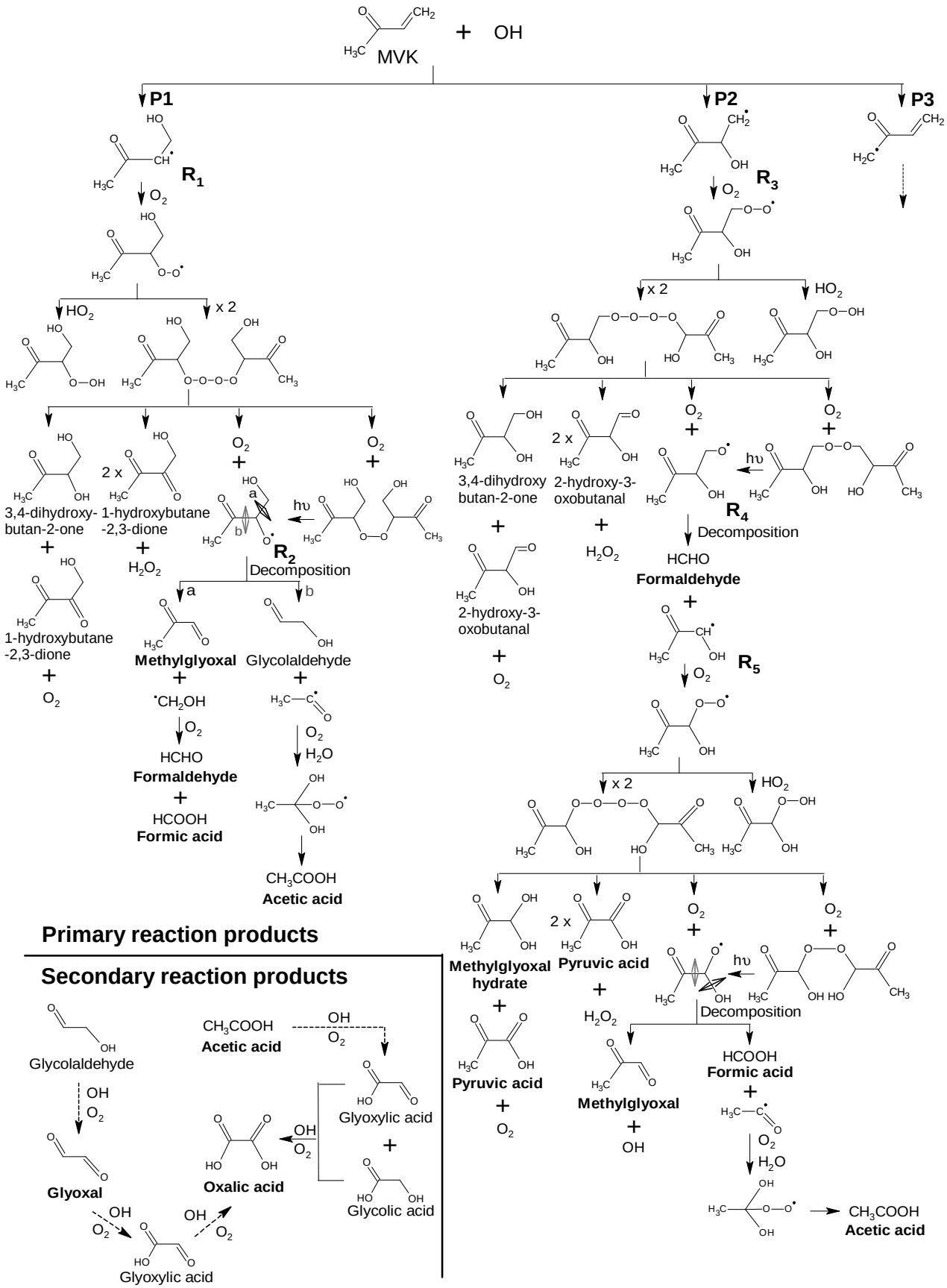


Figure 2. Chemical mechanism of the main pathways for the OH-initiated oxidation of methyl vinyl ketone (MVK) in the aqueous phase.

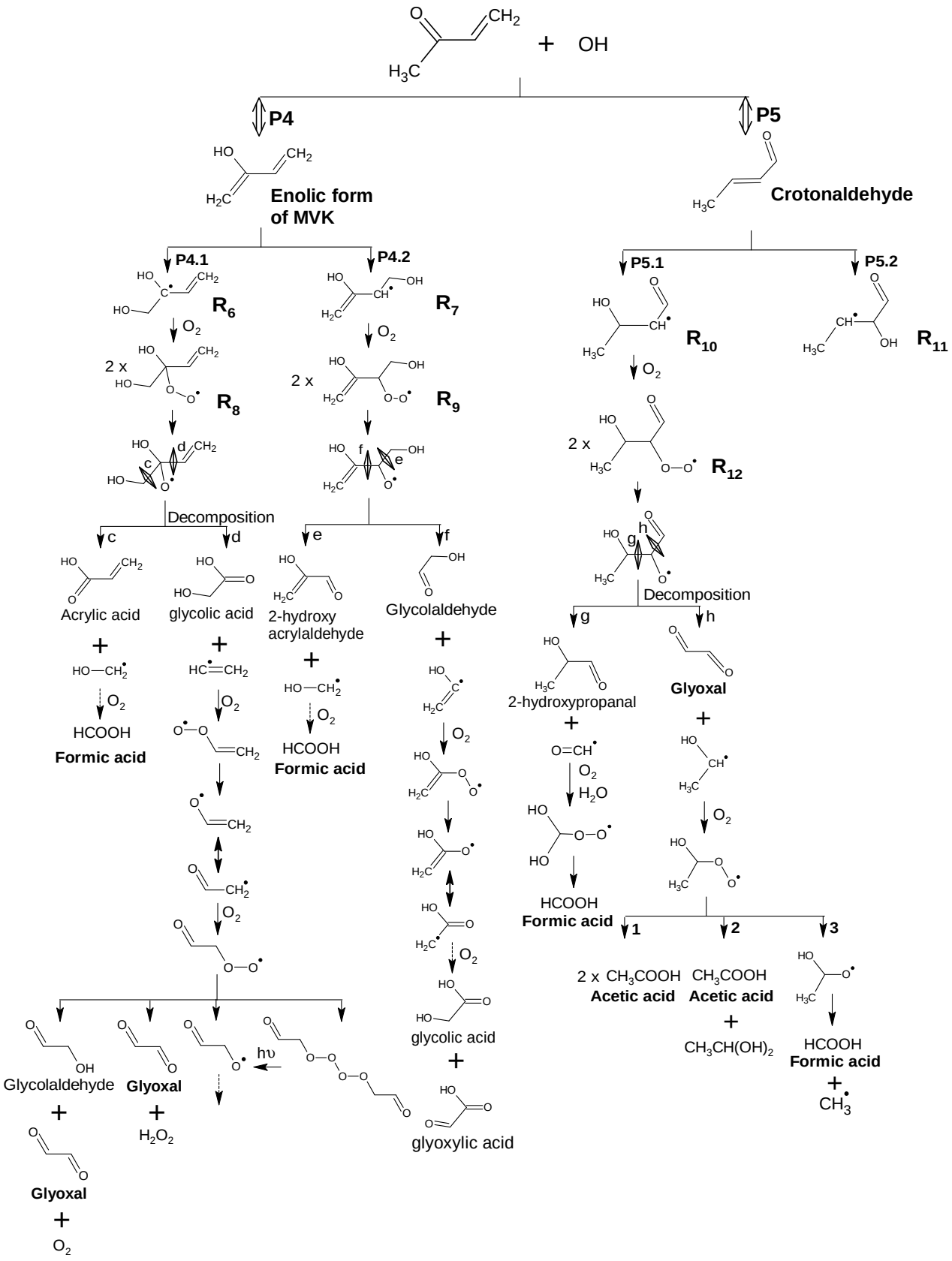


Figure 3. Chemical mechanism of the main pathways for the OH-initiated oxidation of methyl vinyl ketone (MVK) (P1), enolic form of MVK (P3) and crotonaldehyde (P4) in the aqueous phase.

Compounds	Analytical Technique	Statistical error (± 2σ) %	Detection limit (M)
Methyl vinyl ketone (MVK)	HPLC-UV	11	1.0×10^{-8}
	GC-FID	6	1.0×10^{-5}
Formaldehyde	HPLC-UV	5	1.0×10^{-7}
Methylglyoxal	HPLC-UV	9	1.0×10^{-8}
Glyoxal	HPLC-UV	10	1.0×10^{-8}
Formate/Formic acid	IC	5	5.0×10^{-6}
Acetate/Acetic acid	IC	7	1.0×10^{-5}
Pyruvate/Pyruvic acid	IC	6	5.0×10^{-6}
Oxalate/Oxalic acid	IC	8	1.0×10^{-6}
Glycolaldehyde	HPLC-UV	--	$> 10^{-3}$
Glyoxylate/Glyoxylic acid	IC	--	$> 5.0 \times 10^{-4}$
Acrylic acid	IC	16 *	10^{-6} *
Methacrylic acid	IC	16	10^{-6}

Table 1. Calibration of each compound with each analytical technique. The detection limits represent 3 times the background signal.* based on methacrylic acid.

Reference	**This work**	**This work**	**Zhang et al. (2010)**
pH conditions	pH=3 (HNO_3)	"free" pH (unbuffered pH=4.2-3.1)	pH=4 (H_2SO_4)
Initial concentration (M)	[MVK]=2.10^{-2} [H_2O_2]=1	[MVK]=2.10^{-2} [H_2O_2]=1	[MVK]=2.10^{-4} [H_2O_2]= 2.10^{-3}
Reaction products	**Molar yields [a] (%)**	**Molar yields [a] (%)**	**Molar yields (%)**
Formate/Formic acid	34.4±6.2	22.5±4.1	12.2
Acetate/Acetic acid	96.6±19.3	122.9±24.6	56.9
Glyoxal	7.8±0.8	7.2±0.7	3.6
Acrylic acid	< d.l.	1.7±0.5	n.a.
Formaldehyde	< d.l.	< d.l.	8.2
Methylglyoxal	< d.l.	< d.l.	4.5
Pyruvate/Pyruvic acid	< d.l.	< d.l.	4.0
Malonic acid	n.a.	n.a.	3.5
Oxalate/oxalic acid	Secondary reaction product	Secondary reaction product	Secondary reaction product
Total carbon yields (%)	61±12	72±14	45

Table 2. Molar yields and total carbon yields during OH-oxidation of MVK in the aqueous phase for our experiments at "free" pH and pH=3; and for experiment preformed by Zhang et al., 2010 at pH=4. < d.l.: lower that detection limit. n.a.: no analyzed [a] Uncertainties take into account the analytical uncertainties of both the reaction products and the consumed MVK

II.4 Conclusion

Les réactions de photooxydation de la MACR et MVK en phase aqueuse vis-à-vis des radicaux OH ont été étudiées à pH libre et à pH=3. Pendant la photooxydation de la MACR, nous avons observé la formation de 6 principaux produits primaires : le formaldéhyde, le méthylglyoxal, l'hydroxyacétone, l'acide formique, acétique et méthacrylique, dans les deux différentes conditions de pH. Nous avons aussi observé la formation de l'acide pyruvique, glyoxylique et oxalique comme produits secondaires ou tertiaires. L'acidité montre un effet significatif sur la formation de l'hydroxyacétone et des acides formique, pyruvique et oxalique. Les rendements de carbone totaux avec ces six produits primaires sont de 37% et 39% pour les expériences à pH libre et à pH=3, respectivement.

Pour la photooxydation de MVK, nous avons observé, dans les deux différentes conditions de pH, la formation de glyoxal, et des acides formique et acétique comme produits primaires ; et la formation de l'acide oxalique comme produit secondaire. L'acidité ne semble pas avoir un effet sur la formation des trois produits primaires. Néanmoins, elle induit un effet significatif sur la formation de l'acide oxalique. Pour les deux précurseurs, nous avons proposé des mécanismes réactionnels qui expliquent la formation observée des produits primaires. Les rendements de carbone totaux sont de 62 et 74% pour les expériences à pH libre et à pH=3, respectivement.

Les déficits de carbone observés dans ces expériences pour les deux précurseurs pourraient être expliqués par la formation de certains produits primaires à haute masse moléculaire (composés polyfonctionnels ou oligomères) pendant la réaction comme nous le verrons dans ce qui suit.

III. Formation des oligomères et d'AOS via la phase aqueuse

La formation des composés polyfonctionnels et des oligomères en phase aqueuse a été étudiée pendant la photooxydation de la MACR et de MVK en phase aqueuse vis-à-vis des radicaux OH à pH libre à différentes concentrations initiales. La composition chimique de la phase aqueuse pendant la photooxydation a été suivie par l'ESI-MS, l'ESI-MS-MS (Varian et LTQ) et le CLHP-MS. L'impact de la réactivité en phase aqueuse de la MACR et de MVK sur la formation de nouveaux AOS dans l'atmosphère a été étudié expérimentalement par les

expériences de nébulisation présentées dans la partie B, section II (figure 18). Les nouvelles particules d'aérosols formées ont été mesurées par le SMPS.

Avant d'effectuer les expériences de nébulisation, nous avons effectué plusieurs tests préliminaires, afin d'évaluer la stabilité et la perte d'aérosol dans notre système de nébulisation. Ces expériences ont été effectuées par mes soins (Liu, DEA, 2007) en collaboration avec El Haddad (DEA, 2007).

III.1 Tests préliminaires

III.1.1 Stabilité de l'aérosol formé pendant la nébulisation

Afin de connaitre l'évolution de la quantité d'AOS émise au cours de la réaction en phase aqueuse, il est impératif que le générateur assure la formation d'un aérosol de granulométrie constante pendant un temps suffisamment long. La stabilité de l'aérosol au cours du temps est caractérisée par la nébulisation d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) de 100mg/L. Le NaCl a été choisi comme composé de référence eu égard à son inertie chimique, sa neutralité acido-basique et sa partition quantitative en phase particulaire. L'évolution de la quantité d'aérosol généré au cours du temps de nébulisation a été suivie par un SMPS (figure 30).

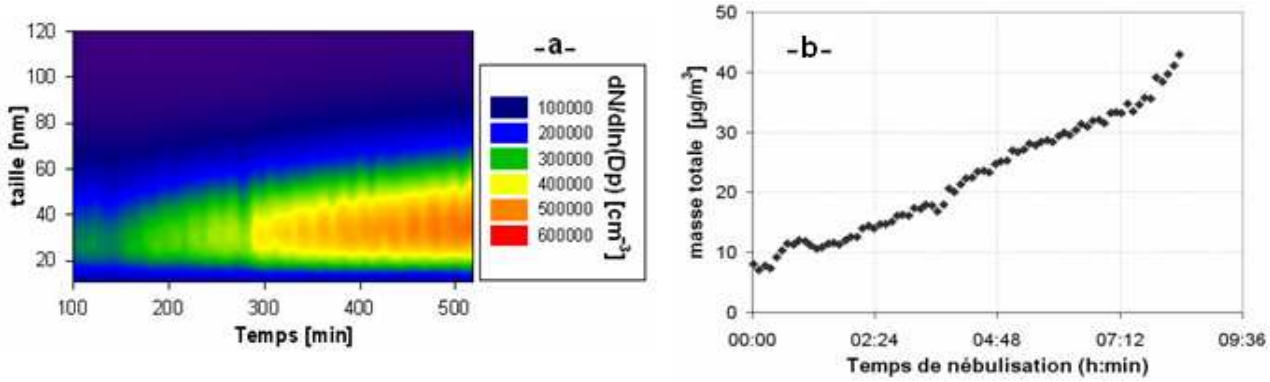


Figure 30 : Évolution de l'aérosol généré à partir d'une solution de NaCl ([NaCl]=100 mg/L) au cours du temps de nébulisation : -a- évolution du spectre granulométrique ; -b- évolution de la masse totale, la densité de l'aérosol formée est supposé être égale à 1 g/cm^3.

La quantité d'aérosol générée est en croissance continuelle (figure 30). Cette évolution traduit un phénomène d'accumulation du sel dans la phase aqueuse durant l'opération de nébulisation. Cette accumulation a pu être mise en évidence par le dosage des ions Cl^- présents dans la solution à nébuliser par chromatographie ionique (Dionex DX-10 ; de diamètre 0.5µm ; éluant isocratique : Borate 0.95g/L). Une augmentation de la concentration du sel de 100 mg/L à 148 mg/L (~ 1.5 fois) a été observée après 10 heures de nébulisation.

La génération des particules étant reproductible, nous avons systématiquement considéré les 2 premières heures de nébulisation pour pouvoir comparer les quantités d'aérosol générées aux différents temps de réaction. Le tableau 12 montre les moyennes du diamètre, du nombre et de la masse totale d'aérosol généré durant les 2 premières heures de nébulisation de NaCl (100 mg/L) ainsi que les déviations standards associées à ces moyennes.

	Diamètre modal (nm)	**Nombre (cm^{-3})**	**Masse totale ($\mu g/m^3$)**
Moyenne	28	$4x10^5$	11
Déviation Standard (%)	8	9	16

Tableau 12 : Diamètre, nombre et masse totale d'aérosol généré durant les 2 premières heures de nébulisation du NaCl (100mg/L)

III.1.2 Estimation des pertes en particules du système de nébulisation

Afin de pouvoir quantifier l'aérosol formé pendant les expériences de nébulisation, il est impératif d'estimer les pertes de particules dans le système. La perte d'aérosol dans notre système de nébulisation a été estimée en nébulisant une solution de NaCl ([NaCl]=100 mg/L). Le principe de cette estimation de perte s'est basé sur la différence de la quantité d'aérosol formée (quantité de NaCl nébulisée) à la sortie du nébuliseur avant de rentrer dans le système (mesurée par chromatographie ionique) et la quantité d'aérosol mesurée après avoir traversé tout le système (mesurée par le SMPS).

Quatre expériences de nébulisation de la solution de NaCl à 100 mg/L ont été effectuées (chacune durant 7h de nébulisation). La figure 31 représente la masse de NaCl nébulisée en fonction du temps de nébulisation.

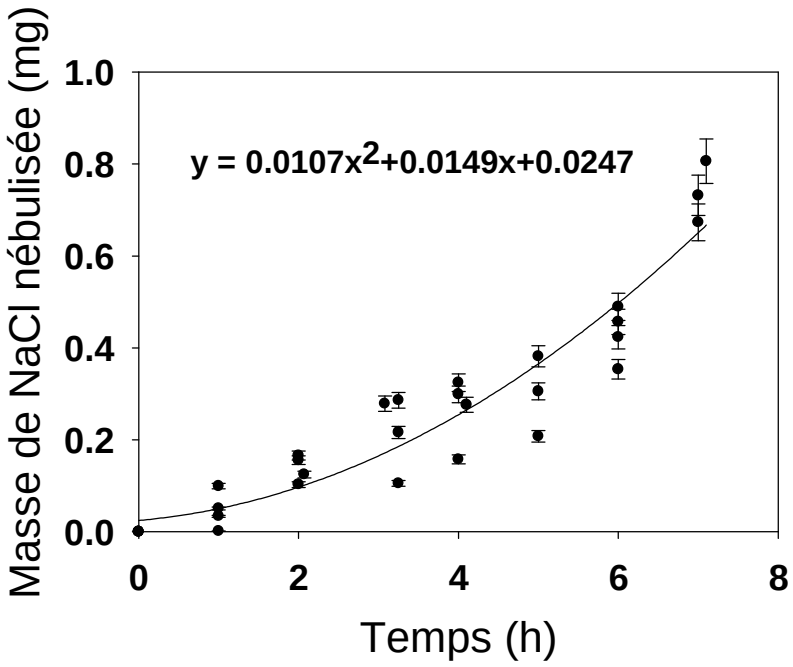


Figure 31 : Masse de NaCl nébulisée en fonction du temps de nébulisation. L'erreur correspond à l'erreur analytique de la chromatographie ionique.

L'évolution de la masse de NaCl nébulisée est modélisée par une équation polynomiale de degré 2 (figure 31). Afin de comparer cette évolution avec celle mesurée par le SMPS, la quantité d'aérosol mesurée par SMPS doit avoir la même unité que la quantité de NaCl mesurée par la chromatographie ionique.

La quantité d'AOS donnée par le SMPS est en mg/m^3, avec un débit de 0,018 m^3/h. La quantité d'AOS mesurée par SMPS peut donc être représentée en mg/h en tenant compte du débit. Afin de comparer cette quantité d'AOS mesurée par SMPS, la masse de NaCl mesurée par chromatographie ionique doit être convertie en mg/h, nous avons donc effectué la dérivée de la courbe d'évolution de NaCl nébulisée en fonction de temps (de la figure 31).

La vitesse de la quantité d'aérosol formée est exprimée par la dérivée de cette équation :

$$\frac{dy}{dx} = Vitesse\,de\,NaCl\,nébulisée = 0.0214x + 0.0149\,(mg/h)$$

x représente le temps de nébulisation

Avec cette équation de la vitesse de la quantité d'aérosol formée déterminée au dessus, on peut enfin comparer la masse d'aérosol formée à la sortie du nébuliseur avec la masse d'aérosol mesurée par le SMPS à chaque instant. La figure 32 montre la masse d'aérosol mesurée par SMPS en fonction de la masse d'aérosol formée à la sortie du nébuliseur. La

pente permet de calculer la perte d'aérosol dans le système de nébulisation.

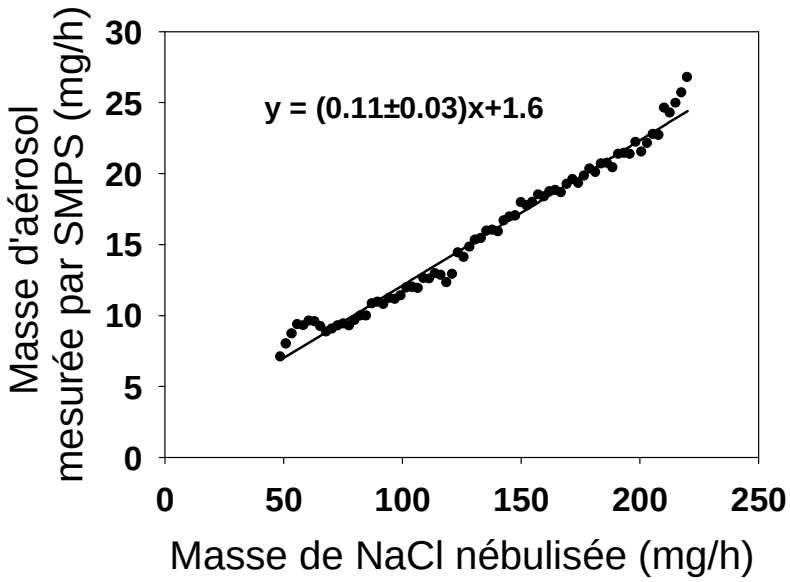


Figure 32 : Masse d'aérosol mesurée par SMPS en fonction de masse d'aérosol formée à la sortie du nébuliseur, (calculée à partir des mesures en chromatographie ionique).

D'après notre estimation, la transmission de la quantité d'aérosol formée à la sortie du nébuliseur jusqu'au SMPS est seulement de (11±3)%. Ainsi, (89±3)% d'aérosol formé est perdu dans le système de nébulisation.

Après ces tests préliminaires, l'impact de la réactivité de la MACR et du MVK en phase aqueuse à pH libre avec différentes concentrations initiales sur la formation de nouveaux AOS a été étudié, et présenté dans les articles 3 et 4.

III.2 Impact de la réactivité de la MACR en phase aqueuse sur la formation de nouveaux AOS

Nous avons étudié la formation d'oligomères en phase aqueuse via la photooxydation de la MACR et sa capacité à former des AOS après évaporation des gouttelettes. Cette étude apporte, pour la première fois, des fortes évidences expérimentales que la réactivité en phase aqueuse peut contribuer à la formation significative de nouveaux AOS dans l'atmosphère lors de l'évaporation des gouttelettes.

Ce travail a été effectué par mes soins pour la partie caractérisation en phase aqueuse et en collaboration avec El Haddad (DEA, 2007) pour la partie de formation des AOS.

Article 3, "In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions-part 2 : formation of secondary organic aerosol"

I. El Haddad [*1], Yao Liu [1], L. Nieto-Gligorovski [1], V. Michaud [2], B. Temime-Roussel [1], E. Quivet [1], N. Marchand [1] , K. Sellegri [2], A. Monod [1]

[1] : Laboratoire Chimie Provence (UMR 6264), Universités d'Aix-Marseille I, II et III-CNRS, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseilles Cedex 3, France

[2]: LaMP, CNRS—Université Blaise Pascal, Aubière Cedex, France

Erratum :

La composition chimique de la phase aqueuse au cours de la photooxydation a été analysée par ESI-MS et HPCL-ESI-MS. La méthode analytique HPLC-APCI-MS présentée dans la section 2 de cet article est une erreur. Les conditions analytiques de HPCL-ESI-MS sont présentées dans les annexes 6 et 7.

Atmos. Chem. Phys., 9, 5107–5117, 2009
www.atmos-chem-phys.net/9/5107/2009/
© Author(s) 2009. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics

In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 2: Formation of secondary organic aerosol

I. El Haddad[1], Yao Liu[1], L. Nieto-Gligorovski[1], V. Michaud[2], B. Temime-Roussel[1], E. Quivet[1], N. Marchand[1], K. Sellegri[2], and A. Monod[1]

[1]Universités d'Aix-Marseille I, II et III – CNRS, UMR 6264: Laboratoire Chimie Provence, Equipe: IRA, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseilles Cedex 3, France
[2]Laboratoire de Météorologie Physique (UMR 6016), Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais, 63177 Aubière, France

Received: 22 January 2009 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 10 March 2009
Revised: 19 June 2009 – Accepted: 24 June 2009 – Published: 28 July 2009

Abstract. The fate of methacrolein in cloud evapo-condensation cycles was experimentally investigated. To this end, aqueous-phase reactions of methacrolein with OH radicals were performed (as described in Liu et al., 2009), and the obtained solutions were then nebulized and dried into a mixing chamber. ESI-MS and ESI-MS/MS analyses of the aqueous phase composition denoted the formation of high molecular weight multifunctional products containing hydroxyl, carbonyl and carboxylic acid moieties. The time profiles of these products suggest that their formation can imply radical pathways. These high molecular weight organic products are certainly responsible for the formation of secondary organic aerosol (SOA) observed during the nebulization experiments. The size, number and mass concentration of these particles increased significantly with the reaction time: after 22 h of reaction, the aerosol mass concentration was about three orders of magnitude higher than the initial aerosol quantity. The evaluated SOA yield ranged from 2 to 12%. These yields were confirmed by another estimation method based on the hygroscopic and volatility properties of the obtained SOA measured and reported by Michaud et al. (2009). These results provide, for the first time to our knowledge, strong experimental evidence that cloud processes can act, through photooxidation reactions, as important contributors to secondary organic aerosol formation in the troposphere.



Correspondence to: I. El Haddad
(imad.el-haddad@etu.univ-provence.fr)

1 Introduction

Isoprene accounts for about half of all volatile organic compounds (VOC) emissions in the atmosphere and is, on a mass basis, the dominant emitted biogenic VOC with an average global emission of 410 Tg yr^{-1} (Müller et al., 2008). Its contribution to SOA budget was believed to be negligible until very recently when heterogeneous pathways were investigated. In this manner, Claeys et al. (2004a, b) measured significant concentrations of tetrols and related species in ambient particle matter, and provided strong evidence that these compounds were formed during the oxidation of isoprene and its first generation oxidation products such as methacrolein. Furthermore, several smog chamber experiments investigated the SOA formation from isoprene, and reported yields of 1–4% (Edney et al., 2005; Dommen et al., 2006; Kroll et al., 2006; Surratt et al., 2006). They suggested that isoprene and its oxidation products (methacrolein, 3-methylfuran…) can contribute to ambient SOA via heterogeneous reactions under acidic conditions or via polymerization of second generation oxidation products. Accordingly, Surratt et al. (2006) demonstrated a major contribution of methacrolein in the SOA formation through isoprene reactivity, and proposed particle phase esterification as a major SOA formation pathway. With a global emission rate of 410 Tg yr^{-1}, isoprene is believed to produce, through heterogeneous pathways, substantial amounts of SOA even with low SOA yields (Kanakidou et al., 2005). However, these mechanisms do not take into account those occurring through cloud processes.

Published by Copernicus Publications on behalf of the European Geosciences Union.

Clouds play a major role in atmospheric chemistry, because they strongly affect the chemical composition of the troposphere. The cloud droplets provide an efficient medium for liquid phase reactions of water soluble species, and more than 60% of the total sulfates on a global scale are estimated to be produced from cloud processing (Liao et al., 2003). Recent studies suggest that, as sulfates, SOA can also be produced through aqueous phase reactions in clouds, fogs and aerosol water (Blando and Turpin, 2000; Ervens et al., 2003, 2004a, b, 2008; Gelencser and Varga, 2005; Lim et al., 2005; Altieri et al., 2006, 2008; Carlton et al., 2006, 2007). Briefly, reactive organics are oxidized in the interstitial spaces of clouds to form highly water-soluble compounds (e.g. aldehydes) that readily partition into the droplets. The dissolved organics may undergo chemical conversions in the aqueous phase (hydrolysis, further oxidation, polymerization…), to form less volatile organics. These products remain, at least in part, in the particle phase upon droplet evaporation, leading to SOA mass production (Kanakidou et al., 2005). The results obtained from several experimental studies support the in-cloud SOA hypothesis. Loeffler et al. (2006) demonstrated the formation of SOA through the self-oligomerization of glyoxal and methylglyoxal, when aqueous solutions of these products were evaporated. Likewise, photochemical experiments conducted on pyruvic acid, methylglyoxal, and glyoxal clearly demonstrated the formation of higher mass products that can potentially participate in SOA production, upon cloud droplets evaporation (Altieri et al., 2006, 2008; Guzmann et al., 2006; Carlton et al., 2006, 2007). Based on these findings, Ervens et al. (2008) have developed a cloud parcel model that supported in-cloud SOA (called SOA_{cloud}) formation from isoprene and its oxidation products, and they obtained a carbon yield of SOA_{cloud} ranging from 0.4 to 42%.

Methacrolein is a major gas phase reaction product of isoprene (Lee et al., 2005) that was observed in the gas phase and in cloud and fog waters (Van, Pinxteren et al., 2005). The aim of this study is to investigate the ability of methacrolein to form SOA after in-cloud aqueous phase photooxidation followed by droplets evaporation, and to determine the resulting SOA yield.

2 Experimental section

In order to investigate the fate of methacrolein in cloud water, photochemical aqueous-phase reactions of methacrolein with OH radicals were performed. The aqueous solutions obtained at different reaction times were then nebulized and dried into a mixing chamber, in order to simulate a cloud evaporation process. The number size distribution of the obtained SOA in the mixing chamber was tracked using a SMPS. The aqueous-phase composition was analyzed by ESI-MS/MS, in order to investigate the organic species implicated in the production of SOA through cloud processing.

2.1 Aqueous phase reaction

OH-oxidation of methacrolein was studied in an aqueous phase photoreactor (Liu et al., 2009). Briefly, it is a 450 mL Pyrex thermostated reactor, equipped with Xenon arc lamp (300 W; Oriel). The OH radicals were produced by H_2O_2 photolysis. The experiments were performed at 25°C and "free pH" (unbuffured solutions). The initial concentrations of methacrolein ($2–5\times10^{-3}$ M) and H_2O_2 (0.4 M) were representative of aerosol water conditions. The good reproducibility of aqueous phase OH-oxidation of methacrolein was verified through a series of 9 experiments (Liu et al., 2009). To reach the goals of the present study, a two additional experiments were performed under the same conditions, where samples were taken at 0 h, 5 h, 9.50 h, 14 h and 22 h for the aerosol generation experiments.

2.2 Analytical determinations

The ESI-MS and ESI-MS/MS analyses were conducted using a triple quadrupole mass spectrometer (Varian 1200L), equipped with an electrospray ionization (ESI) chamber. Samples and standard solutions were directly injected (no chromatographic column) into the ESI source region at a flow rate of 25 μL min^{-1}. Two experiments were performed using the coupling of the aqueous phase photoreactor with the mass spectrometer ESI source, following the procedure described in Poulain et al. (2007). The ESI-MS and ESI-MS/MS analysis were performed in both positive and negative modes using the conditions described in Liu et al. (2009).

In addition, samples taken at different reaction times were analyzed by HPLC-APCI-MS/MS (Varian 1200L). The separation column was a Synergi Hydro-RP 250×2.0 mm i.d. (4 μm), Phenomenex. The analytes were chromatographically resolved using a gradient of two solvents (A: 0.1% acetic acid aqueous solution and B: methanol) delivered at a constant flow rate of 0.2 mL min^{-1}, with A:B=95%:5% from 0 to 12 min and 0%:100% at 60 min during 5 min. The analysis was realized using single ion monitoring (SIM) in the negative and the positive ionization modes of the APCI, at −40 V and +40 V, respectively. The nebulizing gas was synthetic air for the negative mode and nitrogen for the positive mode. It was delivered at a pressure of 55 psi at a temperature of 300°C. Nitrogen served both as the drying gas and the auxiliary gas at a pressure of 15 and 3 psi, respectively. The temperature of the drying gas was held at 350°C.

2.3 Aerosol generation and characterisation

The experimental setup used for the aerosol generation experiments is presented in Fig. 1. Liquid samples, taken from the photoreactor at specific reaction times, were nebulized using a TSI 3079 atomizer, in order to generate submicrometer water droplets. The atomizer flow rate was fixed at 4.2 L min^{-1}. The generated water droplets were then dried

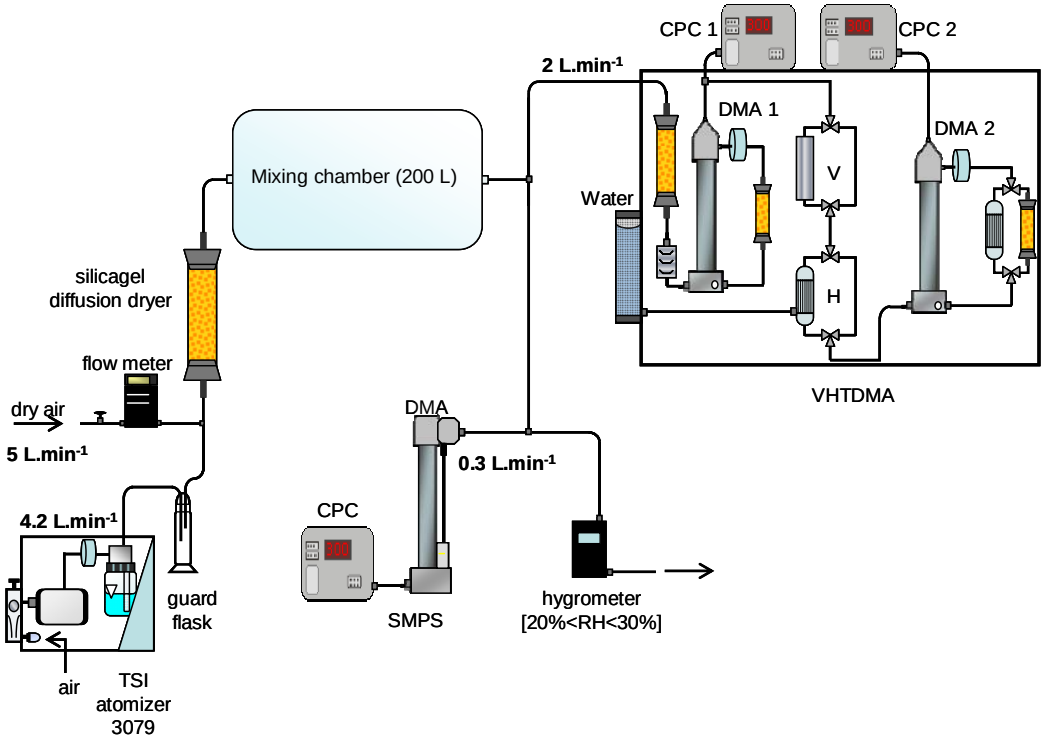


Fig. 1. Scheme of the experimental setup for aerosol generation.

by mixing with pure dry air at a flow rate of 5 L min^{-1} and passing through a silica gel diffusion dryer. After drying, the aerosol was delivered into a 200 L Teflon (PTFE) mixing chamber. At these operating conditions, the average residence time of the aerosol in the whole setup was about 20 min, and the resulting relative humidity was 20–30% in the mixing chamber (Fig. 1). The aerosols obtained at different aqueous phase reaction times were characterised in terms of their number size distributions, hygroscopicity and volatility. The size distribution of the generated aerosol was monitored using a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) connected to the mixing chamber (Fig. 1). The SMPS is composed of a long column Differential Mobility Analyzer (L-DMA, GRIMM Inc.) and a Condensation Particle Counter (CPC, model 5.403, GRIMM Inc.). The DMA aerosol and sheath operating flow rates were 0.3 and 3 L min^{-1}, respectively. These settings allowed for a particle sampling range from 11.1 to 1083 nm, within 6 min 46 s. The aerosol hygroscopicity and volatility measurements were conducted using a Volatility Hygroscopicty Tandem DMA (HVTDMA) (Fig. 1). The experimental procedure and the results dealing with the latter measurements are reported in Michaud et al. (2009). Before each nebulization experiment, the mixing chamber was flushed for about 2 h (∼6 times) with synthetic air, and aerosol blanks were controlled by SMPS measurements prior to each new experiment.

During the nebulization of each aqueous solution, an increase of the aerosol mass by a factor of approximately two within 5 h was observed. Therefore, at each reaction time, an average particle size distribution and mass was calculated during 2 h of nebulization, starting after the first hour.

3 Results and discussion

3.1 Aqueous phase characterisation

As described in Liu et al. (2009), during the aqueous phase reaction, 70% of methacrolein was consumed within 10 h. Several reaction products were identified and quantified, including formaldehyde, formic acid, acetic acid, methylglyoxal, hydroxyacetone, oxalic acid, glyoxylic acid, methacrylic acid, peroxymethacrylic acid, 2-hydroxy-2-methylmalonaldehyde, 2,3-dihydroxy-2-methylpropanal, 2-methylglyceric acid, pyruvic acid and dihydroxymethacrylic acid. The chemical mechanism associated to these products is discussed in Liu et al. (2009). The authors reported a significant deficit in the carbon balance of up to 45%, which is related to unidentified reaction products. A thorough study of the ESI-MS spectra at different reaction times show a large number of high molecular weight ions in both the positive and the negative modes (Fig. 2), which can explain this deficit of carbon. The most abundant ions in both modes cluster in the mass range of 100–250 amu and some ions up

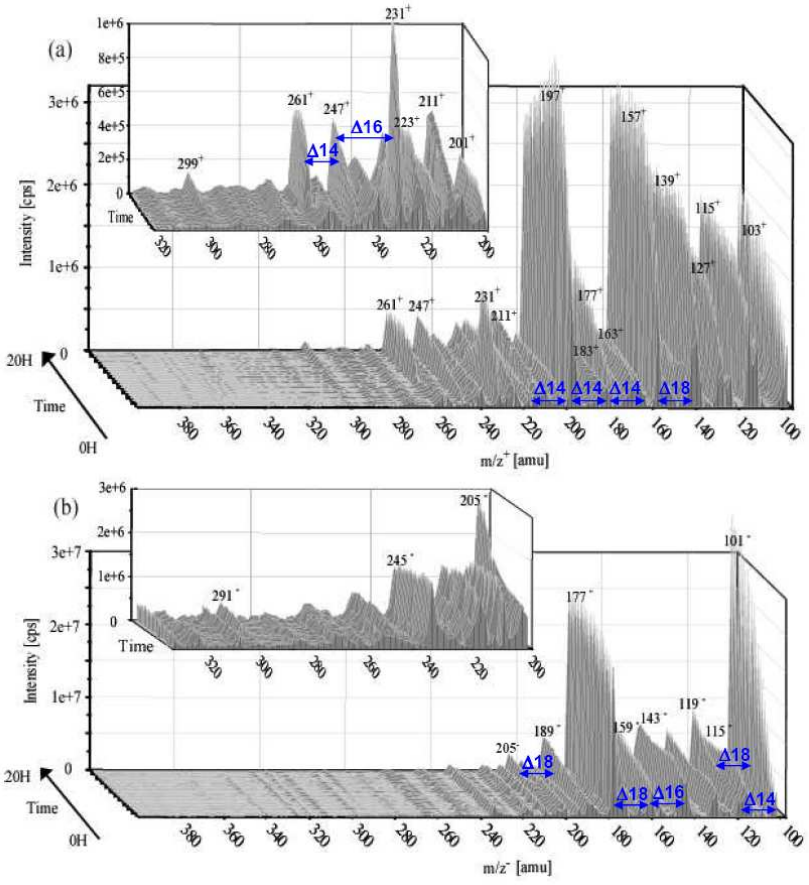


Fig. 2. 3-D time profiles of the mass spectra obtained by ESI/MS analysis from 100 to 400 amu, during the aqueous phase OH-oxidation of methacrolein. **(a)** in the positive mode **(b)** in the negative mode. For each mode, a zoom from 200 to 320 amu is shown.

to 320 amu are also observed. Over 400 amu no ions were observed under our instrumental conditions. Similar ESI-MS distribution patterns have been reported previously by Altieri et al. (2006, 2008), during the aqueous phase photooxidation of pyruvic acid and methylglyoxal. This distribution appears to be consistent with the development of an oligomer system that shows a highly regular pattern of mass differences of 12, 14, 16 and 18 amu (Altieri et al., 2006, 2008; Poulain et al., 2007). In the present study, Figure 3 shows that the observed ions were not detected in the spectra of standard mixtures containing methacrolein, formaldehyde, methylglyoxal, hydroxyacetone, formic, acetic, pyruvic, oxalic, glyoxylic and methacrylic acids, even at concentrations representative of the solution after 20 h of reaction. This suggests that the observed oligomer formation is not an analytical artifact occurring during the electrospray ionization, i.e. adducts formed in the ionization chamber by the combination of smaller molecules.

Figures 2 and 3 show the complex nature of the matrix and the complexity of the mechanisms behind the formation of these products. The complexity in the ESI-MS spectra occurs in both positive and negative modes, thus indicating that the oligomers formed in the aqueous phase are most likely multifunctional compounds. The observed MS compounds were further characterized for their MS/MS fragmentation in order to elucidate their chemical structures. The MS/MS patterns allowed us to group these compounds into two remarkable series: series A in the negative mode and series B in the positive mode (Table 1). In these series, each parent ion exhibits in its MS/MS spectra at least one daughter ion corresponding to another parent ion of the same series. This suggests that, in each series, the compounds associated to the parent ions include in their structure the same structural units, thus significantly denoting the formation of oligomers. For each series, the HPLC-APCI-MS analysis showed that the parent ions had different retention times, which attribute them to different reaction products. A detailed discussion of the HPLC-MS analysis of each series is presented hereafter.

– In series A (Fig. 4), the smallest ions, ($m/z\,73^-$ and 87^-) are related, respectively, to glyoxylic and pyruvic acids, which are secondary oxidation products of methacrolein (Liu et al., 2009). This series also exhibits two higher molecular weight ions, $m/z\,143^-$ and

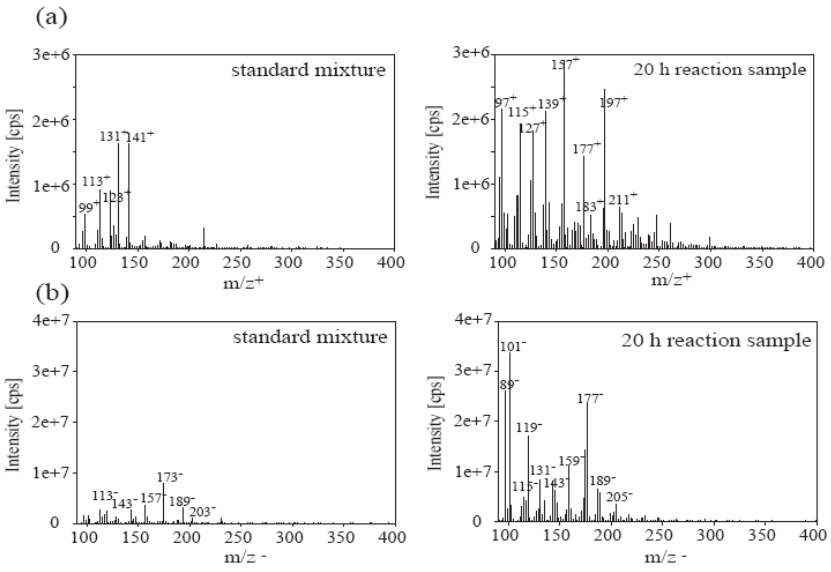


Fig. 3. Comparison of the mass spectra between the standard mixture and a sample after 20 h of reaction **(a)** in the positive mode **(b)** in the negative mode. The standard mixture contains methacrolein (3.10^{-3} M); formaldehyde, methylglyoxal, hydroxyacetone, formic and acetic acids (6.10^{-4} M) ; pyruvic, oxalic, glyoxylic and methacrylic acids (3.10^{-5} M).

Table 1. MS/MS fragmentations of some observed parent ions, in the negative (series A) and the positive mode (series B).

Ion series	parent ion (amu)[a]	Daughter ions[a]	Neutral losses[b]
negative mode			
A	187^{-}[d]	169^{-} 159^{-} $\mathbf{143}^{-}$ 125^{-} $\mathbf{87}^{-}$	18 28 44 56 62
	$\mathbf{143}^{-}$[d]	125^{-} 99^{-} 97^{-} $\mathbf{87}^{-}$ 85^{-} $\mathbf{73}^{-}$ 57^{-}	18 28 30 44 46 56
	$\mathbf{87}^{-}$ (pyruvic acid)[d]	43^{-}	44
	$\mathbf{73}^{-}$ (glyoxylic acid)[d]	45^{-}	28
positive mode			
B	201^{+}[c]	183^{+} 165^{+} $\mathbf{155}^{+}$ 95^{+}	18 28 36 46 60 70 88
	197^{+}[c]	179^{+} $\mathbf{109}^{+}$ 95^{+} 85^{+}	18 70 94 102
	173^{+}[c]	$\mathbf{155}^{+}$ 139^{+} $\mathbf{127}^{+}$ $\mathbf{109}^{+}$	18 28 30 46 64
	$\mathbf{155}^{+}$[c]	$\mathbf{137}^{+}$ $\mathbf{127}^{+}$ 113^{+} $\mathbf{109}^{+}$ 95^{+} 81^{+}	18 28 46 56 60 74
	$\mathbf{137}^{+}$[c]	$\mathbf{109}^{+}$ 95^{+} 81^{+} 43^{+}	28 56
	$\mathbf{127}^{+}$[c]	$\mathbf{109}^{+}$ 99^{+} 85^{+} 83^{+} 81^{+} 43^{+}	18 28 46 56
	$\mathbf{109}^{+}$[c]	81^{+} 79^{+}	28 30

[a] The ions in bold were observed both as parent ions (formed during the reaction) and daughter ions.
[b] Neutral losses can correspond to: 18 (H_2O); 28 (CO); 30 (HCHO); 36 ($2\times H_2O$); 44 (CO_2); 46 (H_2O+CO); 56 ($2\times$CO); 60 (CH_3COOH); 62 (CO_2+H_2O); 88 ($2\times CO_2$).
[c] Time profile corresponding to a primary reaction product.
[d] Time profile corresponding to a secondary or tertiary reaction product.

187^{-}. The chromatogram associated with *m/z* 187^{-} exhibits a sharp peak at 28.6 min and a smaller peak at a higher retention time (37.4 min) (Fig. 4b), thus corresponding to two different compounds having the same molecular mass of 188 g mol^{-1}. The collision-induced dissociation of *m/z* 187^{-} mainly leads to two predominant daughter ions at *m/z* 143^{-} and 87^{-} (Table 1). The *m/z* 143^{-} daughter ion, resulting from the loss of CO_2 as a neutral fragment (44 uma), indicates the presence of at least one carboxylic acid functional group (Dron et al., 2007). The *m/z* 87^{-} daughter ion suggests that at least one of the two products associated with *m/z* 187^{-} include in its chemical structure the pyruvate as a structural subunit. The HPLC-MS chromatogram

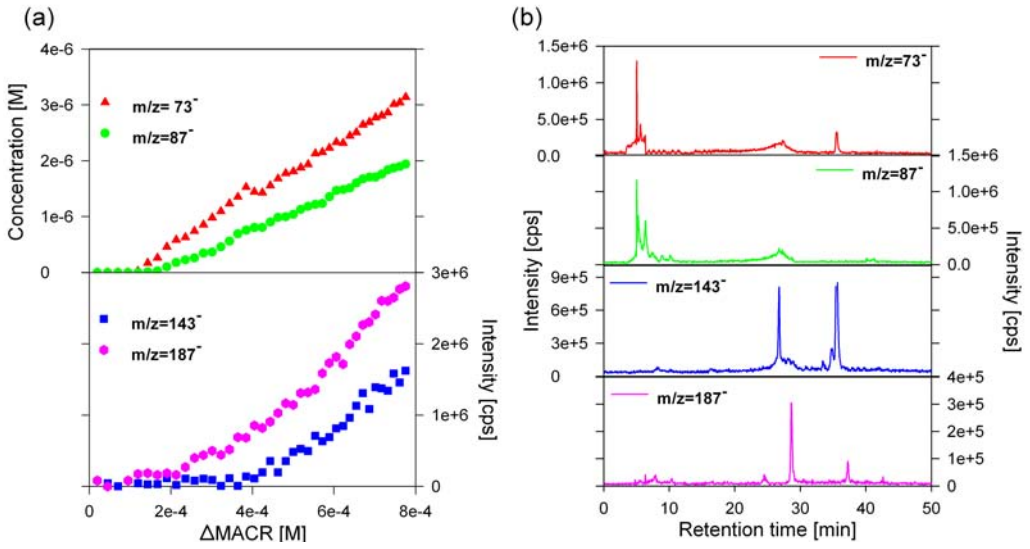


Fig. 4. Characteristics of the oligomer series A. **(a)** Evolution of the MS fragments intensities (143^- and 187^-) from the series A, along with the concentration of the glyoxilic (73^-) and the pyruvic acid (87^-). **(b)** HPLC chromatographic profiles of the corresponding fragments.

of *m/z* 143^- exhibits two peaks at 26.50 and 35.44 min (Fig. 4b), which can, also, be attributed to two different compounds. The MS/MS analysis of *m/z* 143^- exhibits, among others, daughter ions of *m/z* 73^- and 87^- thus denoting the presence of the glyoxylate or the pyruvate as a structural subunit. The MS/MS fragmentation patterns and the high retention times of *m/z* 143^- and 187^- of series A, clearly, associate them to high molecular weight multifunctional compounds, produced probably from the reaction of pyruvic acid. The contribution of pyruvic acid to the formation of oligomers through aqueous phase oxidation was previously observed by Altieri et al. (2006, 2008) and Guzman et al. (2006). However, it should be noted that these authors proposed different reaction pathways in order to explain the oligomer formation: Altieri et al. (2006, 2008) suggest molecular (esterification) additions of smaller compounds including pyruvic acid, glyoxylic acid, and oxalic acid; whereas Guzman et al. (2006) proposed a radical mechanism. In the present study, the data do not permit the determination of the reaction pathways for the products of series A.

– In series B (Fig. 5), the HPLC-MS chromatograms associated with the parent ions indicate that they are, apparently, related to a complex mixture of numerous compounds and isomers. The chromatograms of *m/z* 137^+, 155^+ and 173^+ exhibit more than five resolved peaks and a broad peak at a retention time of ∼27 min. The chromatograms associated with *m/z* 197^+ and 201^+ do not show any peak, which suggests that the corresponding compounds were not eluted under our conditions (Fig. 5). These chromatographic aspects can be attributed to the high molecular weight and the multifunctional nature of the compounds associated with this series. Likewise, the collision-induced dissociation of *m/z* 109^+, 127^+, 137^+, 155^+, 173^+, 197^+ and 201^+ frequently yields neutral losses of H_2O (18 uma), CO (28 uma), H_2O+CO (46 uma) and 2×CO (56 uma) (Table 1) which relate them to hydroxyl and carbonyl moieties (hydroxy-carbonyl or carboxylic acids) and confirm their multifunctional nature. The time profiles of the intensities of *m/z* 109^+, 127^+, 137^+, 155^+, 173^+, 197^+ and 201^+ as a function of consumed methacrolein (Fig. 5a) shows direct formation (with no time delay). This pattern indicates that the corresponding compounds are first generation (primary) products. In the present study, the fact that the oligomer series B corresponds to primary reaction products points out that the oligomer formation bypasses the primary stable oxidation products and includes only methacrolein as a reaction substrate. It is thus likely that the oligomerization mechanism leading to series B compounds proceeds via radical mechanisms in good agreement with the mechanism pathways proposed by Guzman et al. (2006), rather than ionic or molecular additions (such as esterification, aldol condensation, acetylation...). This mechanism occurs somehow through the combination of the radicals formed from the OH-oxidation of methacrolein with another methacrolein molecule or another first generation radical. The multiple additions of different primary radicals may explain the different first generation high molecular weigh products associated to the fragments observed in series B.

In series B, after ∼5 h of reaction, the intensity of most of the ions reached a plateau or started to decrease. This can be attributed to further reaction of the corresponding compounds, thus showing that the formed oligomers can be sensible to photochemistry. The degradation of higher mass compounds was previously observed during the aqueous phase OH-oxidation of glyoxal (Carlton et al., 2007). The authors suggested this degradation as a possible pathway for the formation of smaller non volatile organic acids, such as oxalic acid. Thus, these smaller compounds were secondary products, in good agreement with our observations in series A.

3.2 SOA formation

Considering the molecular mass range and the functionality of the aqueous phase products observed in Sect. 3.1, these compounds are believed to be particularly low volatile. The ability of these compounds to produce SOA upon water droplets evaporation was experimentally examined by nebulizing and drying the reaction samples, using the setup described in Fig. 1. The obtained SOA size distribution averages and standard deviations for each reaction time and the corresponding SOA total number, modal diameter, and particle mass (calculated assuming a particle density of 1 g cm^{-3}) are reported in Fig. 6 and Table 2. Because the obtained size distributions can depend on the nebulizer operating mode, only a relative change in the size distributions will be considered hereafter. The comparison between the particle size distributions obtained at different reaction times clearly shows a significant production of SOA (Fig. 6). At the initial reaction time (0 h), the aerosol size distribution was determined by nebulizing an aqueous mix of the reactants (methacrolein+H_2O_2). This experiment was repeated tree times and the generated aerosol showed an average mass concentration ($M_{0\,h}$) of 0.03±0.02 μg m^{-3} (Table 2), assuming a particle density of 1 g cm^{-3}. This concentration value was not statistically different from the one measured for the aerosol generated by nebulizing a pure water solution (18 MΩ cm^{-1}) (T-test 0.05 level; Sokal and Rohlf, 1981). These results support the fact that methacrolein is highly volatile, and thus, is not able to produce particles. After 5 h of aqueous phase reaction, the aerosol quantity was low ($M_{5\,h}$=1.4±0.3 μg m^{-3}), but significantly higher than $M_{0\,h}$. Between 05 h and 9.50 h, a substantial increase of the aerosol mass concentration was observed. After 14 h, the aerosol quantity increased steadily as a function of the aqueous-phase reaction time. At 22 h, the aerosol mass concentration reached 27.8±5 μg m^{-3}, about three orders of magnitude higher than the initial aerosol quantity. Similarly, a significant increase of the aerosol diameter and number was observed: from 0 to 22 h, the aerosol number and diameter have increased by a factor of 254 and 3.7, respectively (Table 2). This evolution clearly demonstrates the ability of the aqueous phase processes to produce particles upon water

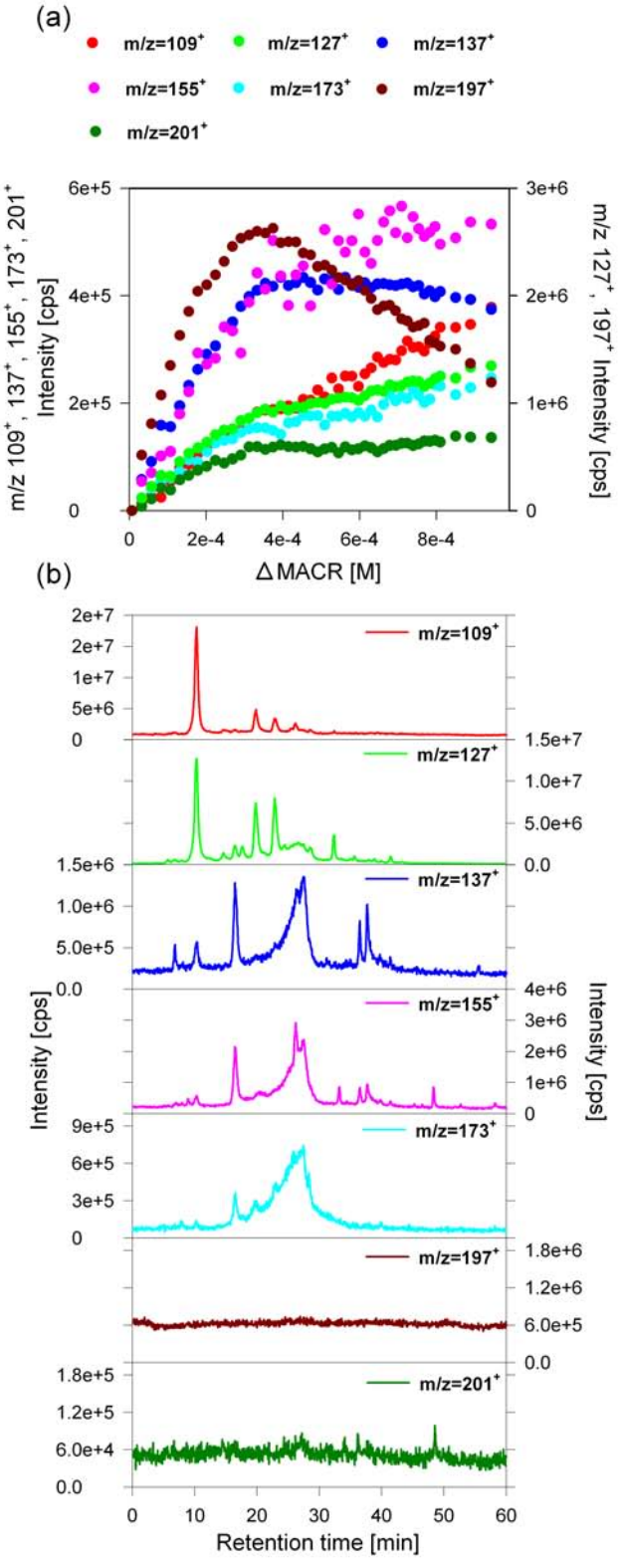


Fig. 5. Characteristics of the oligomer series B. **(a)** Evolution of the series B MS fragments intensities. The *m/z* 127$^+$ and 197$^+$ are plotted on the secondary axe. **(b)** HPLC chromatographic profiles related to the different MS fragments.

Table 2. Characteristics of the aerosol formed by the nebulization of the aqueous solutions obtained at different reaction times. The values reported are the average of multiple SMPS measurements, and the errors indicated are the standard deviation on these averages.

Reaction time	N[a] ($\times 10^3$ cm^{-3})	D_P^b (nm)	M[c] (μg m^{-3})	ΔMACR[d] (μg mL^{-1})	SOA[e] (μg mL^{-1})	Yield[f] (%)
0 h	1±4	13.4±1.7	0.03±0.02	0	0.04±0.01	0
5 h	45±7	17.3±3.8	1.4±0.3	130±13	1.87±0.70	1.6±0.7
9.50 h	163±30	41.1±2.1	10.5±2.2	205±21	14.3±4.9	7.6±3.1
14 h	205±22	46.1±2.4	17.5±3.3	254±25	23.8±8.1	10.2±4.2
22 h	254±20	49.8±3.3	27.8±5.0	304±30	32.7±11.1	11.7±5.3

[a] Total number of aerosol generated by the nebulization of the aqueous solutions obtained at different reaction times.
[b] Particle diameter mode.
[c] Aerosol mass concentration measured by the SMPS assuming a particle density of 1 g cm^{-3}.
[d] Methacrolein consummation during the aqueous phase reaction.
[e] SOA aqueous phase concentrations calculated using the SOA mass concentration determined by SMPS and the particles transmission efficiency evaluated by the nebulization of a NaCl aqueous solution at 100 mg L^{-1}.
[f] SOA yield calculated for each reaction time as the ratio of the SOA concentrations over the methacrolein consummation.

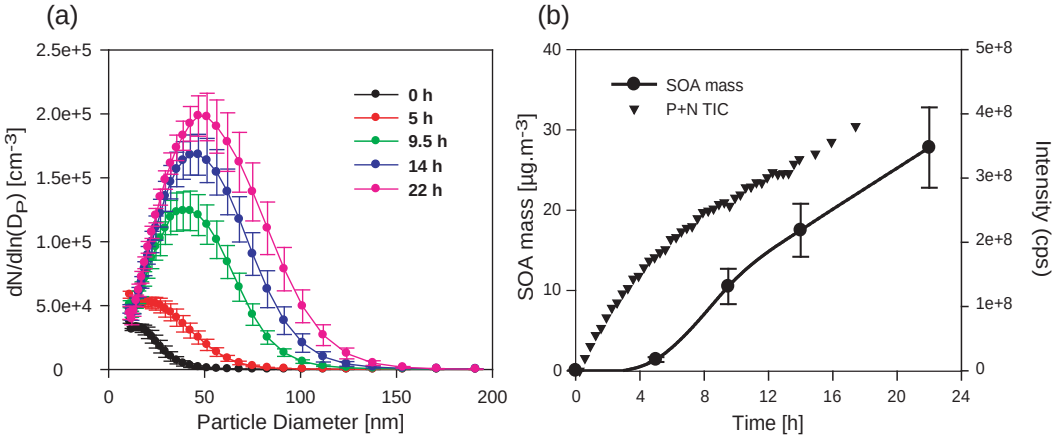


Fig. 6. (a) Evolution of the particle size number distributions of the generated SOA as a function of reaction time during the aqueous phase OH-oxidation of methacrolein. SOA was generated using the experimental setup described in Fig. 1. The particle number distributions of the generated SOA are an average of several distributions measured at the corresponding reaction times; the error bars represent the standard deviation of these averages. **(b)** Evolution of the SOA mass compared to the sum of the MS total ion current of the aqueous samples in the positive and the negative mode (P+N TIC) with the reaction time. The SOA mass are calculated using the SMPS data and assuming a particle density of 1 g cm^{-3}.

droplets evaporation. This production can be attributed to the low volatile organic species formed during the aqueous phase OH-oxidation of methacrolein (Sect. 3.1) which remain in the particle phase upon water evaporation, and thus forms the observed SOA. Among the products identified by Liu et al. (2009), several compounds such as dihydroxymetharylic acid (Claeys et al., 2004a, b) and oxalic acid (Sempéré and Kawamura, 1996; Kawamura and Sakaguchi, 1999) are low volatile compounds and can contribute at least in part to the SOA mass. Other products, such as methylglyoxal (also identified by Liu et al., 2009), were previously reported to potentially form low volatility compounds through reactive pathways during droplets evaporation and products accretion (Loeffler et al., 2006; Paulsen et al., 2006). Therefore, the occurrence of additional formation of high molecular weight products from smaller products, such as methylglyoxal, induced by water evaporation may contribute to the SOA mass. In addition, the unidentified high molecular weight multifunctional compounds are believed to be sufficiently low volatile to remain predominantly in the particle phase upon water droplets evaporation. Nevertheless, the contribution of each of these identified or unidentified products to the observed SOA cannot be evaluated because the chemical analysis of SOA was not performed in this work. Further investigations are thus needed, especially focussing on the chemical composition of SOA formed upon cloud droplet evaporation.

3.3 SOA mass yield and atmospheric implications

In order to determine the SOA mass yield, we evaluated first the particle losses in our experimental setup. This estimation was determined on the basis of four nebulization experiments of aqueous solutions containing NaCl at 100 mg L^{-1} using the experimental setup described in Fig. 1. Although particles transmission efficiencies can slightly differ between organic and inorganic particles, NaCl was chosen to estimate the transmission efficiencies of the setup for two reasons: i) NaCl is exclusively in the particulate phase which is not the case for most of the organic species; ii) Na^+ and Cl^- can be quantified with high level of precision in both water and aerosol phases. The results have shown that the particles transmission efficiency from our system was only 11.3±2.5%. This low efficiency may be due to the experimental set up which contains a guard flask and a small mixing chamber, made of Teflon, which is highly electrostatic. Assuming the same loss for organic particles, we used this value to evaluate the SOA mass yield. In this kind of experiments, the determined yields depend on several experimental parameters such as the reactant concentrations and the reaction time. This yield was calculated at each reaction time as the ratio between the amount of SOA formed in milligram per liter of evaporated water and the consumed methacrolein in milligram per liter of evaporated water (Table 2). The obtained amount of SOA (14–33 mg L^{-1} for reaction times 9.50–22 h) is in good agreement (within the uncertainties) with the values obtained by Michaud et al. (2009) (19–41 mg L^{-1} for the same reaction times) who performed an independent calculation based on volatility measurements, and which does not integrate the particle transmission efficiencies of the setup. The mass yields estimated here depend on the reaction time but a global yield of 2–12% can be assessed (Table 2). This global yield is higher than the 1–4% mass yield of SOA formed through direct photooxidation of isoprene in the gas phase, and thus, it should enhance the total mass of SOA formed from isoprene in the atmosphere. To evaluate more accurately the importance of these aqueous processes in SOA production in the troposphere, further works are still needed. In particular, the relevance of these processes has to be investigated considering methacrolein aqueous phase concentrations and reaction times consistent with those observed in cloud droplets.

4 Conclusions

This work reports an experimental study of the aqueous phase reaction of methacrolein with OH radicals, which is one of the major oxidant in the tropospheric aqueous phase. The fate of the obtained solutions was investigated upon water droplets evaporation. The aqueous phase reaction products were characterized using ESI-MS, ESI-MS/MS and HPLC-APCI-MS. Several low volatile compounds, such as oxalic acid and dihydroxymethacrilic acid, were formed along with other unidentified higher molecular weight multifunctional products. The HPLC-APCI-MS and the MS/MS analyses of the unidentified products associate them to multiple isomers containing carboxylic acids, oxo-carboxylic acids and hydroxy-carbonyls functions. They also show that some of these reaction products can be assimilated to oligomers. The time profiles of these products point out that their formation can involve radical mechanisms. The ability of these compounds to produce SOA upon water droplets evaporation was, for the first time to our knowledge, experimentally examined by nebulizing and drying the reaction samples, in order to simulate a cloud evaporation process. The results clearly showed a significant production of SOA. A clear evolution of the particle size distributions with the reaction time was obtained: an increase of the aerosol mass from 0.03 $\mu g\,m^{-3}$ to 27.8 $\mu g\,m^{-3}$, within 22 h of reaction was observed. From these results, a SOA mass yield of 2–12% was determined. Our results have experimentally evidenced that cloud processes of methacrolein can produce, through photooxidation reactions, significant amounts of SOA. Finally, since methacrolein is one of the major oxidation products of isoprene, which is the main emitted VOC on the global scale, it can be anticipated that in-cloud processes can form significant amounts of SOA, which previously have not been taken into account for a global estimation of SOA atmospheric impacts. These SOA formation pathways should be further investigated to better understand the processes involved in the formation of low volatile products and the way they contribute to SOA formation. Moreover, in order to better evaluate the relevance of these processes in the production of SOA at a regional or global scale, further works are still needed, considering reaction conditions that compare to the real troposphere, in term of (i) reactants concentrations, (ii) aqueous phase reaction time, and (iii) composition of the clouds droplets (SVOCs and oxidants – such as NO_3, Cl, SO_4^-).

Acknowledgements. This study was funded by the French PN-LEFE-CHAT (Programme National-Les Enveloppes Fluides et l'Environnement-Chimie Atmosphérique), by the Provence-Alpes-Côte-d'Azur Region, and by the French ERICHE network.

Edited by: V. F. McNeill

References

Altieri, K. E., Carlton, A. G., Lim, H., Turpin, B. J., and Seitzinger, S. P.: Evidence for Oligomer Formation in Clouds: Reactions of Isoprene Oxidation Products. Environ. Sci. Technol., 40, 4956–4960, 2006.

Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Klein, G. C., and Marshall, A. G.: Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry, Atmos. Environ., 42, 1476–1490, 2008.

Blando, J. D. and Turpin, B. J.: Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility, Atmos. Environ., 34, 1623–1632, 2000.

Carlton, A. G., Turpin, B. J., Lim, H., Altieri, K. E., and Seitzinger, S.: Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds, Geophys. Res. Lett., 33, L06822/1–L06822/4, doi:10.1029/2005GL025374, 2006.

Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Seitzinger, S., Reff, A., Lim, H., and Ervens, B.: Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments, Atmos. Environ., 41, 7588–7602, 2007.

Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., Artaxo, P., and Maenhaut, W.: Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene, Science (Washington DC, USA), 303, 1173–1176, 2004a

Claeys, M., Wang, W., Ion, A. C., Kourtchev, I., Gelencser, A., and Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide, Atmos. Environ., 38, 4093–4098, 2004b.

Dommen, J., Metzger, A., Duplissy, J., Kalberer, M., Alfarra, M. R., Gascho, A., Weingartner, E., Prevot, A. S. H., Verheggen, B., and Baltensperger, U.: Laboratory observation of oligomers in the aerosol from isoprene/NO_x photooxidation, Geophys. Res. Lett., 33, L13805/1–L13805/5, doi:10.1029/2006GL026523, 2006.

Dron, J., Eyglunent, G., Temime-Roussel, B., Marchand, N., and Wortham, H.: Carboxylic acid functional group analysis using constant neutral loss scanning-mass spectrometry, Anal. Chim. Acta, 605, 61–69, 2007.

Edney, E. O., Kleindienst, T. E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Wang, W., and Claeys, M.: Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NO_x/SO_2/air mixtures and their detection in ambient $PM_{2.5}$ samples collected in the eastern United States, Atmos. Environ., 39, 5281–5289, 2005.

Ervens, B., George, C., Williams, J. E., Buxton, G. V., Salmon, G. A., Bydder, M., Wilkinson, F., Dentener, F., Mirabel, P., Wolke, R., and Herrmann, H.: CAPRAM2.4 (MODAC mechanism): An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application, J. Geophys. Res., 108(D14), 4426, doi:10.1029/2002JD002202, 2003.

Ervens, B., Feingold, G., Frost, G. J., and Kreidenweis, S. M.: A modelling study of aqueous production of dicarboxylic acids, Part 1: Chemical pathways and organic mass production, J. Geophys. Res., 109, D15205, doi:10.1029/2003JD004387, 2004a.

Ervens, B., Feingold, G., Clegg, S. L., and Kreidenweis, S. M.: A modelling study of aqueous production of dicarboxylic acids, Part 2: Impact on cloud microphysics, J. Geophys. Res., 109, D15206, doi:10.1029/2003JD004575, 2004b.

Ervens, B., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Kreidensweis, S. M., and Feingold, G.: Secondary organic aerosol yields from cloud-processing of isoprene oxidation products, Geophys. Res. Lett., 35, L02816/1–L02816/5, doi:10.1029/2007GL031828, 2008.

Gelencsér, and Varga, Z.: Evaluation of the atmospheric significance of multiphase reactions in atmospheric secondary organic aerosol formation, Atmos. Chem. Phys., 5, 2823–2831, 2005, http://www.atmos-chem-phys.net/5/2823/2005/.

Guzmán, M. I., Colussi, A. I., and Hoffmann, M. R.: Photoinduced oligomerization of aqueous pyruvic acid, J. Phys. Chem. A, 110, 3619–3626, 2006.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, Atmos. Chem. Phys., 5, 1053–1123, 2005, http://www.atmos-chem-phys.net/5/1053/2005/.

Kawamura, K. and Sakaguchi, F.: Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. J. Geophys. Res., 104(D3), 3501–3509, 1999.

Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene Photooxidation, Environ. Sci. Technol., 40, 1869–1877, 2006.

Lee, W., Baasandorj, M., Stevens P. S., and Hites, R. A.: Monitoring OH-Initiated Oxidation Kinetics of Isoprene and Its Products Using Online Mass Spectrometry, Environ. Sci. Technol., 39, 1030–1036, 2005.

Liao, H., Adams, P. J., Seinfeld, J. H., Mickley, L. J., and Jacob, D. J.: Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified GCM simulation, J. Geophys. Res., 108(D1), 4001, doi:10.1029/2001JD001260, 2003.

Lim H., Carlton A. G., and Turpin B. J.: Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: model simulations. Environ. Sci. Technol., 39, 4441–4446, 2005.

Liu, Yao, El Haddad, I., Scarfogliero, M., Nieto-Gligorovski, L., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Picquet-Varrault, B., and Monod, A.: In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 1: Aqueous phase photooxidation, Atmos. Chem. Phys., 9, 5093–5105, 2009, http://www.atmos-chem-phys.net/9/5093/2009/.

Loeffler, K. W., Koehler, C. A., Paul, N. M., and De Haan, D. O.: Oligomer formation in evaporating aqueous glyoxal and methyl glyoxal solutions, Environ. Sci. Technol., 40, 6318–6323, 2006.

Michaud, V., El Haddad, I., Liu, Yao, Sellegri, K., Laj, P., Villani, P., Picard, D., Marchand, N., and Monod, A.: In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 3: Hygroscopic and volatility properties of the formed secondary organic aerosol, Atmos. Chem. Phys., 9, 5119–5130, 2009, http://www.atmos-chem-phys.net/9/5119/2009/.

Monod, A., Chebbi, A., Durand-Jolibois, R., and Carlier, P.: Oxidation of methanol by hydroxyl radicals in aqueous solution under simulated cloud droplet conditions, Atmos. Environ., 34, 5283–5294, 2000.

Müller, J.-F., Stavrakou, T., Wallens, S., De Smedt, I., Van Roozendael, M., Potosnak, M. J., Rinne, J., Munger, B., Goldstein, A., and Guenther, A. B.: Global isoprene emissions estimated using MEGAN, ECMWF analyses and a detailed canopy environment model, Atmos. Chem. Phys., 8, 1329–1341, 2008, http://www.atmos-chem-phys.net/8/1329/2008/.

Paulsen, D., Weingartner, E., Alfarra, M. R., and Baltensperger, U.: Volatility measurements of photochemically and nebulizer-generated organic aerosol particles, J. Aerosol Sci., 37, 1025–1051, 2006.

Poulain, L., Monod, A., and Wortham, H.: Development of a new on-line mass spectrometer to study the reactivity of soluble organic compounds in the aqueous phase under tropospheric conditions: Application to OH-oxidation of N-methylpyrrolidone, J. Photoch. Photobio. A, 187, 10–23, 2007.

Sempere, R. and Kawamura, K.: Low molecular weight dicarboxylic acids and related polar compounds in the remote marine rain samples collected from western Pacific, Atmos. Environ., 30, 1609–1619, 1996.

Sokal, R. R. and Rohlf, F. J.: Biometry, 2 ed., Freeman, New York, USA, 1981.

Surratt, J. D., Murphy, S. M., Kroll, J. H., Ng, N. L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene, J. Phys. Chem. A, 110, 9665–9690, 2006.

van Pinxteren, D., Plewka, A., Hofmann, D., Mueller, K.; Kramberger, H., Svrcina, B., Baechmann, K., Jaeschke, W., Mertes, S., Collett, J. L., and Herrmann, H.: Schmuecke hill cap cloud and valley stations aerosol characterisation during FEBUKO (II): Organic compounds, Atmos. Environ., 39, 4305–4320, 2005.

III.3 Impact de la réactivité de la MACR et de la MVK en phase aqueuse sur la formation de nouveaux AOS

Ce travail a permis de mettre en évidence pour la première fois l'apparition d'oligomères de très hautes masses moléculaires (jusqu'à 1400 uma) à partir des deux précurseurs (MACR et MVK) avec des concentrations initiales élevées (20 mM). Cette mise en évidence a été réalisée par nos soins lors de la campagne de Grenoble à l'aide de l'instrument LTQ-ORBITRAP en mode basse résolution de l'IPAG (équipe de R. Thissen) et en collaboration avec une équipe du LGGE (G. Salique et D. Voisin). Cet instrument nous a permis ensuite de réaliser des spectres de masse à très haute résolution, mais leurs interprétations, réalisées par les équipes de Grenoble, sont en cours et ne sont donc pas présentés dans cet article.
De retour de campagne au LCP, nous avons réalisé des tests complémentaires sur les mêmes solutions en ESI-MS (Varian 1200L, de notre équipe), et nous avons réalisé des études de formation d'AOS à partir des mêmes solutions aqueuses, en collaboration avec El Zein (DEA, 2010) et El Haddad.

Article 4, "Oligomer and SOA formation through atmospheric aqueous phase processing of methacrolein and methyl vinyl ketone"

Liu Yao [1], El Zein Atallah [1], Siekmann Franc [1],Salque Guillaume [2], El Haddad Imad [1], Temime-Roussel Brice [1], Voisin Didier [2] Thissen Roland [3], Monod Anne [1]

[1] Universités d'Aix-Marseille I, II et III – CNRS, UMR 6264: Laboratoire Chimie Provence, Equipe: IRA, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseilles Cedex 3, France
[2] Université Joseph Fourier, Laboratoire de Glaciologie et Geophysique de l'Environnement, OSUG, 54 rue Molière, 38402 Saint Martin d'Hères, France
[3] Université Joseph Fourier, Laboratoire de Planétologie de Grenoble, CNRS, UMR 5109, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

Oligomer and SOA formation through atmospheric aqueous phase processing of methacrolein and methyl vinyl ketone

Journal:	*Environmental Science & Technology*
Manuscript ID:	es-2010-036404.R1
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	n/a

Complete List of Authors:	Liu, Yao; laboratoire chimie provence-IRA, case 29 El Zein, Atallah; laboratoire chimie provence-IRA, case 29 Siekmann, Franc; laboratoire chimie provence-IRA, case 29 Salque, Guillaume; Laboratoire de Glaciologie et Geophysique de l'Environnement, OSUG El Haddad, Imad; laboratoire chimie provence-IRA, case 29 Temime-Roussel, Brice; laboratoire chimie provence-IRA, case 29 Voisin, Didier; Laboratoire de Glaciologie et Geophysique de l'Environnement, OSUG Thissen, Roland; Laboratoire de Planétologie de Grenoble, CNRS, UMR 5109 Monod, Anne; laboratoire chimie provence-IRA, case 29

SCHOLARONE™
Manuscripts

Oligomer and SOA formation through atmospheric aqueous phase processing of methacrolein and methyl vinyl ketone

Yao Liu [1], Atallah El Zein [1], Frank Siekmann [1], Guillaume Salque [2], Imad El Haddad [1], Brice Temime-Roussel [1], Didier Voisin [2] Roland Thissen [3], Anne Monod [1]

[1] Universités d'Aix-Marseille I, II et III – CNRS, UMR 6264: Laboratoire Chimie Provence, Equipe: IRA, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseilles Cedex 3, France

[2] Université Joseph Fourier, Laboratoire de Glaciologie et Geophysique de l'Environnement, OSUG, 54 rue Molière, 38402 Saint Martin d'Hères, France

[3] Université Joseph Fourier, Laboratoire de Planétologie de Grenoble, CNRS, UMR 5109, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

Abstract

This work investigates the ability of methacrolein (MACR) and methyl vinyl ketone (MVK) (the two main gas phase atmospheric oxidation products of isoprene) to form secondary organic aerosol (SOA) upon aqueous phase OH-oxidation and water evaporation. It explores the effects of precursors (chemical structure and initial concentration) on the formation of SOA. For these two precursors, ESI-MS analysis of the aqueous phase chemical composition brought clear evidence for the formation of oligomer systems having a mass range up to 400 amu for initial precursor concentration of 4 mM (called here "low" concentration), and up to 1400 amu for high concentration precursors (20 mM). The effect of initial concentrations of MACR and MVK resulted in important differences on oligomer formation. The intensity of oligomers became increasingly important as precursor concentration increased. These oligomers were responsible for the SOA formation during nebulization experiments. The mass concentration of these SOA increased significantly with the reaction time. After 21 h of reaction, the aerosol mass concentration was about 13 and 50 times higher than the initial aerosol mass concentration for "low" and high precursor concentrations, respectively. The evaluated SOA mass yield ranged from 5 to 10%, depending on the reaction advancement. These results provide strong experimental evidence that the wet aerosol might contribute to the atmospheric SOA mass and induce important effects on atmospheric aerosol aging.

1 Introduction

Secondary organic aerosol (SOA) formation through atmospheric aqueous phase processing attracts more and more attention. The hypothesized pathway for this SOA formation is as follows: reactive volatile organic compounds (VOC) are oxidized in the gas phase to form water-soluble compounds that readily partition into the aqueous phase, and undergo further oxidation in the liquid phase, to form less volatile products. Some reactions are more favorable to take place in the aqueous phase (e.g. hydration, accretion reactions, polymerization…), leading to products that can not be formed by gas phase chemistry. Upon water evaporation, these less volatile products remain at least in part in the particle phase, leading to SOA formation (***1***). Recently, Tan (***2***) and Ervens and Volkamer (***3***) pointed out that the chemical processes occurring in the aqueous phase of clouds are different than those occurring in wet aerosol. The product complexity and oligomer formation becomes increasingly important as precursor concentrations increase from those typically seen in clouds to those typically seen in wet aerosols.

The concentration of water soluble organic compounds observed in cloud droplets is between 0.01 and 60 µg/L (***4-6***). However, to our knowledge, no field study has focused on the concentrations of organic compounds in the aqueous phase of wet aerosol. According to Herrmann (***7***), the ionic strength can reach 8-19 M in wet aerosols, which is 40 to 10^5 times higher than the one measured in clouds and fogs. The great difference of ionic strength between wet aerosol and clouds or fogs leads us to assume that the concentrations of organic compounds in wet aerosol may also be much higher than those in clouds or fogs. Total carbonyl functions have been measured by several groups (***8-10***), in many locations. They typically amount for a few to 30% of the mass of the organic fraction of the ambient aerosol. As the organic fraction of the aerosol typically represent half of the ambient dry aerosol mass, carbonyl functions can reasonably represent up to 10% of the mass of dry aerosol. As the inorganic fraction by itself contributes to the ionic strength estimated by Herrmann (***7***) for wet aerosols, it is not unreasonable to estimate that carbonyl functions total concentration may reach up to 1M in wet aerosol.

The formation of oligomers in the aqueous phase under wet aerosol conditions has been supported by several laboratory studies. The precursors studied mostly derive from isoprene photooxidation, and they were mostly studied under wet aerosol conditions (initial concentration ranging from 0.2 to 10 mM as shown below). In this regard, aqueous phase oligomer formation was observed from pyruvic acid (5-10 mM) (***11, 12***); from glyoxal (2 mM)

(***13***); from methylglyoxal (2 mM) (***14***); from glycolaldehyde (1 mM) (***15***); from methacrolein (0.2-4 mM) (***16, 17***) and from methyl vinyl ketone (0.2 mM) (***17***). The observed oligomers have high molecular masses (up to 400 amu) and thus can potentially contribute to SOA formation upon aqueous phase evaporation.

Methacrolein (MACR) and Methyl vinyl ketone (MVK) are major gas phase reaction products of isoprene. The OH-oxidation of MACR and MVK in the aqueous phase has been investigated, but only at one initial concentration for each compound: 0.2 mM of MVK (***17***) and 4 mM of MACR (***18***). Tan et al., (***2***) and (***19***) reported that initial concentrations between 0.03 and 3 mM of glyoxal and methylglyoxal have a significant impact on oligomer formation. The aim of this study is to investigate i) the ability of MACR and MVK to form oligomers via photooxidation in the aqueous phase under wet aerosol conditions at two different initial concentrations; ii) the contribution of these oligomers to SOA mass after water evaporation; iii) to explore the effects of precursor (chemical structure and initial concentration) on SOA formation.

2 Experimental conditions

In order to investigate the fate of MACR and MVK in the aqueous phase, their photochemical aqueous-phase OH-oxidation were investigated. The aqueous solutions obtained at different reaction times were analyzed by electrospray mass spectrometry, and then nebulized. The obtained SOA after nebulization was tracked using a SMPS.

2.1 Photoreactor

Oligomers and SOA formation from MACR and MVK through aqueous phase photooxidation have been investigated. OH radicals were produced using continuous photolysis of H_2O_2 in an aqueous phase photoreactor described previously by Liu (***18***). Briefly, it is a Pyrex thermostated reactor of 450 cm^3, equipped with a Xenon arc lamp (300 W; Oriel). A Pyrex filter was employed to remove the UV irradiation below 300 nm, resulting in an irradiance spectrum comparable to that of the sun at earth's ground level, but with only half of its intensity. The absence of direct photolysis of MACR and MVK was controlled through experiments of direct photolysis of MACR and MVK (with no H_2O_2) during 21 h. It was also verified that the reaction towards H_2O_2 in the dark did not degrade significantly MACR and MVK, within 24h.

2.2 Analysis of the aqueous phase solutions

The aqueous phase composition was analyzed by a linear trap quadrupole (LTQ) mass spectrometer equipped with ion max electrospray ionization (ESI) source. Samples from the aqueous phase photoreactor were mixed with methanol (50/50%) a few minutes before infusing into the ESI source region at a flow rate of 5 μL min^{-1}. Data were collected in both positive and negative ionization modes over the mass range of 50–1500 amu, with transfer capillary voltage of +47.9 V and -28 V respectively at 275 °C. The source and tube lens voltage were fixed at 3.5 kV and 40 V in the positive mode and 3 kV and -30 V in the negative mode. Tube lens voltages were kept low enough to avoid as much Collision Induced Dissociation in the skimmer area as possible.

The time profile of MACR and MVK were followed by GC-FID with the same analytical method as presented by El Haddad (***16***) and Liu (***18***). The details of the GC-FID conditions are shown in the supplementary information 10.

2.3 Nebulization experiments

In order to simulate droplet evaporation processes, liquid samples taken from the photoreactor at specific reaction times were nebulized (using a TSI 3079 atomizer at a flow rate of 3.2 L min^{-1}). The obtained submicrometer water droplets were dried using a combination of pure dry air, at a flow rate of 3.2 L min^{-1} and a silica gel diffusion dryer (see the experimental setup in Figure S1). After drying, the aerosol was delivered into a 30 L polypropylene mixing chamber. The size distributions of the generated aerosol at different aqueous phase reaction times were characterised using a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) connected directly to the mixing chamber. The SMPS was composed of a long column Differential Mobility Analyzer (LDMA, GRIMM Inc.) and a Condensation Particle Counter (CPC, model 5.403, GRIMM Inc.). The flow rates of DMA aerosol and sheath operating were 0.3 and 3 L min^{-1}, respectively. These settings permit us to measure formed aerosol with the diameter ranged between 11.1 and 1083 nm within 6 min 46 s. Prior to each new nebulization experiment, aerosol blanks were recorded following the same procedure by nebulisation of pure water (18.MΩ.cm^{-1}).

2.4 Aqueous phase photo-oxidation: experimental conditions

In order to investigate the influence of initial concentrations on oligomer formation, OH-oxidations of MACR and MVK were performed at two different initial concentrations:

1) “high concentration” experiments with 20 mM of MACR or MVK and 1 M H_2O_2

2) “low concentration” experiments with 4 mM of MACR or MVK and 0.4 M H_2O_2.

These experiments were performed at 25 °C and "free" pH (unbuffered solutions), during 5 to 20 hours. The initial concentrations of precursors and H_2O_2 were chosen in order to favor reaction of OH radical with precursors in front of reaction OH radical with H_2O_2 (by more than 70%).

3 Results and discussions

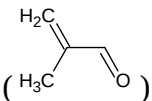
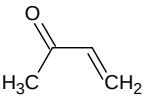
3.1 Aqueous phase characterization

Shown in Figure 1 are the mass spectra between 100 and 1500 amu recorded in the positive mode of the ESI, before (0h, in grey) and after (5h or 20h, in black) OH-oxidation of MACR and MVK at 2 different precursor initial concentrations.

The mass spectra, recorded at 5h and 20h of MACR and MVK (respectively) aqueous phase photooxidation under "high concentration" conditions (Figure 1a and c), show the formation of oligomer systems with the molecular mass up to 1400 amu, which is up to 20 times higher than the studied precursor masses (70 amu). In the case of MVK OH-oxidation, the ions mass distribution displays a highly regular pattern of mass differences of 70 amu, which corresponds to the molecular mass of MVK.

In contrast, under diluted conditions, the fragment ions cluster in the mass range between 100 and 600 amu for both MACR and MVK OH-oxidation experiments, no molecular weight ions have been observed above 600 amu. Additionally, below 600 amu, the most intense peaks are different than those observed during experiments carried out under more concentrated conditions. These observations may illustrate the differences in the chemical composition of the oxidation products of MACR and MVK under diluted and concentrated conditions, highlighting the impact of precursor initial concentrations on product formation. Such dependencies have been pointed out by Tan (***2, 19***) for glyoxal and methylglyoxal OH-oxidation experiments between 0.03 mM and 3 mM; the authors suggested that product complexity increases substantially as precursor concentration increases.

Regardless the initial concentrations of MACR and MVK, the mass spectra obtained upon the OH-oxidation of these two precursors exhibit fundamentally different distributions: in fact, compared to the ions derived from MVK OH-oxidation, the distribution of those recorded from MACR OH-oxidation show a less regular pattern with varying mass differences of 16, 18 and 70 amu (Figure 1a and c). These features can be most likely related to the different chemical structure of the two isomeric precursors (MACR and MVK) studied here.

Although MACR () and MVK () are both unsaturated conjugated carbonyls, their structures and hence their oxidation mechanisms are greatly different: MACR is an aldehyde that undergoes OH-addition on the double bond and OH-oxidation through H-abstraction on the carbonyl group (***18***). In contrast, MVK is a ketone that can undergo OH-addition on the double bond (***17***). This ketone can undergo keto-enol tautomerism giving rise to the corresponding enol (***20***); or transformation into crotonaldehyde in water with acid catalyst (***17***). Such different behaviors in water between the two isomeric compounds might induce different oligomer formation mechanism, and explain the differences observed between these two oligomer systems.

Comparison between the mass spectra obtained by OH-oxidation of MACR and MVK (4 mM) in our experiments (Figure 1c and d) with those obtained by Zhang (***17***), obtained from OH-oxidation of MACR and MVK (0.2 mM), shows that several ions with the same molecular mass were observed in the positive mode, such as 153^+, 169^+, 181^+, 197^+ and 213^+ for MVK, and 171^+, 197^+ and 213^+ for MACR. However, more ions were observed in the present work. Since the initial concentration used in our experiments is 20 times more concentrated than the one used by Zhang (***17***), this difference might be explained by the initial concentration effects that has also been observed by Tan (***2, 19***).

Furthermore, the aqueous phase solutions of OH-oxidation of MVK (20 mM) at 5h of reaction were also analyzed by HPLC-ESI-MS in the positive and negative modes. Figure S2 (supplementary information 2) shows that the regular ions distribution pattern of mass differences of 70 amu corresponds to regularly spaced retention times in both modes. Furthermore, comparing the two chromatograms shows that the same retention times were obtained in both modes, with a constant mass difference of 42 amu, which may represent the same reaction products with a neutral loss of C_2H_2O or C_3H_6 group during the ionization in the negative mode or with the formation of proton, sodium and/or potassium adducts in the ionization source. The ions observed in the positive mode bear neutral hydroxyl and carbonyl moieties rather than carboxylic acids. In contrast, the ions observed in the negative mode might contain carboxylic acid functions that are easily detected in the negative ionization mode. Therefore, the observed oligomers contain hydroxyl, carbonyl and carboxylic functions.

3.1.1 Evidence for oligomer formation by OH oxidation

The high molecular weight ESI-MS ions observed in the present study can be associated with reaction products, subsequently referred to as "***Oligomers***", or with molecular adducts of low molecular weight oxidation products generated during ionization, a very common ESI analytical artifact. It is worthwhile noting that similar high molecular weight ions were also observed in previous work conducted at our laboratory investigating the aqueous phase MACR OH-oxidation under the conditions of "low" concentration experiments in the present study (***16, 18***). A number of experiments were performed at that time to confirm that these ions are related with high molecular weight reaction products. First, we found that MACR is inert towards H_2O_2 or direct photolysis, pointing out that the observed products clearly arose from OH-radical oxidation. Second, the analysis of synthesized artificial standard mixture of known reaction products at concentrations relevant to the experiments (i.e. methacrolein, methylglyoxal, hydroxyacetone, formic, acetic, pyruvic, oxalic, glyoxylic and methacrylic acids) demonstrated that such small molecular weight products did not give rise to high molecular weight ESI-MS ions. This feature supported the fact that the observed ions are formed by OH-oxidation and not by the clustering of known reaction products in the ionization source. Third, the chromatographic separation of the observed ions shown in El Haddad (***16***) strongly emphasized that these ions are not related to artifacts. Since in the present study we are investigating the oligomer formation at different precursor initial concentrations of a different precursor (MVK), and using slightly different analytical conditions, we have performed similarly a number of additional experiments and tests, listed below: i) Effect of the presence of methanol added prior to ESI-MS analysis; ii) MS^2 and MS^3 analysis; iii) ESI-MS capillary voltage test; iiv) MS response of standard mixtures; iv) Chromatographic separation of the observed ions. The details of these tests and results are shown in supplementary information 2-6. To summarize these tests, all of these tests show that these oligomers are not formed either by clustering and/or reacting with methanol, or by clustering the precursors or simple reaction products in the ESI ionization source. It is very unlikely that analytical artifacts are responsible for the detected high MW ions in the MS spectra, relating them to oligomers formed upon the aqueous phase OH-oxidation of MVK and MACR. Currently, we are not able to provide the exact molecular structure of these oligomers based only on the MS data. However, MS^2 and MS^3 analyses relate them to poly-functional high molecular weight compounds containing hydroxyl, carbonyl and acid functions as they lose upon their collision induced fragmentation H_2O, CO, HCHO and CO_2.

3.1.2 Concentration time profiles of oligomers

The oligomer formation from MACR and MVK as a function of the reaction time was also followed by ESI-MS. Figure 2 shows the oligomer formation from MVK under "high concentration" conditions at 0h, 3h, 5h, 10h, 15h and 20h in the positive mode. Based on their time dependency, the oligomers can be classified into two categories which exhibit distinct time profiles: compounds with MW between 100 and 400 amu, referred to as "smaller MW oligomers", and compounds having MW above 400 amu, referred to as "higher MW oligomers" (Figure 2).

The "smaller MW oligomers" are formed readily at the beginning of the reaction, and decrease after 2.5h. This evolution is illustrated for m/z=197^+, 283^+, 355^+ and 369^+ ions: their evolution versus the consumption of MVK is shown in Figure S7. The decrease observed after 2.5h may be caused by the OH-oxidation of the compounds corresponding to these ions, or by the formation of products with higher proton affinity in the ESI. Consequently, the "smaller MW oligomers" are likely primary reaction products, their formation does not involve any stable intermediate reaction products. It is thus likely that the chemical mechanism leading to the formation of these compounds proceeds via radical reactions, in good agreement with the mechanism pathways proposed by Guzman (***21***) and El Haddad (***16***), rather than ionic or molecular additions. This mechanism occurs somehow through the combination of radicals formed from the OH-oxidation of MACR and MVK with a precursor molecule or with another first generation radical. These primary reaction products may explain the deficit in the carbon balance observed during MVK OH-oxidation (***22***) and during MACR OH-oxidation (***18***).

In contrast, the "higher MW oligomers" appear after 3 hours of reaction, their intensities reach a maximum at 15h, and then decrease (Figure 2). This evolution has been clearly shown by further investigation of the evolution of m/z= 423^+, 633^+, 983^+ and 1053^+ fragment ions versus the consumption of MVK (Figure S7). These evolutions show clearly that they can be associated with second generation reaction products, which can be formed by radical mechanisms or by accretion mechanisms on first generation reaction products. A radical-radical mechanism has been proposed to explain the formation of higher carbon number products from OH-oxidation of glyoxal (***23, 3***). However, Yasmeen (***24***) observed the formation of oligomers by acetal/hemiacetal reaction and aldol condensation.

The time profile of MVK (Figure S10) shows a slow decrease during the first 3 hours, and a faster decrease after 3 hours, which corresponds to the beginning of the formation of "higher MW oligomers", and the decrease of the "smaller MW oligomers". It is thus possible that the

"higher MW oligomers" are formed from an initial precursor present in the "smaller MW oligomers" to which MVK monomers are added.

3.2 SOA formation

Considering the molecular mass range and the aqueous phase products observed in section 3.1, these compounds are expected to present particularly low volatility. The ability of these compounds to produce SOA upon water phase evaporation was experimentally examined by nebulizing and drying the reaction samples, using the setup schematized in Figure S1. The relative humidity is less than 45%. The average number size distributions of the resulting particles as a function of reaction time and the corresponding aerosol mass concentration (calculated assuming a particle density of 1 $g.cm^{-3}$, and for aerosols with diameter between 11 and 600 nm) is shown in Figure S8 for MVK oxidation under "high" and "low" concentration conditions.

Under MVK "high concentration" conditions (Table S8 and Figure S8), the aerosol mass concentration and number have increased from 0h to 21h by a factor of 50 and 5, respectively. For MVK "low concentration" conditions, these parameters have increased from 0h to 20h by a factor of 13 and 3.2, respectively. This evolution clearly highlights the ability of the aqueous phase photooxidation processes of MVK to produce aerosols upon water evaporation. The comparison of the physical characteristics of the formed aerosol between "high" and "low" concentration conditions shows that at 21h of reaction, under "high" initial concentration, the mass of the formed aerosols is 7.5 times higher. These differences can be explained by different initial concentrations inducing the formation of different oligomer systems as discussed in section 3.1.

3.2.1 SOA yield formed from MVK experiments

In order to estimate the concentrations of the organic compounds in the aqueous phase that induce SOA formation ($[SOA]_{aq}$) during the nebulization and thus the SOA yield, we determined the particle losses in our experimental setup. This estimation was made on the basis of a calibration performed by nebulization experiments of pure NaCl aqueous solutions at different concentrations (between 0.025 and 0.5 g/l) (Figure S9). NaCl was chosen for this estimation because of its low volatility, which can serve as a surrogate for low volatile organic species. We assumed that low volatile species and NaCl have the same behaviors (similar transmission and aerosol formation efficiencies) in our experimental setup. Figure 3 shows the estimated $[SOA]_{aq}$ as a function of the precursor's consumption. The concentration

of MACR and MVK were quantified by GC-FID (Supplementary information 10). Figure 3 shows that an excellent agreement was obtained between experiments performed in the same conditions (between MVK 1 and 2; and between MVK 3 and 4). The concentration of SOA_{aq} seems to be only influenced by the reaction advancement. It increases only slightly with the reaction time at low MVK consumption (below 0.1 mg/mL), and significantly after. This SOA formation pattern is well correlated with the formation of higher MW oligomers with the mass range between 400-1400 amu after 3h of reaction, as shown in Figure 2.

From these SOA concentrations, SOA yields can be assessed at each reaction time as the ratio between the amounts of SOA (in milligram per liter of evaporated water) and the consumed MVK (in milligram per liter of evaporated water). SOA mass yield of 5–10% was determined, and the quantity of SOA formed highly depends on the consumption of MVK (Figure 3). However, in the mixing chamber, the residence time of SOA is about 6 minutes, which can be insufficient to achieve gas/particle partitioning. It is thus probable that the quantity of SOA formed during nebulization is overestimated. Therefore, our experiments and yields might only represent the first minutes after the evaporation of the aerosol aqueous phase. Finally, in order to investigate the importance of atmospheric aqueous phase on SOA formation, and compare the obtained SOA yields with the SOA yields from laboratory studies of isoprene photooxidation (1-4%) (***25***), additional experiments with a wider range of initial concentrations that represent both cloud droplet and wet aerosol conditions need to be performed.

3.2.2 Comparison of SOA yields between MVK and MACR experiments

We have shown in a previous work (***16***), the ability of MACR oligomers to produce SOA upon water evaporation. The experiments were conducted under the same experimental conditions as here, corresponding to the "low concentration" conditions. SOA mass concentrations derived from the OH-oxidation/water droplet evaporation of MACR (***16***) and MVK (this work) are compared in Figure 3. MACR experiments, conducted under the same "low concentration" conditions as those of MVK, induce higher reaction advancements than MVK experiments. This result is in good agreement with the kinetic rate constants of OH-oxidation, which is higher for MACR than for MVK ($k_{OH(MACR)\ 25°C} = 1.0.10^{10}\ M^{-1}.s^{-1}$ and $k_{OH(MVK)\ 25°C} = 7.10^{9}\ M^{-1}.s^{-1}$) (***26***). Figure 3 shows that the quantity of SOA formed as a function of the reaction advancement for MACR is well correlated with those of MVK. The SOA yields from MACR OH-oxidation estimated by El Haddad (***16***) were between 1.6 and

11.7%, which is comparable to the 5-10% estimated here for MVK. Although the oligomeric pattern is wildly different for MACR and MVK, which are positional isomers, these two precursors show very similar SOA yields, depending only on the precursor's consumption, and thus on the reaction advancement.

3.2.3 Comparison between SOA mass concentration and oligomers observed in the aqueous phase

In order to get further insight into the origins of SOA, comparisons between the time profile of the SOA mass and the total mass intensities (TIC) obtained by mass spectrometry analysis of the aqueous solutions in both modes for MVK OH-oxidation experiments, under "high concentration" conditions, are shown in Figure 4. One experiment was performed over 5h (black dots) and another one over 20h (white dots).

A good correlation is observed between the SOA mass concentration and oligomer formation in the mass range between 400 and 1400 amu in both modes, and with mass range between 100-400 amu in the negative mode. This correlation did not appear when we compared with low molecular weight products in the mass range between 100 and 400 amu in the positive mode, which contain mostly primary reaction products (Figure S7). A similar behavior has been observed for MACR experiments (***16***). Thus, the SOA formation is most likely induced by low volatile oligomers with a mass range between 400 and 1400 amu or by low molecular weight compounds with the mass range between 100 and 400 amu, which are detected in the negative mode, i.e. containing carboxylic acid functions. These results provide strong experimental evidence that atmospheric aqueous phase processes can act, through photooxidation reactions, as important contributors to SOA mass in the troposphere.

Acknowledgements

This study was funded by the program, LEFE-CHAT (Programme National-Les Enveloppes Fluides et l'Environnement-Chimie Atmosphérique), the Provence-Alpes-Côte-d'Azur Region, the French embassy in Germany and the ANR blanc (project CUMULUS).

Supporting Information Available

Scheme of the experimental setup for aerosol generation (SI.1), evidence for oligomers formation (SI.2-6), evolution of intensities of several ions (SI.7), SOA characterization and quantification (SI.8 and 9), measurement of MACR and MVK (SI.10). This material is available free of charge via the internet at http://pubs.acs.org/

Literature Cited

(1) Carlton, A. G.; Wiedinmyer, C.; Kroll, J. H. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. Atmos. Chem. Phys. **2009**, 9, 4987-5005.

(2) Tan, Y.; Perri, M. J.; Seitzinger, S. P.; Turpin, B. J. Effects of precursor concentration and acídica sulfate in aqueous glyoxal-OH radical oxidation and implications for secondary organic aerosol. Environ. Sci. Technol. **2009**, 43, 8105-8112.

(3) Ervens, B.; Volkamer, R. Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles. Atmos. Chem. Phys. **2010**, 10, 8219-8244.

(4) Matsunaga S. N., Guenther A. B., Izawa Y., Wiedinmyer C., Greenberg P. J., Kawamura K. Importance of wet precipitation as a removal and transport process for atmospheric water soluble carbonyls. Atmos. Environ. **2007**, 41, 790-796.

(5) Chebbi, A. and Carlier, P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. Atmos. Environ. **1996**, 30, 4233–4249.

(6) van Pinxteren, D.; Plewka, A.; Hofmann, D.; Mueller, K.; Kramberger, H.; Svrcina, B.; Baechmann, K.; Jaeschke, W., Mertes, S.; Collett, J. L.; Herrmann, H. Schmuecke hill cap cloud and valley stations aerosol characterisation during FEBUKO (II): Organic compounds. Atmos. Environ. **2005**, 39, 4305–4320.

(7) Herrmann H. Kinetics of aqueous phase reaction relevant for atmospheric chemistry. Chem. Rev. **2003**, 103, 4691-4716.

(8) Dron, J.; El Haddad, I.; Temime-Roussel, B.; Jaffrezo, J.-L.; Wortham, H.; Marchand, N. Functional group composition of ambient and source organic aerosols determined by tandem mass spectrometry. Atmos. Chem. Phys. **2010**, 10, 7041–7055.

(9) Hawkins, L. N.; Russell, L. M. Oxidation of ketone groups in transported biomass burning aerosol from the 2008 Northern California Lightning Series fires. Atmos. Environ. **2010**, 44(34), 4142-4154, doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.07.036.

(10) Gilardoni, S.; Russell, L. M.; Sorooshian, A.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.; Bates, T. B.; Onash, T.; Quinn, P. K.; Allan, J.; Worsnop, D.; Williams, B. Regional Variation of Oxygenated Functional Groups in Aerosol Particles on Four East Coast Sampling Platforms During ICARTT 2004. A. Goldstein, Journal of Geophysical Research-Atmospheres. **2007**, Vol. 12: DOI10.101029/2006JD007737.

(11) Altieri, K. E.; Carlton, A. G.; Lim, H.; Turpin, B. J.; Seitzinger, S. P. Evidence for oligomer formation in clouds: reactions of isoprene oxidation products. Environ. Sci. Technol. **2006**, 40, 4956-4960.

(12) Carlton, A. G.; Turpin, B. J., Lim, H.; Altieri, K. E.; Seitzinger, S. Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds. Geophys. Res. Lett. **2006**, 33, L06822/1-L06822/4.

(13) Carlton, A. G.; Turpin, B. J.; Altieri, K. E.; Seitzinger, S.; Reff, A.; Lim, H.; Ervens, B. Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments. Atmos. Environ. **2007**, 41, 7588-7602.

(14) Altieri, K. E.; Seitzinger, S. P.; Carlton, A. G.; Turpin, B. J.; Klein, G. C.; Marshall, A. G. Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry. Atmos. Environ. **2008**, 42, 1476-1490.

(15) Perri, M. J.; Seitzinger, S. P.; Turpin, B. J. Secondary organic aerosol production from aqueous photooxidation of glycolaldehyde: laboratory experiments. Atmos. Environ. **2009**, 43, 1487–1497.

(16) El Haddad, I.; Liu Yao; Nieto-Gligorovski, L.; Michaud, V.; Temime-Roussel, B.; Quivet, E.; Marchand, N.; Sellegri, K.; Monod, A. In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 2: Formation of secondary organic aerosol. Atmos. Chem. Phys. **2009**, 9, 5107–5117.

(17) Zhang, X.; Z. Chen, M.; Zhao, Y. Laboratory simulation for the aqueous OH-oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein: significance to the in-cloud SOA production. Atmos. Chem. Phys. Discuss. **2010**, 10, 15595–15628.

(18) Liu, Yao; El Haddad, I.; Scarfogliero, M.; Nieto-Gligorovski, L.; Temime-Roussel, B.; Quivet, E.; Marchand, N.; Picquet-Varrault, B.; Monod, A. In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 1: Aqueous phase photooxidation. Atmos. Chem. Phys. **2009**, 9, 5093–5105.

(19) Tan, Y.; Carlton, G. A.; Seitzinger, S. P.; Turpin, B. J. SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: measurement and prediction of key products. Atmos. Environ. **2010**, article in press

(20) Smith, B. M.; March, J. March's advanced organic chemistry, reaction, mechanisms, and structure. John wiley & sons, inc. **2001**.

(21) Guzman, M. I.; Colussi, A. I.; Hoffmann, M. R. Photoinduced oligomerization of aqueous pyruvic acid. J. Phys. Chem. A, **2006**, 110, 3619–3626.

(22) Liu, Yao ; Manoukian, A.; Temime-Roussel, B.; Voisin, D.; Monod, A. Aqueous phase photooxidation of methyl vinyl ketone under simulated deliquescent aerosol conditions. In preparation.

(23) Lim, Y. B.; Tan, Y.; Perri, M. J.; Seitzinger, S. P.; Turpin, B. J. Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation. Atmos. Chem. Phys. 2010, 10, 10521-10539.

(24) Yasmeen, F.; Vermeylen, R.; Szmigielski, R.; Iinuma, Y.; Böge, O.; Herrmann, H.; Maenhaut, W.; Claeys, M. Terpenylic acid and related compounds: precursors for dimers in secondary organic aerosol from the ozonolysis of α and β-pinene. Atmos. Chem. Phys. Discuss. **2010**, 10, 10865-10888.

(25) Kroll, J. H.; Ng, N. L.; Murphy, S. M.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene Photooxidation. Environ. Sci. Technol. **2006**, 40, 1869-1877.

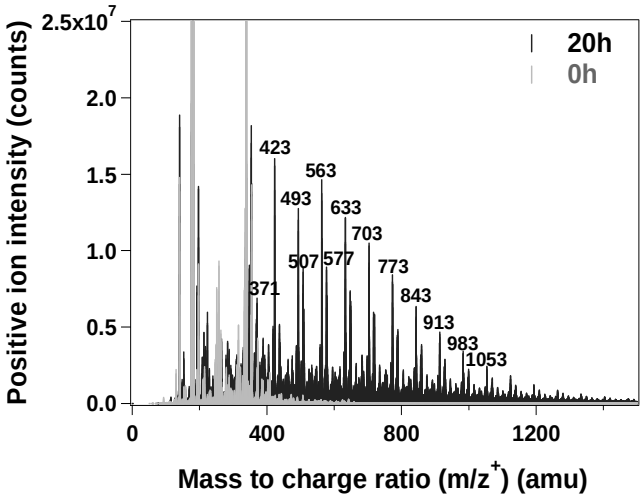
(26) Szeremeta, E.; Barzaghi, P.; Böge O., Herrmann, H.; Gmachowski, L.; Rudzinski, K. J. Aqueous-phase reactions of isoprene oxidation products with hydroxyl radicals, in: Atmospheric composition Change - Causes and Consequences - Local to Global, Michela Maione, Sandro Fuzzi (eds.), Aracne editrice S.r.l. **2009**.

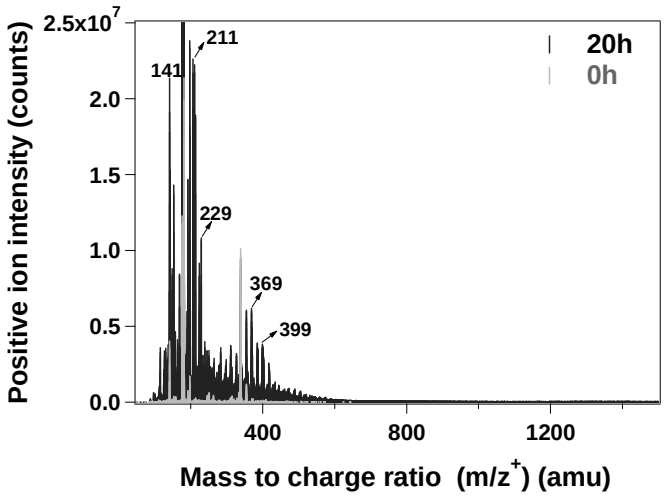
Table of Contents brief

The ability of methacrolein and methylvinyl ketone to form oligomers via aqueous phase photooxidation under wet aerosol conditions, and the contribution of these oligomers to SOA mass are reported.

(a) MVK “high concentration” exp

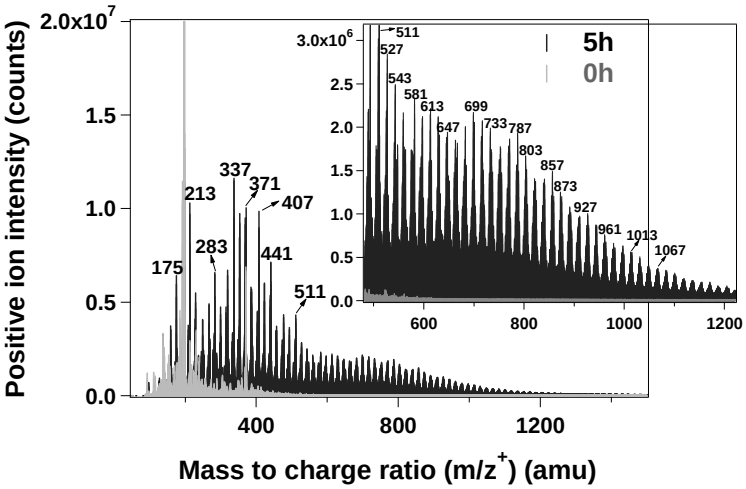
(b) MVK “low concentration” exp





(c) MACR “high concentration” exp

(d) MACR “low concentration” exp



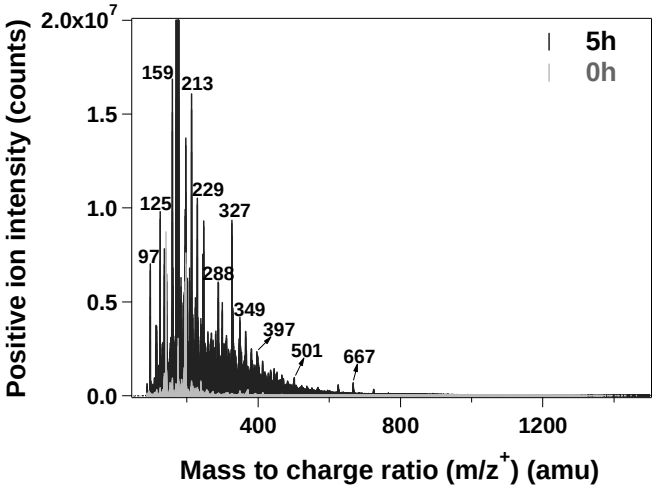


Figure 1. ESI-MS measurement of aqueous phase solution at 0h (grey) and after 5h or 20h (black) of OH-oxidation in the positive mode. “high concentration” experimental conditions correspond to [precursor] = 20 mM, [H_2O_2] = 1 M; “low concentration” experimental conditions correspond to [precursor] = 4 mM, [H_2O_2] = 0.4 M). An intensity zoom for the m/z region from 700 amu to 1200 amu is shown in figure (c).

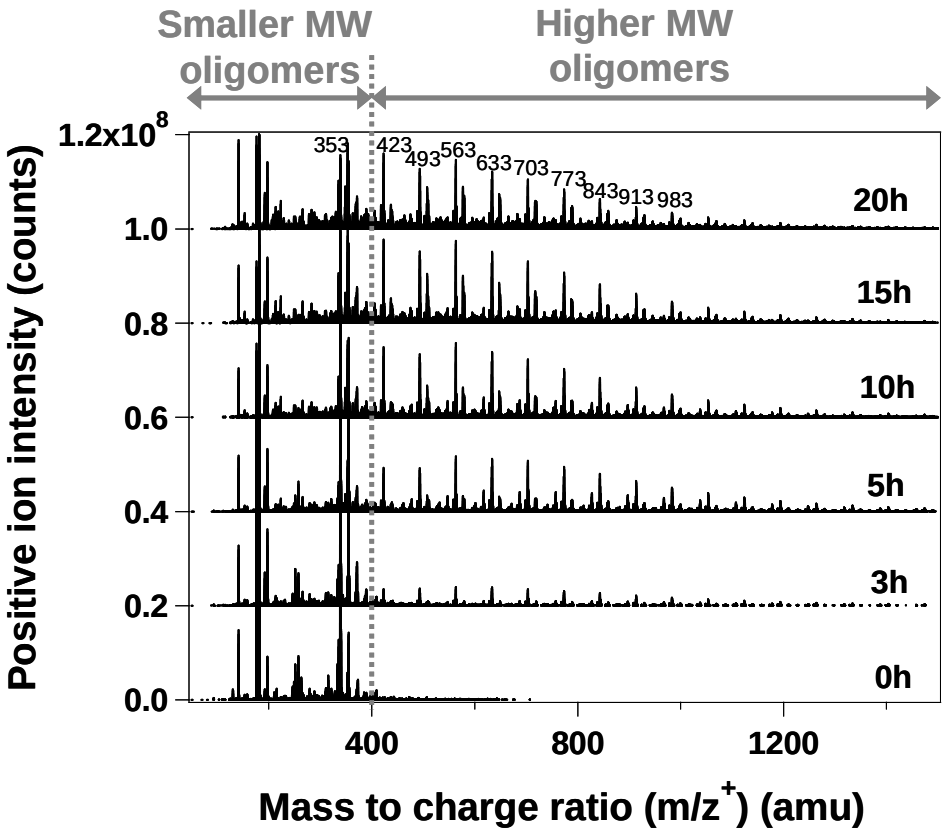


Figure 2. Time profiles of the mass spectra obtained by ESI-MS analysis from 50 to 1500 amu, during the aqueous phase OH-oxidation of methyl vinyl ketone under “high concentration” experimental conditions, in the positive mode.

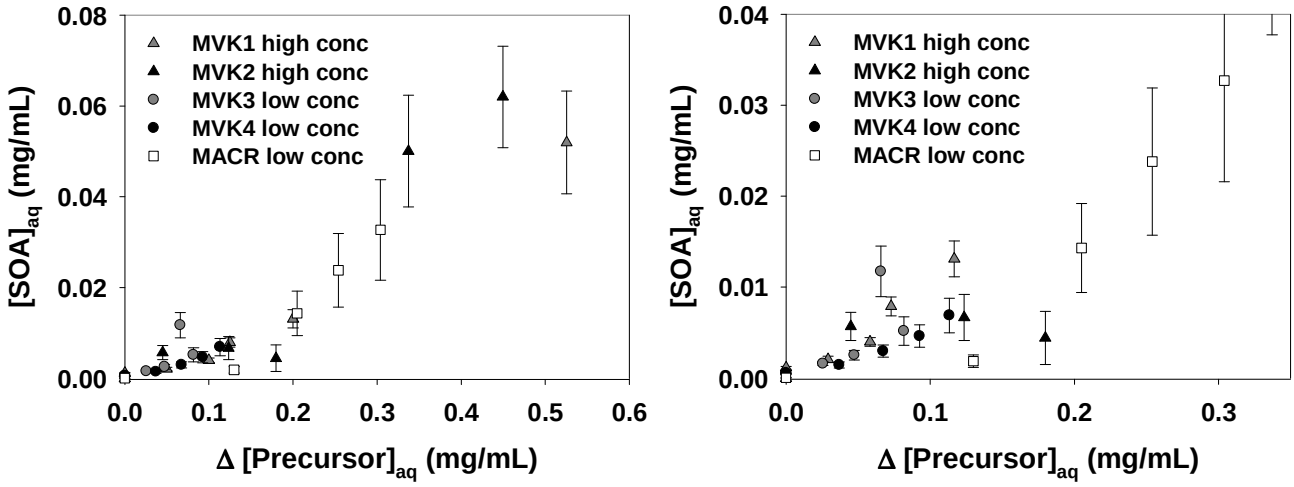


Figure 3. Evolution of the concentration of the organic compounds in aqueous phase that induce SOA formation ($[SOA]_{aq}$) during the nebulization as a function of MVK and MACR consumption (left). A zoom between 0 and 0.35 mg/mL of consumption of precursor is shown (right). $[SOA]_{aq}$ were estimated on the basis of a calibration of aerosol mass concentration during the nebulization of pure NaCl aqueous solutions at different concentrations (see calibration in figure S10).

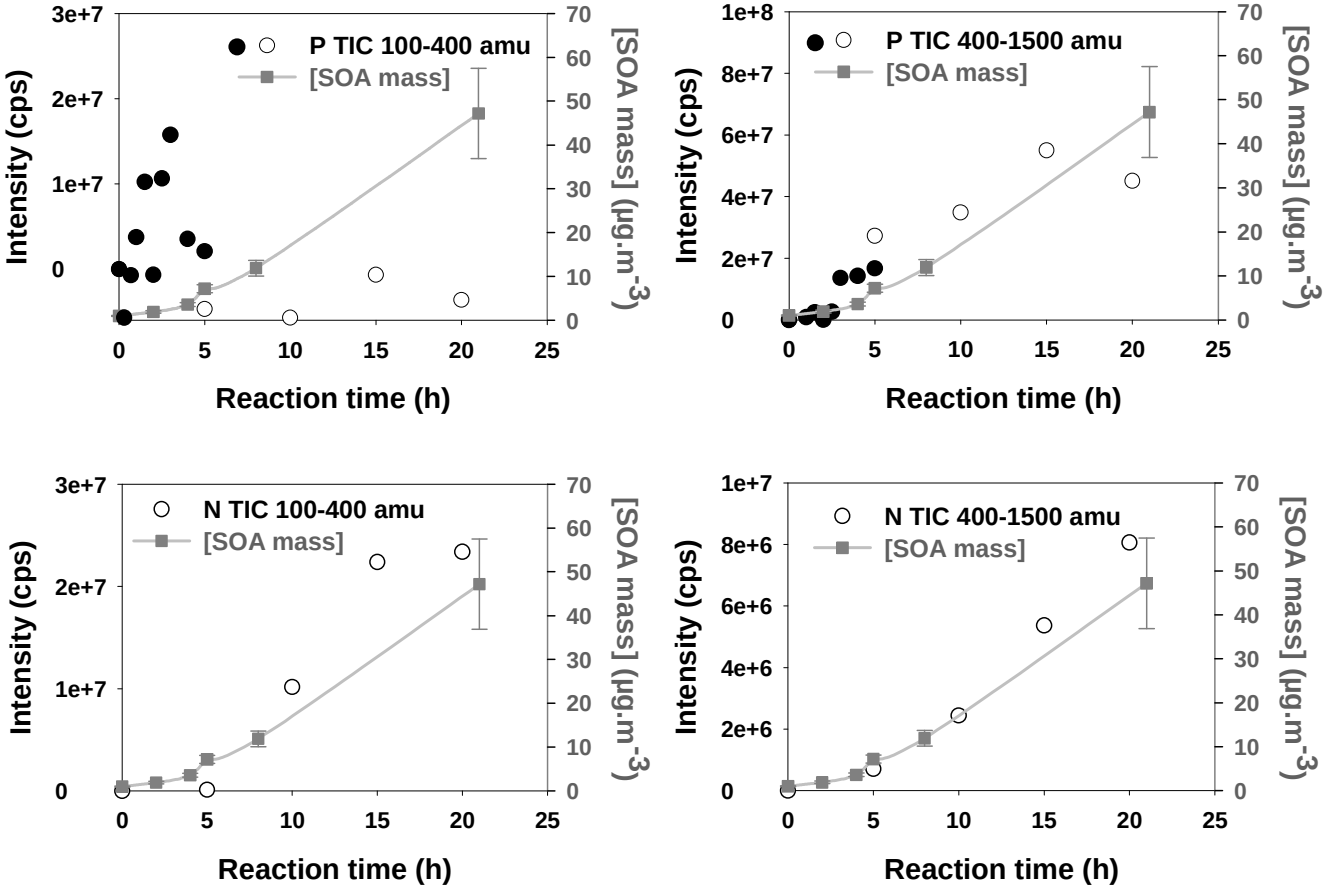


Figure 4. Comparison between the SOA mass concentration and the sum of the MS total ion current (TIC) of MVK under "high concentration" experimental conditions in the positive (P) and negative (N) modes as a function of the reaction time. One experiment was performed during 5h (black dots) and another one during 20h (white dots)).

Oligomer and SOA formation through atmospheric aqueous phase processing of methacrolein and methyl vinyl ketone

Yao Liu [1], Atallah El Zein [1], Frank Siekmann [1], Guillaume Salque [2], Imad El Haddad [1], Brice Temime-Roussel [1], Didier Voisin [2] Roland Thissen [3], Anne Monod [1]

[1] Universités d'Aix-Marseille I, II et III – CNRS, UMR 6264: Laboratoire Chimie Provence, Equipe: IRA, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseilles Cedex 3, France

[2] Université Joseph Fourier, Laboratoire de Glaciologie et Geophysique de l'Environnement, OSUG, 54 rue Molière, 38402 Saint Martin d'Hères, France

[3] Université Joseph Fourier, Laboratoire de Planétologie de Grenoble, CNRS, UMR 5109, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

Supplementary information 1

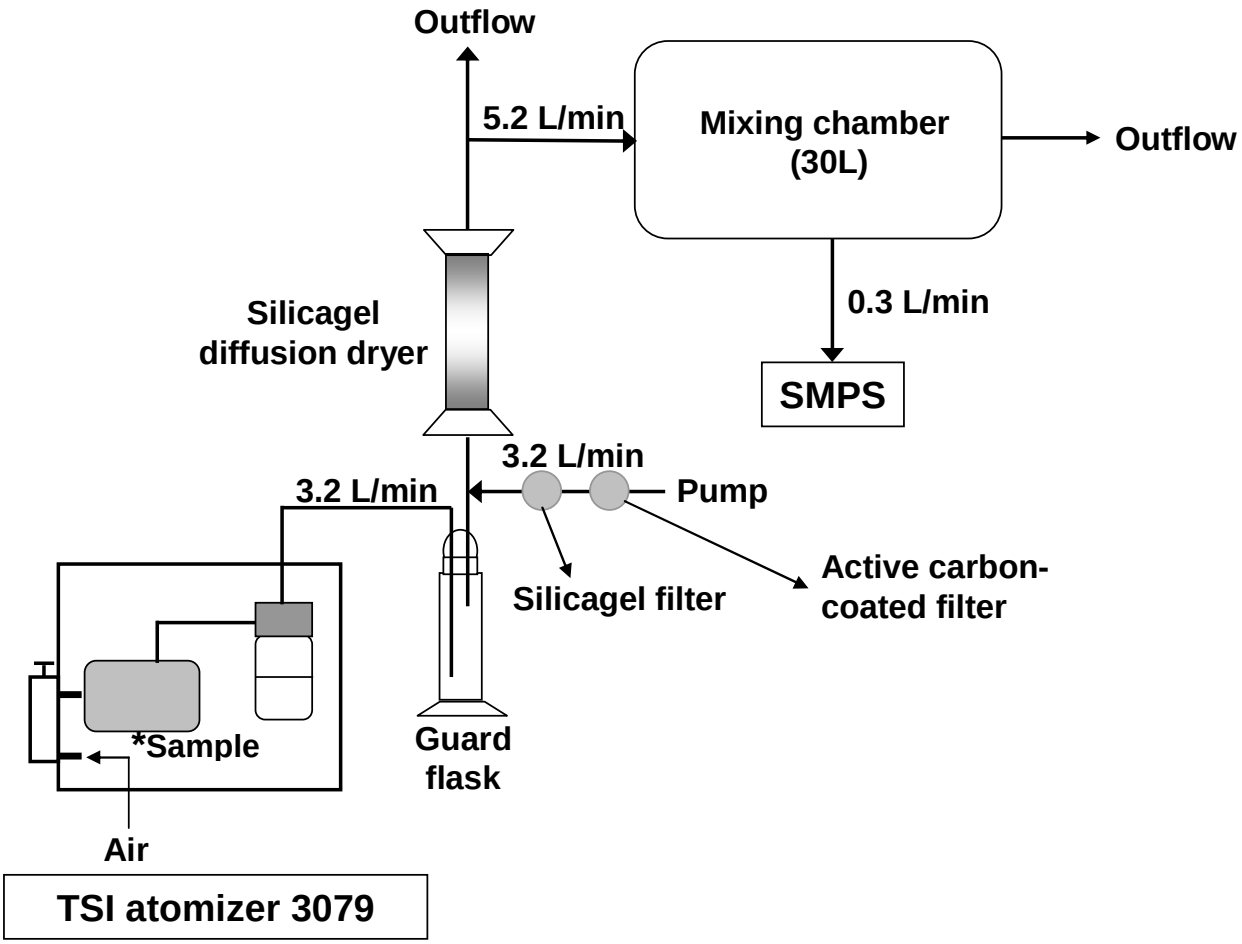


Figure S1. Scheme of the experimental setup for aerosol generation. *sample: aqueous solution sampled from the photoreactor.

Supplementary information 2

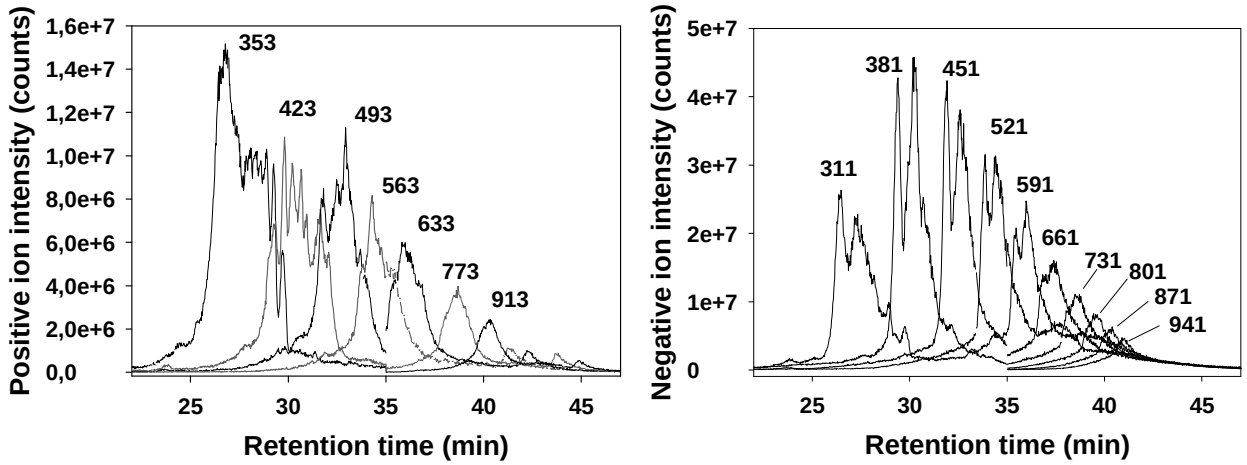


Figure S2. Chromatogram of OH-oxidation of MVK in the positive and negative modes (selected ions are extracted from TIC). $[MVK]_0$ = 20 mM, $[H_2O_2]_0$ = 1 M.

The aqueous phase samples were also analyzed by HPLC-ESI-MS (Varian 1200L), using the positive and negative ionization mode, at +35V and -47V, respectively. For the negative mode, the nebulizing gas was synthetic air and for the positive mode N_2 (each with 50psi). Nitrogen served in both modes as the drying gas (250°C, 20psi). The separation column was a Gemini-Nx C18 110A 150x2.0mm, Phenomenex. The chromatograms were determined with a constant flow of 0.2 $mL.min^{-1}$, changing the gradient of two solvents (A: 0.1% acetic acid aqueous solution and B: methanol), with A:B=95%:5% from 0 to 12 min and 0%:100% at 45 min during 10 min.

Supplementary information 3

- Effect of the presence of methanol in the samples

In order to confirm that methanol does not impact in the formation of oligomers by clustering and/or reacting with precursors and reaction products in the ionization source, samples taken at time t=4h of MACR photooxidation under “high concentration” conditions were injected in the ESI-MS with and without adding methanol. The comparison of the obtained mass spectra showed that the same ions appeared in both cases on the whole scanned mass range (50-1500 amu). It should be noted, though, that the ion intensities were about 500 times higher when methanol was added. Accordingly, even though methanol seemed to facilitate the product ionization in ESI and hence their subsequent detection, this solvent was not involved in the formation of oligomers that were also detected without its addition.

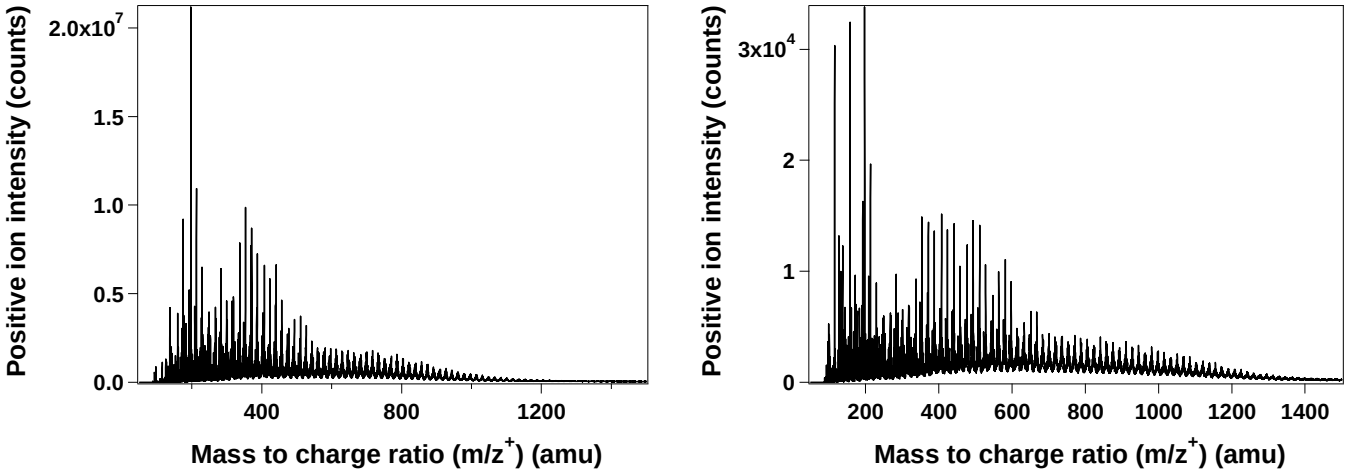


Figure S3. Mass spectra of OH-oxidation of MACR at 4h, with (left) and without (right) methanol, in the positive mode.

Supplementary information 4

- MS^2 and MS^3 analysis

Another approach to apprehend the chemical structure of the detected fragments is by investigating their collision induced fragmentation spectra, MS^2 and MS^3. This allows validating that the MS fragments are associated with covalently bound molecules as otherwise molecular adducts would only yield neutral or ionic fragments having the MW (molecular weight) of the small compounds that constitute them. Figure S2 (a) shows the MS^2 fragmentation patterns of ions selected from the MVK OH-oxidation experiment, with normalized collision energy between 22V and 35V that increased slightly with molecular mass. One can see that parent ions lose systematically the same neutral fragments, including mainly 18, 60, 132, 160, 272 and 440 amu, which indicates that the corresponding compounds might have a similar chemical structure. Similar MS^2 fragmentation patterns were also observed in the case of MACR OH-oxidation experiment. The daughter ions obtained in MS^2 spectra were subjected to further fragmentation (MS^3), which mainly gave rise to neutral losses of 18, 28, 30, corresponding to H_2O, CO and HCHO, respectively (fig.S2 (b)). In the case of MACR and MVK, although the MS spectra show a highly regular pattern with mass differences of 70 amu (corresponding to the precursor's mass) (fig.1a), none of the MS^2 and MS^3 spectra show neutral or ionic fragments of 70 amu. This observation provides evidence that the MS ions of figure 1 are not adducts formed in the ESI ionization source by simply adding of precursors.

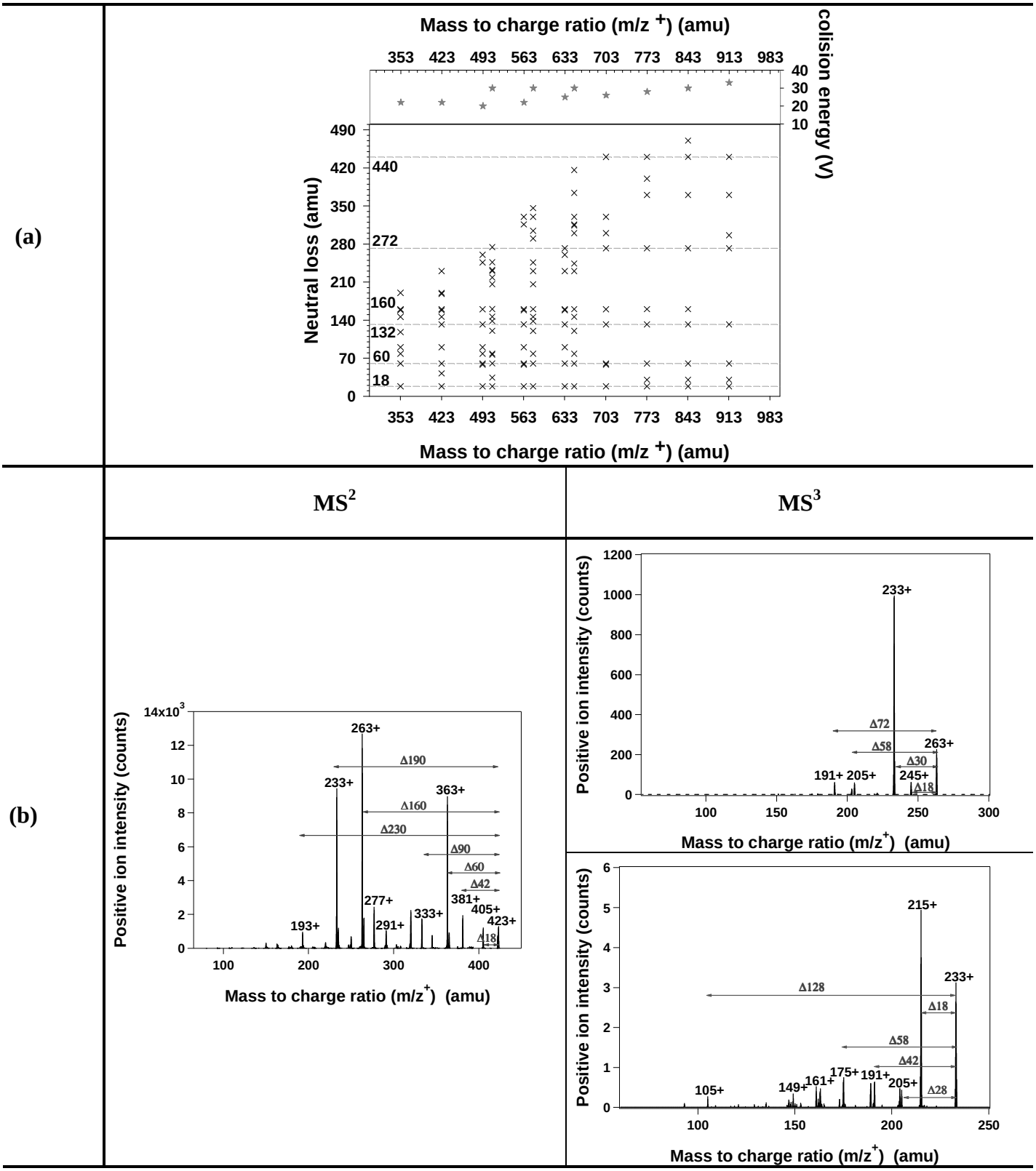


Figure S4: (a) Neutral losses of several ions in the positive mode observed in the oligomer system formed by MVK OH-oxidation under "high concentration" experimental conditions. (b) MS^2 and MS^3 positive mode spectra of 423^+, 263^+ and 233^+ from MVK aqueous phase OH-oxidation concentrated experiment.

Supplementary information 5

- ESI-MS capillary voltage test

Complementary experiments were also carried out with a triple quadrupole (Varian 1200L), with which several capillary voltages (30V, 70V, 100V and 150V) of ESI-MS were applied to a solution sampled at 20h of MVK OH-oxidation under "high concentration" conditions. The mass spectra obtained by triple quadrupole (fig.S3) are similar to those obtained by LTQ ion trap mass spectrometer (fig.1(a)). We observed that the MVK dimer has a strong signal response at low capillary voltage (30V), and it is broken almost completely at 70V, thus proving that this dimer is formed in the electrospray ionization source. However, the oligomers with mass range between 400 and 1400 amu resist to capillary voltage up to 150V at which their signal decrease by a factor of ~1.5. This test might provide good evidence that these observed oligomers are truly formed during the OH-oxidation of MACR or MVK, and are not adducts formed during the electrospray ionization.

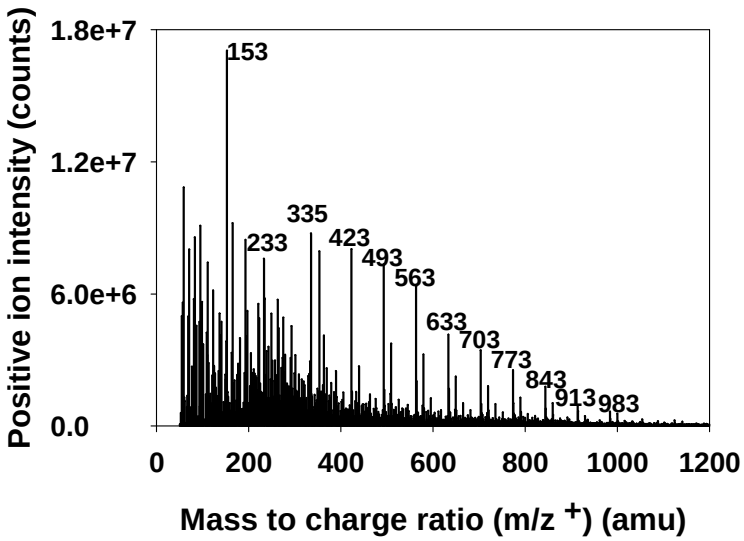


Figure S5: ESI-MS measurement of aqueous phase solution of OH-oxidation of MVK at 20h of reaction under "high concentration" experimental conditions, with capillary voltage at 70V, in the positive mode.

The aqueous phase solution was analyzed by a triple quadrupole mass spectrometer (Varian 1200L), equipped with an electrospray ionization chamber (ESI). Samples were directly introduced into the ESI source at a flow rate of 10μl min^{-1}. ESI-MS analysis was performed in both the positive and the negative modes with capillary voltages at 30V, 70V, 100V, 150V, over the mass range of 60–1200 amu. Nitrogen served as the drying gas at a pressure of 14.7 psi in the both positive and the negative modes. The nebulizing gases, air and nitrogen, were at 50 psi in both modes, and were held at 300°C.

Supplementary information 6

- MS response of standard mixtures

In figure 1a showing the mass spectra derived from MVK OH-oxidation, one could argue about the formation of MVK adducts in the ionization source resulting in this highly regular patterned mass spectra with mass differences of 70 amu, which corresponds to the molecular weight (MW) of MVK. However, such spectrum was not observed before the OH-reaction (0h in grey), when MVK was in the presence of H_2O_2, implying that the presence of OH radicals are a critical condition for the formation of these ions and that the latter cannot be formed by MVK clustering in the ionization source.

In parallel, we verified that MACR and MVK can not be degraded by direct photolysis, as their concentrations remained constant and no oligomer system was developed after subjecting their aqueous solutions (without H_2O_2) to irradiation. Accordingly, these oligomer systems can not be induced by direct photolysis of these two precursors.

One could also argue about the formation of the ions observed in figure 1a from the clustering of MVK and MACR low molecular weight reaction products in the ionization source. In order to exclude this possibility, mixed standards, including the main MVK and MACR byproducts mixed with H_2O_2 (1M) and stored in the dark for 20h were analyzed by triple quadrupole ESI-MS following the same procedure. For the MVK experiment, the mixed standard contained MVK, H_2O_2, glyoxal, glycolaldehyde, formic, acetic, glyoxylic, oxalic and glycolic acids with 50% v/v methanol. For the MACR experiment, the mixed standard contained MACR, H_2O_2, formaldehyde, methylglyoxal, hydroxyacetone, formic, acetic, pyruvic, oxalic, glyoxylic and methacrylic acids with 50% v/v methanol. All these compounds in the mixed standard are MVK and MACR OH-oxidation products observed in previous work (9, 17, 22), with concentrations representative of the solutions obtained after 20 h of reaction. The spectra resulting from this analysis did not encompass any of the observed high molecular weight ions. First of all, this observation clearly diminishes the probability that clustering of simple oxidation products in the ionization source can account for the observed higher molecular weight ions, indicating that the latter are not analytical artifacts, but covalently bound molecules. Secondly, the fact that the higher molecular weight ions do not appear in the spectra even in the presence of H_2O_2 with the complex mixture of oxidation products highlights the role of OH-oxidation in the formation of the detected oligomers.

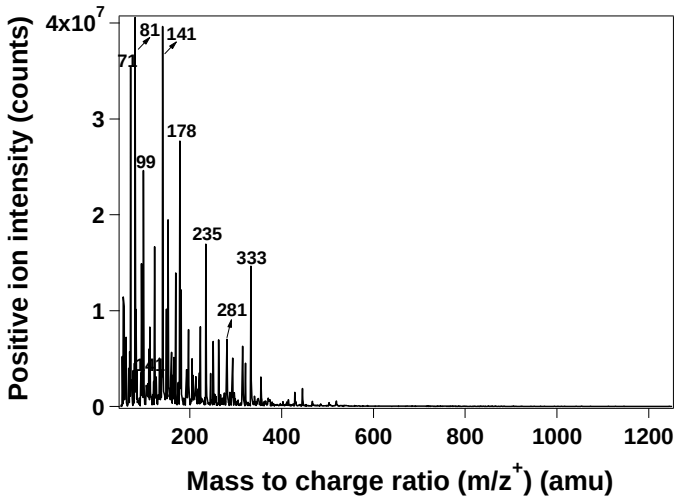


Figure S6. Mass spectrum of mixture standard of MVK, with capillary voltage at 70V, in the positive mode. The mixed standard contained MVK (20 mM), H_2O_2 (1 M), glyoxal (4.4 mM), glycolaldehyde (0.6 mM), formic (15 mM), acetic (20 mM), glyoxylic (0.6 mM), oxalic (0.6 mM) and glycolic (0.6 mM) acids with 50% v/v methanol.

Supplementary information 7

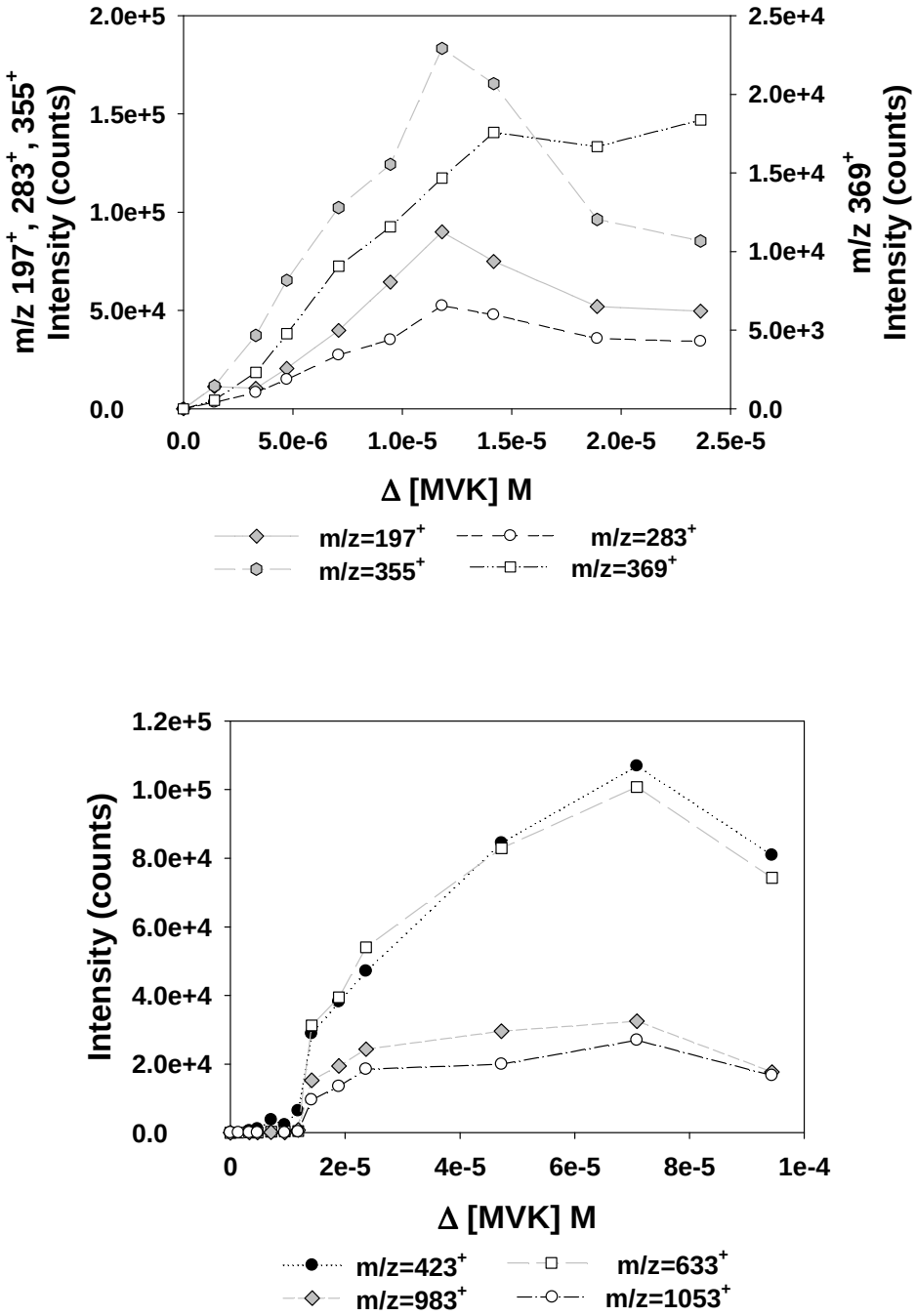


Figure S7. Evolution of intensities of several ions versus the consumption of MVK obtained by ESI-MS analysis from 50 to 1500 amu, during the aqueous phase OH-oxidation of methyl vinyl ketone under "high concentration" conditions in the positive mode.

Supplementary information 8

(a) MVK "high concentration" exp (b) MVK "low concentration" exp

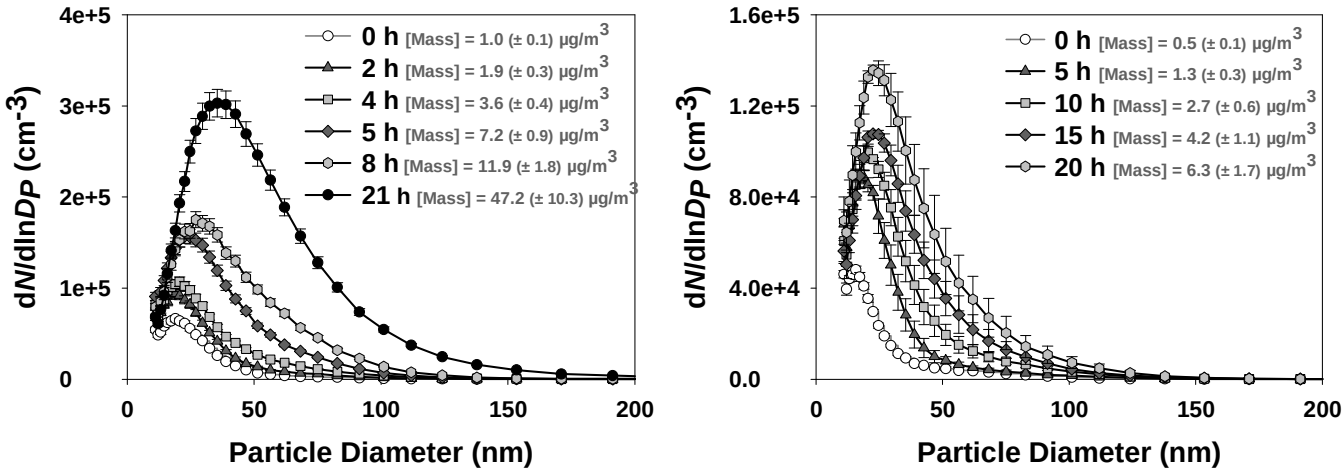


Figure S8. Evolution of the particle size number distributions of the generated SOA as a function of the reaction time during the aqueous phase OH-oxidation of methyl vinyl ketone, under "high" and "low" concentration experimental conditions. The particle number distributions of the generated SOA are an average of 5 distributions measured at the corresponding reaction times.

Time (h)	"high concentration" experiment			"low concentration" experiment		
	SOA Number (#/cm^3)	Mass concentration (µg/m^3)	SOA yields (%)	SOA Number (#/cm^3)	Mass concentration (µg/m^3)	SOA yields (%)
0	66000 ± 6000	1.0 ± 0.1	--	37000 ± 2000	0.5 ± 0.1	--
2	92000 ± 2000	1.9 ± 0.3	4.2 ± 1.1	--	--	--
4	120000 ± 4000	3.6 ± 0.4	4.0 ± 0.8	--	--	--
5	200000 ± 6000	7.2 ± 0.9	6.3 ± 1.4	84000 ± 6000	1.3 ± 0.3	3.9 ± 1.3
8	230000 ± 20000	12 ± 2	6.6 ± 1.8	--	--	--
10	--	--	--	110000 ± 8000	2.7 ± 0.6	4.4 ± 1.4
15	--	--	--	130000 ± 10000	4.2 ± 1.1	5.0 ± 1.8
21	420000 ± 100000	47 ± 10	9.9 ± 3.1	170000 ± 20000	6.3 ± 1.7	6.1 ± 2.3

Table S8. SOA number, mass concentration and diameter obtained after nebulization of the aqueous phase solutions of MVK OH-oxidation under "high" and "low" concentration conditions, at different reaction times. The SOA mass concentrations were estimated assuming a particle density of 1 g/cm^3. The values reported are the average of 5 distributions measurements (each distribution is the result of the direct measurement minus the corresponding blank), and the errors indicated are the standard deviations (± 2σ) of these averages.

Supplementary information 9

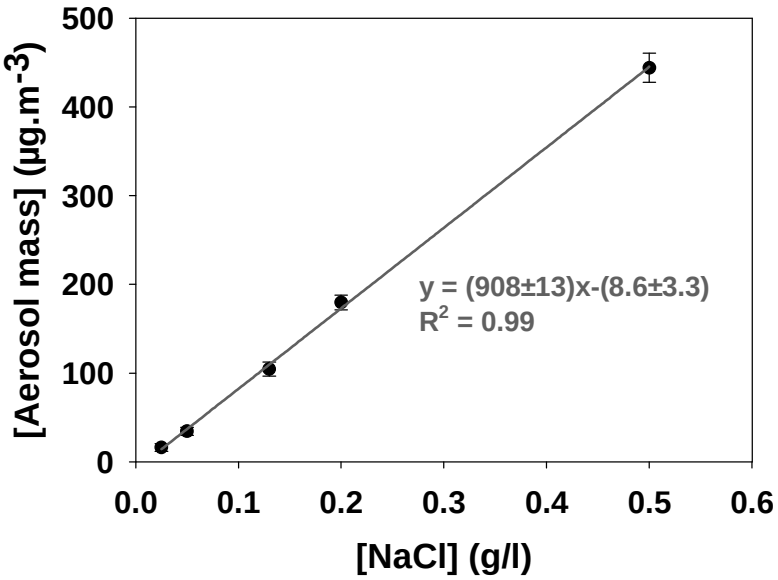


Figure S9: Calibration of aerosol mass concentration during the nebulization of pure NaCl aqueous solutions at different concentrations: from 0.025 to 0.5 g/l. The aerosol mass concentration was measured by SMPS assuming a particle density of 1 $g.cm^{-3}$. The uncertainties correspond to an average of 5 distributions measured at the corresponding reaction times.

Supplementary information 10

Gas chromatography equipped with flame ionization detector (GC-FID: Trace GC Ultra) was used to analyze MACR and MVK. It was equipped with a semi-polar capillary column (HP INNOWAX 15m x 0.25mm x 0.50µm) which allowed us to inject aqueous phase samples. An internal standard (10 µL of 1-butanol at 0.1 M) was added to each sample of 1000 µL prior to injection. The GC injector and detector were heated at 250°C. Helium was used as carrier gas at 1.2 mL min^{-1}, with a 1/10 split. The oven temperature program was 50°C for 4 min, 15°C min^{-1} up to 140°C, and then it was hold at 140°C for 4 min, the temperature increased up to 240°C at 40°C min^{-1}, and held at 240°C for 4 min.

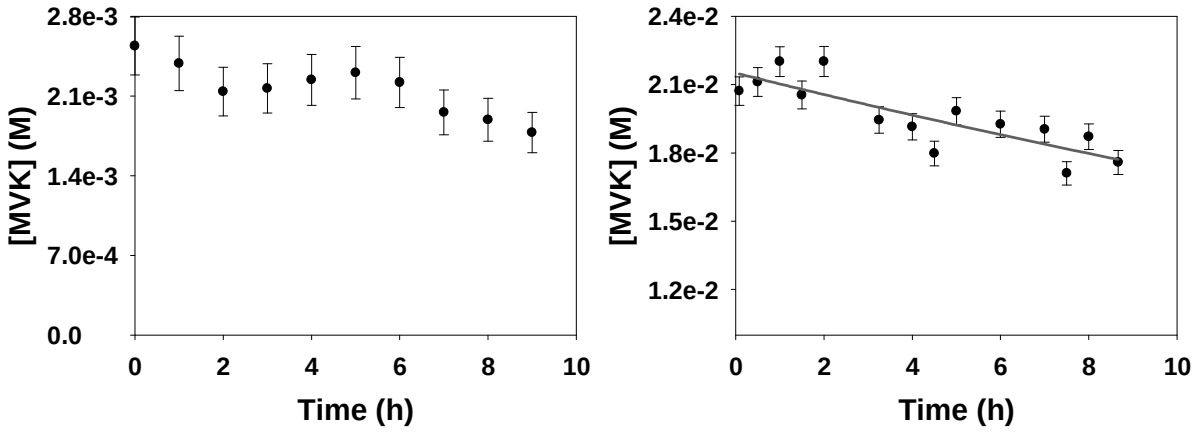


Figure S10. Time profile of OH-oxidation of MVK under "low" and "high" initial concentrations. $[MVK]_0$=20 or 4 mM, $[H_2O_2]_0$=0.4 or 1 M.

III.4 Conclusions

La photooxydation de la MACR et de la MVK en phase aqueuse a été étudiée à pH libre avec différentes concentrations initiales, afin d'étudier l'impact de leur réactivité en phase aqueuse et sur la formation des oligomères et de nouveaux AOS. Les expériences à faible concentration initiale ([MACR]=3.10^{-3} M, [MVK] = 3.10^{-3} M, [H_2O_2] = 0.4 M) pour ces deux précurseurs montrent la formation d'oligomères dont la masse moléculaire va jusqu'à 400 uma. Lors des expériences effectuées avec une concentration initiale de précurseurs 5 fois plus élevée, la formation d'oligomères de masse moléculaire jusqu'à 1400 uma a été observée. Cette observation indique que la concentration initiale de MACR et de MVK a un effet important sur la formation des oligomères. La formation des oligomères de hautes masses moléculaires est favorisée avec la forte concentration initiale des deux précurseurs. Ces oligomères formés sont des composés polyfonctionnels contenant des fonctions alcools, aldéhydes et acides. Leur masse moléculaire et leur fonctionnalité permet de suggérer que ces produits formés sont très peu volatils.

La formation des AOS après les expériences de nébulisation a été observée pour ces deux précurseurs à différentes concentrations initiales. La quantité d'AOS formée ne dépend que de l'avancement de la réaction. Le rendement d'AOS est estimé à 2-12% pour la MACR et 5,5-9,9% pour la MVK. La formation de ces AOS peut être induite par la formation des oligomères en phase aqueuse qui sont très peu volatils et vont rester au moins en partie en phase particulaire pendant l'évaporation de la gouttelette et contribuer à la formation des AOS. Les propriétés physiques des AOS formés (volatilité et hygroscopicité) ont été étudiées par le HVTDMA par une équipe du LaMP lors des expériences de nébulisation de MACR, réalisées lors de la campagne de Marseille, et présentées dans la cette partie, section I. Les principaux résultats obtenus sont présentés dans l'article 6 (annexe 10).

L'ensemble de ces résultats apporte une forte évidence sur le fait que la réactivité en phase aqueuse de la MACR et de la MVK peut contribuer à la formation significative de nouveaux AOS dans l'atmosphère lors de l'évaporation des gouttelettes. Cette quantité d'AOS formée via la phase aqueuse atmosphérique devrait augmenter de façon significative la quantité d'AOS connue dans l'atmosphère, qui pourrait donc réduire la différence entre la quantité d'AOS estimée et la quantité d'AOS mesurée.

PARTIE D. VIEILLISSEMENT D'AÉROSOLS ORGANIQUES SECONDAIRES BIOGENIQUES ET ANTHROPIQUES EN PHASE AQUEUSE

I. Introduction

Les aérosols organiques secondaires (AOS) sont formés in-situ dans l'atmosphère par la transformation de certains composés organiques volatils (COV). Les AOS représentent en général une grande fraction des aérosols organiques. Plus que 50% de la masse des aérosols organiques peut être atribuée aux AOS (Lanz et al., 2007). Une fois que les AOS sont formés dans l'atmosphère, ils vont subir en continu des transformations dans l'atmosphère. Ce processus de transformation est connu sous le nom de vieillissement. Des études en détail sur le vieillissement des AOS sont indispensables pour mieux évaluer les impacts des AOS sur le climat et la santé humaine. Les études de vieillissement se focalisent sur la réactivité hétérogène à la surface des aérosols, la condensation, la volatilisation, les changements d'hygroscopicités, de ratio O:C et de densité (Jimenez et al., 2009; Kroll et al, 2008; Rudich et al., 2007). Cependant, les interactions entre les AOS et la phase aqueuse atmosphérique a attiré l'attention avec l'avancement de la caractérisation chimique des AOS. Récemment, les études de caractérisation ont montré la présence des composés organiques oxygénés et hydrosolubles dans les AOS, comme des composés carbonylés, des acides carboxyliques, des esters et des alcools, ainsi que des polymères, des oligomères et des HUmic LIke Substances (HULIS) hydrosolubles (Baduel et al., 2010 ; Hallquist et al., 2009; Healy et al., 2008; Müller et al., 2007; Surratt et al., 2006; Dommen et al. 2006; Baltensperger et al., 2005; Edney et al., 2005; Kourtchev et al 2005; Kalberer et al., 2004; Tolocka et al., 2004). Ces composés hydrosolubles issus des AOS sont en contact avec l'eau atmosphérique où ils se dissolvent. Ils sont alors susceptibles de subir des transformations chimiques en phase aqueuse, qui pourraient induire la formation des composés encore plus oxydés et peu volatils. Lorsque les gouttelettes d'eau s'évaporent, ces composés peu volatils vont rester en phase particulaire et reformer des AOS. Les AOS ainsi formés pourraient avoir des propriétés physico-chimiques très différentes par rapport aux AOS de départ. Ces interactions entre les composés hydrosolubles et la phase aqueuse pourraient donc entraîner des effets sur le vieillissement des AOS, qui pourraient être très différents du vieillissement des AOS par réactions hétérogènes gaz/solide. L'objectif de cette étude est d'étudier l'impact de la réactivité en phase aqueuse sur le vieillissement des AOS en présence d'H_2O_2 avec ou sans la lumière. Pour réaliser cette étude, deux précurseurs biogéniques : isoprène and α-pinène; et un précurseur anthropique: 1,3,5-triméthylbenzène (TMB) ont été choisis d'après leurs quantités émises et leurs capacités à former des AOS dans l'atmosphère.

Ce travail a été réalisé lors d'une campagne de mesures au Paul Scherrer Institut en collaboration avec le groupe de U. Baltensperger, du 9 septembre au 10 octobre 2008, où nous avons apporté des instruments (le photoréacteur et le spectromètre de masse, Varian 1200L) depuis Marseille.

II. Démarche expérimentale

II.1 Principe

La formation des AOS en phase gazeuse a été effectuée dans la chambre de simulation atmosphérique. La chambre de simulation atmosphérique (CSA) a été développée par l'équipe de U. Baltensperger au PSI, et est décrite en détail par Paulsen et al., (2005). C'est une chambre souple en téflon de 27m^3 (3m x 3m x 3m), suspendue et enfermée dans une pièce thermo régulée (fig.33). La chambre de simulation atmosphérique est éclairée par 4 lampes à xénon de 4kw (avec une fenêtre de pyrex) permettant de simuler le spectre solaire troposphérique. Les COV précurseurs et NOx ont été injectés directement dans la chambre en téflon par un système d'injection, qui est adapté pour injecter les composés gazeux et les composés liquides. Toutes les expériences ont été effectuées à 20-25°C, et à 40-60% humidité relative. Les propriétés physico-chimiques des réactifs et produits en phase gazeuse ont été suivies directement par différents instruments de mesure en ligne de l'équipe du PSI : Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) pour analyser la composition chimique en phase gazeuse, Aerosol Mass Spectrometer (AMS) pour analyser la composition chimique des aérosols, Ion Chromatography Mass Spectrometer (IC-MS) pour analyser les acides carboxyliques ; et de notre équipe : Thermal Desorption-Atmospheric Pressure Ionization-Aerosol Mass Spectrometer (TD-API-AMS) pour analyser la composition chimique des aérosols. Ce dernier va être présenté ci-dessous.

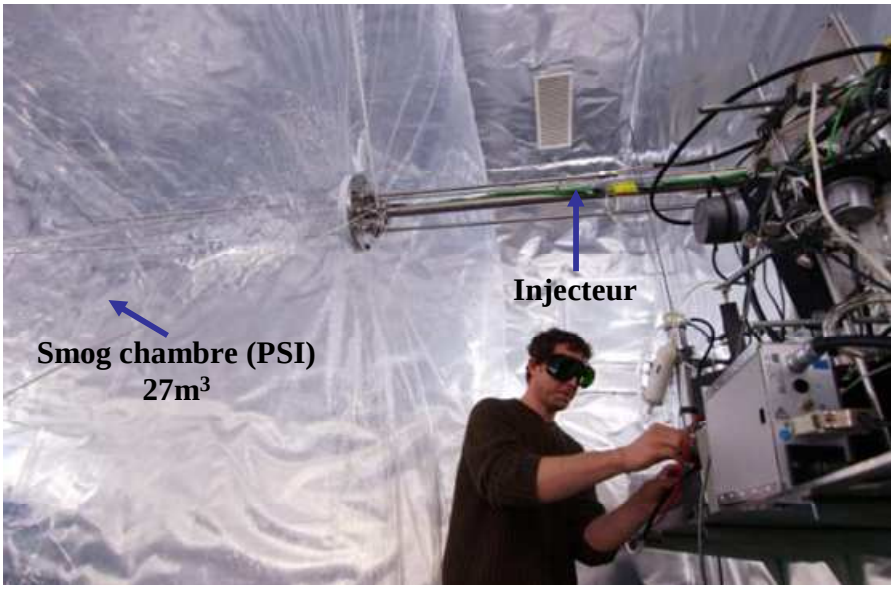


Figure 33 : Photo de la chambre de simulation atmosphérique de l'équipe de Pr Baltensberger au PSI.

Les AOS formés en phase gazeuse ont été collectés sur les filtres en téflon avec un débit de 6 L/min pendant 2 heures, et extraits dans l'eau UHQ avec l'ultrason pendant 30 minutes. L'efficacité d'extraction a été testée préalablement par l'équipe du PSI, avec une bonne efficacité d'extraction d'environ 80% dans l'eau.

L'extrait de filtres a ensuite été séparé en 3 parties :

1) 'process sample' : 100ml d'extrait a été préparée afin de suivre la photooxydation avec les radicaux OH en phase aqueuse. Les radicaux OH ont été générés par la photolyse directe de H_2O_2 en phase aqueuse ;

2) 'no process+H_2O_2 sample' : 30ml d'extrait est soumis à la même concentration de H_2O_2 que 'process sample', mais en l'abri de la lumière, afin de comparer les effets de H_2O_2 avec ceux des radicaux OH ;

3) 'no process sample' : 30ml d'extrait est conservé à l'abri de la lumière sans ajouter de H_2O_2 pour voir l'évolution naturelle de la solution durant le même temps que les échantillons 1) et 2), et comparer la réactivité avec H_2O_2 et les radicaux OH.

La composition chimique de la phase aqueuse a été suivie par IC-MS par l'équipe du PSI, et par mes soins avec la spectrométrie de masse équipé d'une source d'Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique (APCI-MS), i) en mode d'infusion directe et ii) en couplage avec

une Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP). Les conditions analytiques d'APCI-MS et CLHP-APCI-MS sont présentées en détails dans la section suivante.

Afin d'étudier les effets de la réactivité en phase aqueuse sur le vieillissement des AOS lors des cycles évapo-condensation des nuages, les trois types d'échantillons présentés ci-dessus ont été nébulisés par un atomiseur (TSI 3076) pour la génération de gouttelettes et d'aérosols. Le système de nébulisation a été développé par l'équipe du PSI. Les aérosols formés à la sortie de nébuliseur sont dilués par l'air pur grâce à un générateur d'air pur (ADDCO Instruments, Inc., USA, 737-250 series). Les propriétés physico-chimiques des AOS formés après la nébulisation ont été suivies par AMS et Hygroscopicity Tandem Differential Mobility Analyzer (HTDMA) par l'équipe du PSI, et TD-API-AMS par mes soins.

La section qui suit présente en détails les méthodes analytiques de la composition chimique des AOS formés dans la CSA et durant la nébulisation de la phase aqueuse.

II.2 Analyses de la composition chimique des AOS formés dans la CSA et durant la nébulisation en TD-API-AMS

L'analyse en ligne de la composition chimique des AOS générés dans la CSA et durant la nébulisation d'échantillons en phase aqueuse est assurée par le TD-API-AMS (Thermal Desorption Atmospheric Pressure Ionization Aerosol Mass Spectrometer). Ce dispositif a été développé par Eyglunent et al., (2008) dans notre laboratoire, sur la base du spectromètre de masse muni d'un triple quadrupôle (Varian 1200L). Seule le mode d'introduction des échantillons a été modifié. Le fonctionnement global du TD-API-AMS est présenté dans la figure 34.

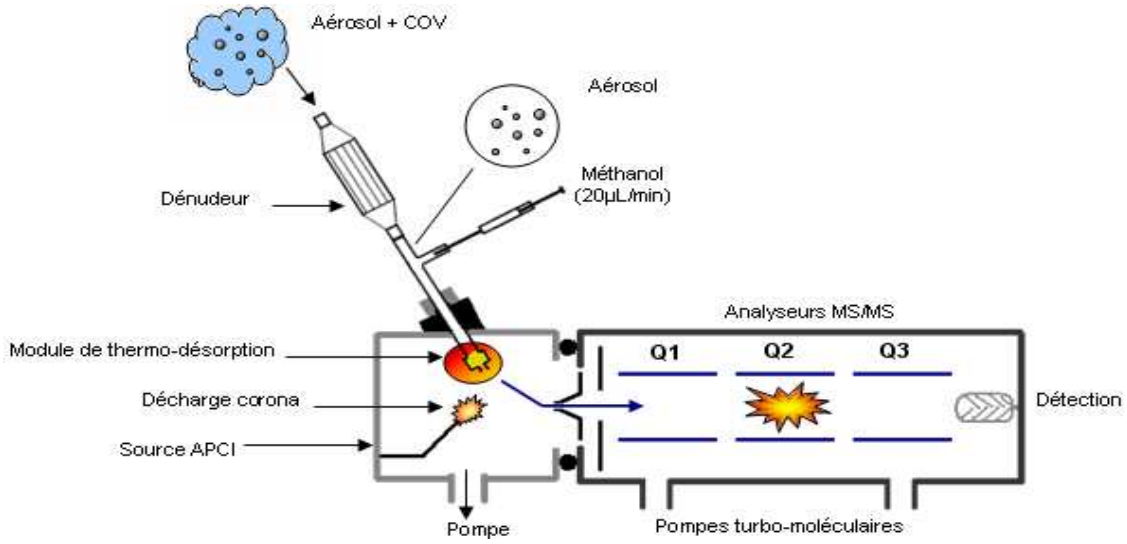


Figure 34 : Schéma de l'analyseur en ligne TD-API-AMS, d'après Eyglunent et al., 2008.

L'analyseur en ligne TD-API-AMS est constitué d'un tube dénudeur au charbon actif, d'une voie d'entrée de solvant (méthanol), d'une source d'ionisation APCI et d'un module MS/MS. Au cours de la mesure en TD-API-AMS, le flux d'air échantillonné traverse le tube dénudeur au charbon actif placé verticalement à un débit de 3L/min, afin de piéger les composés organiques volatils, alors que les particules sont transmises sans perte significative [Eyglunent, 2008]. A la sortie du tube dénudeur, les particules sont injectées dans la source APCI par une entrée en acier remplaçant le système d'injection commercial. Un ajout continu de méthanol est effectué par la voie d'entrée du solvant à un débit de 20µL/min perpendiculairement au flux d'air, pour optimiser les rendements d'ionisation des molécules organiques. L'injection du méthanol est contrôlée en permanence à l'aide d'un pousse seringue et d'une seringue de 1ml. Enfin le mélange d'aérosols plus méthanol est injecté dans le module de thermo-désorption pour volatiliser les aérosols à 300 °C. Les composés volatilisés sont ensuite ionisés par une décharge corona et les ions sélectionnés (soit anions soit cations) pénètrent dans l'analyseur du spectromètre de masse. Les détails des paramètres d'analyse en spectrométrie de masse sont donnés en annexe 8.

II.3 Analyses de la composition chimique de la phase aqueuse

II.3.1 Analyses en APCI-MS/MS

La composition chimique des échantillons en phase aqueuse a été suivie par le spectromètre

de masse équipé d'une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI). Les échantillons en phase aqueuse ont été injectés directement dans la source APCI par un pousse seringue et une seringue de 1ml, avec un débit de 40 µl/min. Pour optimiser les rendements d'ionisation des composés organiques dans la source, 0.2 µl/min de méthanol a été injecté en continu dans la source par une pompe CLHP. Cette méthode analytique permet de suivre le maximum de composés jusqu'à 1000 uma en modes positif et négatif. L'identification des produits de réaction a été effectuée par des analyses en APCI-MS-MS, les détails des conditions du spectromètre de masse en mode MS simple et en mode MS-MS sont donnés en annexe 8.

II.3.2 Analyses en CLHP-APCI-MS

Les échantillons en phase aqueuse ont aussi été analysés en CLHP-APCI-MS. Les produits formés en phase aqueuse sont séparés par une colonne Synergi CLHP. L'utilisation d'une colonne permet de séparer et identifier les produits qui possèdent la même masse moléculaire, et d'identifier des produits avec leur temps de rétention en comparant avec des solutions étalon. Les analyses ont été effectuées en mode SIM (single ion monitoring). Les détails des conditions de CLHP-APCI-MS sont donnés en annexe 9.

III. Résultats et interprétations

Article 5, "A preliminary study of aqueous phase processing of secondary organic aerosol"

Liu Yao[1], .Tritscher Torsten[2], Praplan Arnaud[2], DeCarlo Peter F.[2], Temime-Roussel Brice[1], Quivet Etienne[1], Marchand Nicolas[1], Dommen Josef[2], Baltensperger Urs[2], Monod Anne[1]

[1] Université Aix-Marseille I, II et III, Case 29, Laboratoire Chimie Provence, UMR-CNRS 6264, 3 place Victor Hugo, 13331, Marseille Cedex 3, France

[2] Paul Scherrer Institut (PSI) Laboratory of Atmospheric Chemistry, 5232, Villigen, Switzerland

Abstract

The aging of secondary organic aerosol (SOA) in the aqueous phase with and without UV-visible light was experimentally investigated. In order to simulate multiphase processes, the following experiments were sequentially performed in a smog chamber and in an aqueous phase photoreactor: 1) Gas-phase photooxidation of three different volatile organic compounds (VOC): isoprene, 1,3,5-trimethylbenzene (TMB), and α-pinene, in the presence of NO_x, leading to the formation of SOA; 2) particle-to-liquid transfer of soluble species of SOA using filters and water extraction ; 3) aqueous-phase photooxidation of the obtained water extracts; and 4) nebulization of the solutions after reaction. Physical and chemical properties of the particles were measured using a scanning mobility particle sizer (SMPS), an aerosol mass spectrometer (AMS), a hygroscopicity tandem differential mobility analyzer (H-TDMA), ion chromatography coupled to a mass spectrometer (IC-MS) and a thermal desorption atmospheric pressure ionization aerosol mass spectrometer TD-API-AMS. The aqueous phase chemical composition was also investigated using an atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometer/mass spectrometer (APCI-MS^2) and high pressure liquid chromatography (HPLC-MS). High amounts of SOA (higher than 200 μg m^{-3}) were obtained, as smog chamber experiments were conducted under high initial concentrations of VOCs and NO_x. The chemical characterization of SOA showed that oligomers were formed for the three different precursors. After aging in the aqueous phase, in the presence of H_2O_2, with and without UV-visible light, the chemical composition was substantially different, and the changes were highly dependent on the precursor. Both H_2O_2 and OH radicals seem to play

a significant role in the observed changes of the chemical composition. In particular, for the isoprene experiments, after aqueous-phase processing, the formation of significant amounts of ions was observed in the mass ranges 60-120 amu, and 150-300 amu.

1. Introduction

Secondary organic aerosol (SOA), formed by the chemical transformation of atmospheric organic compounds, accounts for a large, and often a dominant fraction of total organic aerosol. More than 50% of the total organic aerosol mass can contribute to SOA (Lanz et al., 2007). Detailed knowledge of the formation, characterization, and fate of SOA is required to evaluate its impact on atmospheric processes, climate and human health. The chemical characterization of SOA shows the presence of oxygenated and water soluble organic compound such as carbonyl species, acids, esters, alcohols as well as polymers or oligomers (Tolocka et al., 2004; Kalberer et al., 2004; Kourtchev et al 2005; Edney et al., 2005; Baltensperger et al., 2005; Dommen et al. 2006; Surratt et al., 2006; Müller et al., 2007; Healy et al., 2008; Hallquist et al., 2009). The atmospheric oxidation of these organic particles affects the physical and chemical properties of aerosols through a process known as aging. The most recent studies on aging of organic aerosol have focused on heterogeneous reactions, condensation, volatilization, as well as changes in hygroscopicity, O:C ratio, and density (Rudich et al., 2007; Kroll et al, 2008; Jimenez et al., 2009). The presence of oxygenated water soluble organic compounds in SOA affects the hygroscopic growth and the activation of organic aerosols (Mircea et al., 2005; Hallquist et al., 2009). A fraction of the numerous organic compounds encountered in atmospheric water droplets (Kawamura et al., 1999 and 2001a; Sorooshian et al., 2007a and 2007b; Hua et al., 2008) is likely coming from both the gas phase and water dissolution of the organic matter present in the initial condensation nuclei (van Pinxteren et al., 2005; Hallquist et al., 2009).

Clouds continuously appear and disappear through evapo-condensation cycles, thus inducing continuous re-partitioning of organic compounds between the gas, aqueous, and particle phases. It is known that the reactivity of organic compounds can be very different in the aqueous phase compared to the gas phase (Altieri et al. 2006 and 2008; Carlton et al., 2007; Liu et al., 2009; El Haddad et al., 2009; Poulain et al., 2010). Therefore, it is possible that the aging of SOA through evapo-condensation cycles of clouds results in very different physical and chemical composition than the aging in the gas phase alone. Recently, many studies focused on impacts of aqueous phase reactivity of some single organic compounds with OH radical on the formation of SOA through aqueous phase process (El Haddad et al., 2009 ; Tan

et al., 2009 and 2010 ; Zhang et al., 2010). However, aqueous phase reactivity impacts on a real SOA (complex mixture of organic compounds) have never been experimentally investigated.

The aim of this paper was to investigate the aging of SOA in the aqueous phase in the presence of H_2O_2 with and without UV-visible light. Three very different SOA precursors were chosen for this preliminary study: isoprene, α-pinene and 1,3,5-trimethylbenzene (TMB).

2. Experimental section

The aging of SOA during evapo-condensation cycles of a cloud has been investigated under simulated conditions, using a smog chamber and an aqueous phase photoreactor. SOA formed by the gas-phase photooxidation of isoprene, α-pinene or TMB was generated in the smog chamber, under the conditions presented in Table 1. High initial concentrations of VOC and NO_x were used in order to obtain large quantities of SOA. The formed particles were collected on filters at 6 L min^{-1} during 2 hours, and extracted by sonication of the filters in Ultra High Quality (UHQ) water (Millipore). The extracted solution was then separated into three samples (Fig. 1): i) "process sample": 100 mL of the solution was placed in an aqueous phase photoreactor to undergo photooxidation with OH radicals during 20 hours. OH radicals were generated *in situ* by the photolysis of H_2O_2, which was added to the solution (prior to photolysis), in concentrations indicated in Table 1. ii) "no process + H_2O_2 sample" : H_2O_2 was added to 30 mL of the extracted solution and kept in the dark, in order to compare the effects of H_2O_2 with those of OH radicals. iii) "no process sample" : 30 mL of the solution was left in the dark during the same time as the two other samples, in order to check for a natural evolution of the solution, compared to its reactivity towards H_2O_2 and/or OH radicals. In order to simulate a cloud evaporation process, each of the above mentioned solution was then nebulized with an atomizer. The aerosol before and after the cloud simulation processes was analyzed with a suite of instruments as specified below. Five experiments were performed (Tab. 1): three experiments with isoprene, one with α-pinene and one with TMB. The instruments used for these experiments are described hereafter.

2.1 Chamber experiments

The Paul Scherrer Institut smog chamber has been described in detail elsewhere (Paulsen et al., 2005). Briefly, it is a 27 m^3 Teflon bag (3m x 3m x 3m) enclosed in a thermally regulated

structure. The chamber is illuminated with four 4 kW xenon arc lamps, to simulate the tropospheric solar spectrum. The lights are turned on after the gaseous precursors are equilibrated in the chamber (typically 15-30 min). Experiments were monitored with a variety of aerosol and gas-phase characterization instruments, as outlined below. All experiments were conducted at 40 - 60% relative humidity, and no seed particles were added in any experiment.

2.2 Aqueous phase experiments

OH-oxidation of the water extracts was performed in an aqueous phase photoreactor described in detail in Monod et al. (2005 and 2000). Briefly, it is a Pyrex thermostated reactor of 450 cm^3, equipped with a Xenon arc lamp (300 W; Oriel), which irradiance spectrum is comparable to the one of the sun at the earth's ground level, but less intense (about 4%). A pyrex filter was employed to remove the UV irradiation below 300 nm. H_2O_2 was added to the water extract prior to photolysis, in order to produce OH radical. The initial H_2O_2 concentrations were chosen to produce sufficient quantities of OH radicals in the aqueous phase to oxidize substantially the extracted organic compounds from the SOA. The aqueous solution was continuously stirred and maintained at a constant temperature (298 ± 0.2 K).

2.3 Nebulization experiments

Liquid solutions were nebulized using a TSI 3076 type nebulizer, and an experimental set up described in details in Paulsen et al., 2006. The particle laden air out of the nebulizer, with a flow of 1.5 L/min, was diluted by synthetic air with a flow of 1.5 L/min from a gas bottle or a pure air generator (ADDCO Instruments, Inc., USA, 737-250 series).

2.4 Analysis

2.4.1 On-line aerosol characterization

Physical characterizations and chemical composition of aerosols were performed online in the smog chamber before aqueous phase processing, and after nebulization of aqueous solutions, using the following suite of instruments.

A condensation particle counter (CPC, TSI 3025A) monitored the evolution of the aerosol particle number concentration. The number size distribution was measured with a scanning mobility particle sizer (SMPS) consisting of a differential mobility analyzer (DMA, TSI 3071) and a CPC (TSI 3022A).

The hygroscopicity of the particles was investigated with a hygroscopicity tandem differential

mobility analyzer (H-TDMA).

The chemical composition of the obtained aerosol was analyzed by a thermal desorption-atmospheric pressure ionization-aerosol mass spectrometer (TD-API-AMS) and bulk aerosol composition was monitored with a High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (AMS).

H-TDMA

The custom built H-TDMA selects a dry, narrow size fraction of the aerosol (DMA1), humidifies it at high relative humidity (RH 90%) and scans the conditioned aerosol with a second DMA (DMA2) and a CPC (TSI 3022A). The used instrument is similar to the one described in Duplissy et al., 2008. From the measured size distribution a hygroscopic growth factor for a certain RH is calculated. The H-TDMA data were calibrated, analyzed and inverted with the TDMAinv procedure (Gysel et al., 2009). Measured dry particle diameters ranged from 35-150 nm during the nebulizer experiments. We present the data in the hygroscopic parameter kappa (Petters and Kreidenweis, 2007) to exclude the Kelvin effect by assuming surface tension of pure water. Kappa ranges from 0 for insoluble, but wettable material to ca. 1.4 for very hygroscopic salts.

The custom built HTDMA selects a narrow size fraction of the aerosol (DMA1), humidifies it at high relative humidity (RH 90%) and scans the conditioned aerosol with a second DMA (DMA2) and a CPC (TSI 3022A). From the measured size distribution a hygroscopic growth factor for a certain RH is calculated. The used instrument is similar to the one described in Duplissy et al., 2008.

TD-API-AMS

On-line analysis of the chemical composition of aerosols were achieved using a modified version of a commercial (Varian 1200L) atmospheric pressure chemical ionization device, equipped with a triple quadrupole mass spectrometer (APCI-MS/MS). The inlet of this instrument has been modified to transform it into an aerosol mass spectrometer, named TD-API-AMS, as described and validated by Eyglunent et al. (2008). Briefly, the modified inlet consists in a charcoal denuder (to trap gas phase VOCs and semi-volatile organic compounds) followed by a modified thermal-desorption unit (held at 300°C) attached to the APCI source. The aerosol was injected at a flow rate of 2 $L.min^{-1}$. In order to optimize the ionization, liquid methanol (10 $\mu l\ min^{-1}$) was continuously vaporized in the air stream containing the volatilized organic aerosol prior to ionization by a corona discharge. The intensity of the corona

discharge was set at 9 μA and the shield voltage at 600 V. The analyses were performed using alternatively the positive and the negative ionization modes with capillary voltage of +40V and -40V, respectively. Nitrogen served both as the drying gas and the auxiliary gas delivered at a pressure of $1.0x10^5$ and $1.4x10^4$ Pa, respectively. The drying gas temperature was held at 350 °C. The total ion current (TIC) of the mass spectra were recorded between 65 and 1000 atomic mass units [u] for the negative mode, and between 59 and 1000 u for the positive mode during the analysis, with a resolution of 1.0 u and a scan time of 5s.

AMS

A High resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (DeCarlo et al. 2006) was used to measure bulk online chemical composition of non-refractory chemical components. Data was saved every 2 minutes during smog chamber experiments, and during nebulization.

2.4.2 Aqueous phase characterizations

The chemical composition of liquid samples before and after 20 hours of reaction towards OH, or H_2O_2, or natural evolution, was analyzed by an atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometer operated with direct infusion of the solutions (APCI-MS), or with a liquid chromatographic separation column (HPLC-APCI-MS), and ion chromatography coupled to a mass spectrometer (IC-MS).

APCI-MS and APCI-MS^2

Direct analysis of the liquid samples was performed using the APCI-MS/MS. Samples and standard solutions were directly injected into the APCI source (no chromatographic column) at a flow rate of 40 μl.min^{-1}. In order to optimize the ionization of organic molecules, liquid methanol (0.2 μL.min^{-1}) was continuously vaporized into the APCI source using an HPLC pump. The nebulizing gas was nitrogen for the positive mode and synthetic air for the negative mode, delivered at a pressure of 55 psi at 300°C. All other parameters (i.e. voltages, pressures and temperatures of drying and auxiliary gases, corona discharge intensity and voltage, mass scanned, resolution and scan time) were set at the same conditions as those indicated above for the TD-API-MS analyses. Molecules' identification was performed by APCI-MS^2 characterization. In this case, argon (collision gas) was delivered at a pressure of 0.27 Pa in the collision cell. The collision energy was between 5 and 20V depending on the compound, with a resolution of 1.0 amu and a scan time of 0.5 s.

HPLC-APCI-MS

Liquid samples generated during the experiments performed with isoprene were analyzed by HPLC-APCI-MS. The separation column was a synergi Hydro-RP 250 x 2.4 µm, phenomenex. The analytes were chromatographically resolved using a gradient of two solvents (A: 0.1% acetic acid aqueous solution and B: methanol) delivered at a constant flow rate of 0.2 mL min^{-1}. The elution program was: 5% of B from 0 to 12 minutes, then 100% of B from 60 to 65 min, and 5% B until 90 minutes. The analyses were realized using single ion monitoring (SIM) in the positive and in the negative mode. The APCI parameters were the same as described above with a resolution of 1.0 a.m.u and a scan time of 0.5 s.

IC-MS

Liquid samples were also analyzed by IC-MS, in order to detect the organic acids present in the extracts. The samples were directly injected onto the separation column (AS11-HC with guard column AG-11HC, Dionex) where they were eluted within 29 min with a hydroxy anion (OH^-) gradient: 0 min 0.5 mM OH^-, 5 min 0.5 mM, 15 min 20 mM, 21 min 60 mM, 23 min 60 mM, 23.1 min 0.5 mM, 29 min 0.5 mM. After elution, the OH^- was eliminated by an anion self-regenerating suppressor (ASRS® Ultra 2mm, Dionex).

The acids were identified by their mass-to-charge ratios (m/z) and their retention time (RT), by comparison to commercially available standards.

2.5 Reagents

Isoprene (Fluka 99.5%), α-pinene (Aldrich 98%), TMB (Fluka 99%), H_2O_2 (without stabilizer, Aldrich, 50 wt%), glyoxylic acid (Acros, 98%), pyruvic acid (Aldrich , 98%), oxalic acid (Sima-Aldrich, ≥99%), 3-butene-1,2-diol (Aldrich, ≥99%), D-erythrose (Sigma, ≥75%), DL-glyceraldehyde (ABCR, 40% in water), D-threitol (Aldrich, 99%), 2-methylfuran (Aldrich, 99%), 3-methylcrotonaldehyde (Aldrich, 97%), methanol (Acros, HPLC grade). Following the protocol described by Claeys et al. (2004b), 2,3-dihydroxymethacrylic acid (DHMA) was synthesized from methacrylic acid (Acros, 99.5%) by reaction with hydrogen peroxide (50% aqueous solution; 50 ml), in the presence of sulfuric acid (0.1 M; 25 mL). The pH of the mixture was around 2. The reaction mixture was shaken thoroughly and left at room temperature for 2 h before analysis. A detailed identification of this molecule by mass spectrometry can be found in Liu et al. (2009). The synthesis of 1-hydroxyethyhydroperoxide (1-HEHP) was performed by mixing pure acetaldehyde (6 µL) and H_2O_2 (50% aqueous solution; 8 µL) in 10 mL of pure water during five days prior to analysis.

Solutions were prepared using Ultra High Quality (UHQ) water (Millipore), including reverse osmosis, micro-filtration, nuclear-grade deionization and activated carbon modules. The resistivity of the obtained water was greater than $1.8x10^7$ $\Omega.cm^{-1}$.

3. Results and discussion

3.1 SOA formation in the smog chamber

Significant quantities of SOA were formed in the smog chamber during the photooxidation of isoprene, α-pinene and TMB for all experiments (Fig. S1). Maximum SOA concentrations were higher than 200 μg m^3. They were collected for 2 hours at 6 L min^{-1}, and then extracted in 130 or 160 mL UHQ water (Millipore). Thus, the aqueous phase concentration of organic aerosol reached at least 0.9 mg/L after water extraction. This organic concentration in the extract is similar to dissolved organic carbon (DOC) concentration found in bulk precipitation (0.5-5 mg/L) at Zagreb and Sibenik, Croatia (Orlovic-Leko et al., 2009) and to the lower DOC concentration found in cloud water (1-9 mg/L) at the Puy de Dome, France (Marinoni et al., 2004). SOA formation started after 43 minutes of photooxidation of isoprene and α-pinene, and after 1h43 min for TMB. During the photooxidation of α-pinene and TMB, once nucleation occurred, the particle size increased rapidly, and exceeded the measured range of the SMPS (i.e. > 685 nm) after 1h30 min and 3h30 min (respectively) of photooxidation. This observation is due to the high initial concentrations of reactants introduced. Isoprene was introduced in even higher quantities (Tab. 1), but, due to its low ability to form SOA, the particles did not exceed the range of the SMPS (Fig. S1). The number and size distribution shows an excellent agreement between experiments 2 and 3 (Fig. S1 b and c), during isoprene photooxidation performed in the same conditions. In this way, substantial quantities of SOA were collected and allowed us to perform further aqueous phase processing experiments.

3.2 Chemical composition and physical properties of SOA

AMS measurements

The bulk composition as measured by the AMS showed slightly more oxidized organic aerosol from the water extracted aerosol than from the direct chamber measurement. This is potentially due to less soluble species having lower extraction efficiency than more oxidized species. The formed secondary organic aerosol, during the nebulization of “no process”, “no process + H_2O_2” and “process” samples, are further characterized in terms of the two main ions m/z = 44 (CO_2^+) and m/z = 43 (mostly $C_2H_3O^+$), which were used to follow the aging of

organic aerosol in the atmosphere by a compilation study of AMS data (Ng et al., 2010). For all of our experiments (No. 1 to 4), the "no process", "no process + H_2O_2" and "process" samples were nebulized during at least 1h, and the AMS data were taken into account for the first 45 minutes. Figure 2 compares the f44 versus f43 values to that provided by a compilation of ambient air data (Ng et al., 2010). Figure 2 shows that the f44 versus f43 values obtained here fall close to the lower half of the triangular region defined by the compilation of ambient air data of Ng et al. (2010). This region of the triangle is characteristic of lower O:C ratios and photochemical ages, and is the region where most of the laboratory SOA data are localized (Ng et al., 2010) (not shown here). For α-pinene (experiment No. 4) and isoprene experiments (No. 1 to 3), f43 decreases and f44 increases significantly in "process samples" compared to "no process samples". These observations show that aqueous phase photooxidation induces SOA aging. Figure 2 shows that f44 values of our "process sample" reach almost the values of the LV-OOA (low-volatile oxygenated organic aerosol) observed on the field by Ng et al., 2010. However, the aging effect observed here is small. This can be due to the difference of composition between laboratory generated and ambient SOA (which is greatly simplified in smog chamber experiments), and this effect is certainly strengthened by water extraction, which excludes less oxidized species. Finally, this can also be due to the low intensity of the xenon arc lamp in the aqueous phase photoreactor, which was only about 4% of that of sunlight at noon in mid latitudes in summer.

3.2.1 H-TDMA measurements

During the nebulization of each sample, the H-TDMA data were taken into account for about 2.5h for 'no process' samples, about 1h for 'no process+H2O2' samples and 2.5h for 'process' samples of isoprene 2 and α-pinene, and 4.5h for 'process' sample of isoprene 3 experiment. The results are shown in figure S2. The dependence of hygroscopicity on particle composition can be represented with the parameter kappa (k). According to Petters and Kreidenweis, 2007, the values of kappa range from 0.01 to 0.5 for slightly to very hygroscopic organic species. The kappa values obtained here for 'no process' samples are comprised between 0.04 and 0.08 for the three precursors, thus showing that the formed SOA are slightly hygroscopic. The hygroscopicity of the particles increase significantly from 'no process' samples (k=0.04-0.08) to 'no process+H2O2' samples (k=0.06-0.10) and to 'process' samples (k=0.1-0.13) for all precursors. This increase of hygroscopicity indicates that the aged SOA (formed after aqueous phase processing with H2O2 or OH radical) contains more hygroscopic products. This result is consistent with the AMS data which show a significant

increase of f44 from ‘no process’ samples to ‘process’ samples. These observations of the bulk aerosol hygroscopic properties support that aqueous phase photooxidation induces SOA aging.

3.2.2 TD-API-AMS measurements

The mass spectra obtained using the TD-API-AMS directly connected to the smog chamber showed a large number of ions in both the positive and the negative modes (Fig. 3). The most abundant ions in both modes were observed in the mass range 75–230 u and some ions up to 260 u were also observed. Above 300 u, no ions were observed under our instrumental conditions. Comparing our mass spectra with existing data, most peaks (Fig. 3) seem to correspond to reaction products observed by Surratt et al., (2006) and Healy et al., (2008) during isoprene photooxidation, by Hellen et al., (2008) and Healy et al., (2008) during 1,3,5-TMB photooxidation and by Hellen et al., (2008) and Camredon et al., (2010) during α-pinene photooxidation and ozonolysis.

In order to investigate the effects of sampling, extraction and nebulization on the chemical composition of SOA, Figure 3 shows a comparison of the mass spectra obtained by i) direct on-line measurements from the chamber (in black), and ii) measurements of the nebulized solutions of “no process samples” (in grey). The ion intensity of the nebulized aerosols is significantly lower than that of the chamber ones, by a factor of 2 for isoprene and by a factor of 4 for α-pinene (Fig. 3). These factors were determined by a linear regression of the intensity of the major masses between on-line aerosol measurements from the smog chamber and off-line aerosol measurements after nebulization of “no process samples”. This significant reduction is due to a decrease in the aerosol mass concentration between the chamber on-line measurements and the nebulized samples. Additionally, the linearity between on-line and off-line aerosol measurements provide good evidence that the relative intensities are quite similar for isoprene and α-pinene (R^2=0.88 and 0.70 respectively), indicating that the chemical composition of SOA did not change significantly due to sampling, extraction and nebulization for isoprene and α-pinene. However, no linearity was observed for TMB (R^2 = 0.12), which might indicate significant changes of chemical composition during nebulization for this precursor.

Because of the low signal intensity obtained with the off-line measurements, and because of the discrepancy between off-line and on-line mass spectra for TMB, no direct comparison between smog chamber SOA and processed SOA is possible. Only the results obtained for the

aqueous phase chemical composition before and after processing are presented in details below.

3.3 Aqueous phase chemical characterization

In order to investigate the effects of aqueous phase processing on the chemical composition of the sampled SOA (through oxidation by H_2O_2 in the dark and/or oxidation by OH radicals), comparisons between the chemical composition of i) "no process samples" and "process samples" (Fig. 4); ii) "no process sample" and "no process + H_2O_2 samples" (supplementary information); iii) "no process + H_2O_2 samples" and "process sample" (supplementary information) were performed. The mass spectra, obtained by direct injection into the APCI-MS, showed significant differences in the negative mode for isoprene and α-pinene and in the positive mode for TMB.

For TMB, the difference is not significant for ions' formation during the aqueous phase processing (not shown), while a significant part of the compounds constituting the sampled SOA was consumed (Fig. 4b). Comparing "process samples", "no process + H_2O_2 samples" and "no process samples" (Fig.S3 and S4), it can be deduced that the reactions during the aqueous phase processing were caused by both OH radicals and H_2O_2. The same trends were observed in the negative mode.

For α-pinene, the difference is not significant for ions' consumption during the aqueous phase processing (not shown), while the formation of a significant amount of ions was observed, especially in the mass range 80-200 u (Fig. 4a). This mass spectrum, compared to the one presented in Figure 3b, indicates that most of the formed ions correspond to compounds observed in the initial SOA (formed in the gas phase). It is thus likely that the corresponding reaction products are functionalized species (such as polyhydroxy carbonyls and polyacids) already present in the SOA sampled from the smog chamber, and that are easily formed within the aqueous phase (El Haddad et al., 2009; Carlton et al., 2009). The effects of H_2O_2 cannot be compared to those of OH radicals, because of the lack of "no process + H_2O_2" samples during α-pinene experiments (Tab. 1).

For isoprene, the difference is not significant for ions' consumption during the aqueous phase processing (not shown). In contrast, the formation of a significant amount of ions was observed during the aqueous phase processing, and these ions can be classified in two distinct mass ranges: 60-120 u, and 150-300 u (Fig. 4a). Comparing "process samples" with "no process + H_2O_2 samples" and "no process samples" (Fig.S5 and S6), it is clear that

the formation of these ions in these two mass ranges were caused by both OH radicals and H_2O_2.

- In the mass range 60-120 u., most of the ion masses correspond to those observed in SOA formed in the gas phase (Fig. 3a). It is thus likely that the aqueous phase aging of SOA leads to further formation of the corresponding products. Further identification of eleven of these aqueous phase products provide evidence for this assumption (see section 3.4).
- In the mass range 150-300 u., most of the ions are new compared to the initial SOA composition. Their masses are 2-4 times higher than that of isoprene, and the observed distribution is consistent with the development of an oligomer system that shows a highly regular pattern of mass differences of 14, 16, 18 and 28 u. Therefore, the corresponding products might be formed by aqueous phase oligomerization processes.

3.4 Discussion on the isoprene results

In order to discuss the above mentioned results concerning isoprene, a detailed study of the chemical composition of aqueous samples was performed for experiments 2 and 3. The identification of some reaction products was done in "process samples" using APCI-MS^2 during experiment 2. Additionally, in order to determine the effects of aqueous phase processing on SOA composition, the quantity of 33 specific products was compared between "process samples", "no process + H_2O_2 samples" and "no process samples" using HPLC-MS during experiment 3. The results obtained using these two complementary analyses are discussed in the following, 1) for the mass range 60-120 u., and 2) for the mass range 150-300 u.

3.4.1 In the mass range 60-120 u.:

3.4.1.1 Identification using APCI-MS^2

During experiment 2, nine reaction products were identified in "process samples" using APCI-MS^2 in the positive and in the negative modes. The identification was performed by comparison of the APCI-MS^2 fragments between "process samples" and those of commercial or synthesized standards with exact or similar chemical structures (Tab. 2). We identified 2-methylbut-3-ene-1,2-diol (MB-diol), 2,3-dihydroxy-2-methyl-propanal (DHMP), Trihydroxy-3-methylbutanal (THMB), 2-methylbutane-1,2,3,4-tetrol (Tetrol) in the negative mode using commercial standards that had the same chemical structure except for a methyl group. The

obtained mass spectra are similar, with a systematic shift of 14 u. corresponding to the missing methyl group in the standards. We identified 3-methylfuran (3-MF) and 3-methylbut-3-enal (MB-3-enal) in the positive mode with commercial standard isomers. Finally, 1-hydroxyethyl-hydroperoxide (1-HEHP) and 2,3-dihydroxy-methacrylicacid (DHMA) were identified using synthesized standards. All these identified reaction products fall in the mass range 60-120 u., and have been identified in SOA formed from isoprene photooxidation in earlier studies (Surratt et al., 2006; Edney et al., 2005; Ion et al., 2005; Kourtchev et al., 2005). Furthermore, some of them (such as DHMA and Tetrol) have also been observed as constituents of atmospheric SOA in rural and/or forested area (Kourtchev et al., 2005; Claeys et al., 2004a; Ion et al., 2005; Sullivan et al., 2007; Kawamura et al., 1999) and water droplets in power plant plume, clean cloud area and maritime area (Sorooshian et al., 2006b; Warneck 2003).

3.4.1.2 Quantification using HPLC-MS and IC-MS

During experiment 3, HPLC-MS and IC-MS measurements were done for the liquid samples, in order to compare the quantity of the 16 identified compounds between "process samples", "no process + H_2O_2 samples" and "no process samples" (Table 2). The HPLC-MS and IC-MS techniques allowed separating species that had the same molecular mass and for a quantitative comparison between the three samples, which is much more precise than the direct injection method (Figure 4). Because no systematic calibration was performed for all these compounds, and because the analyses of the three samples were performed in the same conditions, the chromatographic peak areas (which are proportional to the aqueous phase concentrations under our experimental conditions) are compared in Table 2. The analytic standard deviation was 10% for HPLC-MS analysis. Therefore, differences between the three samples that exceed 10% are considered significant. Among the 16 compounds, the concentrations of formic, glyoxylic, glycolic, butyric, oxalic acid, DHMA, THMB, MB-diol, MB-3-enal, increase significantly in (3) "process samples" and (2) "no process + H_2O_2 samples" compared to (1) "no process samples". It is thus likely that these compounds are produced in the aqueous phase by oxidation of water soluble precursors by H_2O_2 and OH radicals. It can be noted that formic and oxalic acid show the largest increase, which is in good agreement with the fact that these compounds are end chain reaction products and are stable towards most of reactants in the atmosphere, as it was shown by field observations (Yao et al., 2003; Legrand et al., 2005 and 2007, Sorooshian et al., 2006b). For pyruvic acid, DHMP and tetrol, a significant decrease of their concentrations is observed between (1) "no process sample" and

(3) “process sample”, and between (1) “no process samples” and (2) “no process + H_2O_2 samples” (Tab. 2), thus showing that they were consumed by oxidation by H_2O_2 and OH radicals. The concentrations of 1-HEHP show a particular behaviour: they increase significantly in (2) “no process + H_2O_2 sample” and (3) “process sample” compared to (1) “no process sample”, and they decrease significantly in (3) “process sample” compared to (2) “no process + H_2O_2 sample”. This singular behaviour can be explained by aqueous phase formation of this compound by the oxidation by H_2O_2 of larger compounds containing hydroxyl groups, and by further OH oxidation and/or direct photolysis of 1-HEHP (Monod et al., 2007). The concentrations of 3-methylfuran do not show any significant changes between (1) “no process sample”, (2) “no process + H_2O_2 sample” and (3) “process sample”. The reason for this behaviour may be that this compound was produced and consumed in the aqueous phase in roughly the same quantities. Finally the concentrations of lactic acid and methylmaleic acid show a significant change between (2) “no process + H_2O_2 sample” and the two other samples, but we do not have any explanation for this trend.

Overall, the effects of photooxidation (with OH radical) were unexpectedly comparable to that of H_2O_2 (in the dark). This observation can be explained by i) the high amounts of H_2O_2 used, and ii) the low intensity of the xenon lamp within the photoreactor (which corresponds roughly to 4% of the sun light at noon in mid latitudes in summer).

Among the compounds that are produced in the aqueous phase, DHMA and THMB correspond to the oxidized forms of DHMP and tetrol respectively, which are consumed in the aqueous phase. It is thus probable that the aqueous phase oxidation of DHMP and tetrol by H_2O_2 and/or by OH radicals leads to DHMA and THMB respectively, following the chemical mechanisms proposed in Figures 5a and 5b.

3.4.2 In the mass range 150-300 u.:

As shown in Figure 4 (a), the formation of many new ions was detected in the mass range 150-300 u, with the development of an oligomer system which was due to aqueous phase processing (and described in paragraph 3.3). In this mass range, five ions were analyzed by HPLC-MS and APCI-MS^2. The HPLC-MS analysis showed that these five ions had different retention times (between 5.5 and 7 minutes for m/z = 169^-, 171^-, 153^+ u ; 42 minutes for m/z = 183^- u, and 64 minutes for m/z = 233^- u), thus attributing them to different reaction products. These five compounds have been characterized using APCI-MS^2 fragmentation (Figure 6). Neutral losses of 18, 28, 30 and 46 indicate that ion 153^+ can be a hydroxyl-carbonyl compound, the neutral losses of 28, 30 and 44 indicate that ions 169^-, 183^- and 233^- can be

oxo-carboxylic acids, and the neutral losses of 18 and 44 indicate that ion 171^- can be a hydroxy-carboxylic acid or a dicarboxylic acid (Guzmán et al., 2006). The fragmentation spectrum obtained for the latter ion is very similar to the one obtained by El Haddad et al. (2009) (with the same instrument, operated under the same conditions) during the aqueous phase OH-oxidation of methacrolein, at 20h of reaction (Fig. 6). As methacrolein is one of the major gas-phase reaction products of isoprene, it is likely that ion 171^- is a reaction product formed in the aqueous phase from the photooxidation of common products of methacrolein and isoprene.

In general, the compounds corresponding to the observed ions in the mass range 150-300 u could be possibly oxygenated oligomers, that could be formed i) by combination (aldol condensation and/or hemiacetilation) of small molecules (alcohols, acids, carbonyls) as it was shown to occur during the aqueous phase photooxidation of methacrolein (El Haddad et al., 2009), pyruvic acid (Altieri et al., 2006), and methylglyoxal (Altieri et al., (2008); and ii) by combination of the radicals formed from OH-oxidation in the aqueous phase as it was shown to occur during the aqueous phase photooxidation of methacrolein (El Haddad et al., 2009) and pyruvic acid (Guzmán et al., 2006).

4. Conclusions

This work reports on preliminary experimental results on the aging of secondary organic aerosol (SOA) in the aqueous phase with and without UV-visible light. In order to simulate multiphase processes, the following experiments were sequentially performed: 1) Smog chamber gas-phase photooxidation of three different VOCs: isoprene, TMB, and α-pinene, in the presence of NO_x, leading to the formation of SOA; 2) particle-to-liquid transfer of soluble species of SOA using filters and water extraction; 3) aqueous-phase photooxidation of the obtained water extracts, in an aqueous phase photoreactor; and 4) nebulization of the solutions after reaction. Physical and chemical properties of the particles were measured using SMPS, AMS, HTDMA, IC-MS and TD-API-AMS. The aqueous phase chemical composition was also investigated using APCI-MS^2 and HPLC-MS.

High amounts of SOA were obtained, as smog chamber experiments were conducted under high initial concentrations of VOC and NO_x. After sampling and water extraction, the liquid phase concentration of organic matter was in the range of DOC concentration found in bulk precipitation and in cloud water. The chemical characterization of SOA showed that oligomers or polyfunctional compounds were formed for the three different precursors. After aging in the aqueous phase, in the presence of H_2O_2, with or without light, the chemical

composition has drastically changed, and the changes were highly dependent on the precursor. For isoprene and 1,3,5-TMB experiments, it was observed that both OH radicals and H_2O_2 could cause significant effects on the chemical composition changes. In particular, for isoprene experiments, after aqueous-phase processing, the formation of significant amounts of ions was observed, and these ions were in two distinct mass ranges: 60-120 a.m.u., and 150-300 a.m.u.

- In the mass range 60-120 a.m.u., most of the ion masses corresponded to those observed in the initial SOA formed in the gas phase. It is thus likely that the formation of the corresponding products was strengthened in the aqueous phase. Further identification of 16 aqueous phase products (carboxylic acids or multifunctional oxygenated species) provided evidence for this assumption. Furthermore, a chemical mechanism was proposed to explain the observation of aqueous phase consumption or formation of four of these compounds: aqueous phase oxidation of 2,3-dihydroxy-2-methyl-propanal (DHMP) leading to 2,3-dihydroxy-methacrylic acid (DHMA); and aqueous phase oxidation of 2-methylbutane-1,2,3,4-tetrol (Tetrol) leading to trihydroxy-3-methylbutanal (THMB).
- In the mass range 150-300 a.m.u., most of the ions formed after aqueous phase processing were new compared to the initial SOA composition. Their masses distribution was consistent with the development of an oligomer system. The corresponding products thus might have been formed by aqueous phase oligomerization processes. However, it was not possible, in this preliminary study, to elucidate further the aqueous phase chemical mechanisms, and further studies are needed to identify oligomers formed in the aqueous phase and to give details on their chemical formation processes.

Acknowledgements

This study was funded by INTROP (ESF), EUROCHAMP, Réseau ERICHE and the Provence-Alpes-Côte-d'Azur Region. The authors thank Rafal Strekowski for his help for the instruments shipping from the university of Provence to PSI.

References

Altieri, K. E., Carlton, A. G., Lim, H. J., Turpin, B. J. and Seitzinger, S. P., 2006. Evidence for Oligomer Formation in Clouds: Reactions of Isoprene Oxidation Products. Environ. Sci. Technol., 40, 4956-4960.

Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Klein, G. C. and Marshall A. G., 2008. Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry. Atmos. Environ., 42, 1476-1490.

Baltensperger, U., Kalberer, M., Dommen, J., Paulsen, D., Alfarra, M. R., Coe, H., Fisseha, R., Gascho, A., Gysel, M., Nyeki, S., Sax, M., Steinbacher, M., Prévôt, A. S. H., Sjögren, S., Weingartner, E., and Zenobi, R., 2005. Secondary organic aerosols from anthropogenic and biogenic precursors, Faraday Discuss., 130, 265–278.

Camredon M., Hamilton J. F., Alam M. S., Wyche K. P., Carr T., White I. R., Monks P. S., Rickard A. R., Bloss W. J. 2010. Distribution of gaseous and particulate organic composition during dark alpha-pinene ozonolysis. Atm. Chem. Phys., 10, 2893-2917.

Carlton, A.G., Turpin, B.J., Altieri, K.E., Seitzinger, S., Reff, A., Lim, H.J. and Ervens, B., 2007. Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal : results of aqueous photooxidation experiments. Atmos. Environ., 41, 7588-7602.

Carlton A. G., Wiedinmyer C., and Kroll J. H., 2009. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. Atmos. Chem. Phys., 9, 4987–5005

Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., Artaxo, P., Maenhaut, W., 2004(a). Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene. Science (Washington, DC, United States), 303, 1173-1176.

Claeys, M., Wang, W., Ion, A. C., Kourtchev, I., Gelencser, A. and Maenhaut, W., 2004(b). Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. Atmos. Environ., 38, 4093-4098.

DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., et al.: Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer, Anal. Chem., 78, 8281-8289, 2006.

Dommen, J., Metzger, A., Duplissy, J., Kalberer, M., Alfarra, M. R., Gascho, A., Weingartner, E., Prevot, A. S. H., Verheggen, B. and Baltensperger, U., 2006. Laboratory observation of oligomers in the aerosol from isoprene/NO_x photooxidation. Geophys. Res. Lett., 33, L13805/1-L13805/5.

Duplissy, J., Gysel M., Alfarra M. R., Dommen J., Metzger A., Prévôt A. S. H., Weingartner E., Laaksonen A., Raatikainen T., Good N., Turner S. F., McFiggans G. and Baltensperger U. (2008). Cloud forming potential of secondary organic aerosol under near atmospheric conditions. Geophys. Res. Lett. 35(3), 5.

Edney, E. O., Kleindienst, T. E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Wang, W. and Claeys, M., 2005. Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NO_x/SO_2/air mixtures and their detection in ambient PM2.5 samples collected in the eastern United States. Atmos. Environ., 39, 5281-5289.

El Haddad, I., Liu, Y., Nieto-Gligorovski, L., Michaud, V., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Sellegri, K. and Monod, A., 2009. In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions - part 2: formation of SOA during clouds evaporation. Atm. Chem. Phys. 9, 5107–5117.

Eyglunent G., Le Person A., Dron J., Monod A., Voisin D., Mellouki A., Marchand N., and Wortham H., 2008. Simple and reversible transformation of an APCI/MS/MS into an aerosol mass spectrometer: development and characterization of a new inlet. Aerosol Sci. Technol., 42:182–193, DOI: 10.1080/02786820801922946.

Guzmán, M.I., Colussi, A.I. and Hoffmann, M.R., 2006. Photoinduced oligomerization of aqueous pyruvic acid, J. Phys. Chem. A, 110, 3619–3626.

Gysel, M., McFiggans, G. B., and Coe, H.: Inversion of tandem differential mobility analyser (TDMA) measurements, Journal of Aerosol Science, 40, 134-151, 10.1016/j.jaerosci.2008.07.013, 2009.

Hallquist M., Wenger J. C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N. M., George C., Goldstein A. H., Hamilton J. F., Herrmann H., Hoffmann T., Linuma Y., Jang M., Jenkin M., Jimenez J. L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel Th. F., Monod A., Prévôt A. S. H., Seinfeld J. H., Surratt J. D., Szmigielski R., and Wildt J., 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues Atmos. Chem. Phys. Discuss., 9, 3555–3762

Healy R. M., Wenger J. C., Metzger A., Duplissy J., Kalberer M., and Dommen J., 2008. Gas/particle partitioning of carbonyls in the photooxidation of isoprene and 1,3,5-trimethylbenzene. Atmos. Chem. Phys., 8, 3215–3230.

Hellen H., Dommen J., Metzger A., Gascho A., Duplissy J., Tritscher T., Prévôt A. S. H., Baltensperger U., 2008. Using Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry for Online Analysis of Secondary Organic Aerosols. Environ. Sci. Technol., 42, 7347–7353.

Hua W., Chen Z. M., Jie C. Y., Kondo Y., Hofzumahaus A., Takegawa N., Chang C. C., Lu K. D., Miyazaki Y., Kita K., Wang H. L., Zhang Y. H., and Hu M., 2008. Atmospheric hydrogen peroxide and organic hydroperoxides during PRIDE-PRD'06, China: their concentration, formation mechanism and contribution to secondary aerosols. Atmos. Chem. Phys., 8, 6755–6773.

Ion, A.C., Vermeylen, R., Kourtchev, I., Cafmeyer, J., Chi, X., Gelencsér, A., Maenhaut, W. and Claeys, M., 2005. Polar organic compounds in rural PM2.5 aerosols from K-puszta, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations, Atmos. Chem. Phys., 5, 1805-1814.

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

Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A. S. H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R., and Baltensperger, U., 2004. Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. Science, 303, 1659–1662.

Kawamura K., Steinberg S., Ng L., Kaplan I.R., 2001a. Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles, Atmos. Environ. 35 3917.

Kawamura, K. and Sakaguchi, F., 1999. Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. J. Geophys. Res., 104, D3, 3501-3509.

Kourtchev I., Ruuskanen T., Maenhaut W., Kulmala M., and Claeys M., 2005. Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland. Atmos. Chem. Phys., 5, 2761–2770.

Kroll J. H. and Seinfeld J. H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. Atmospheric Environment 42 3593–3624.

Lanz V., Alfarra M. R., Baltensperger U., Buchmann B., Hueglin C., Prevot A.S. H., 2007. Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modeling of aerosol mass spectra. Atmos. Chem. Phys., 7, 1503-1522.

Legrand, M. and Puxbaum, H., 2007:. Summary of the CARBOSOL project: Present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe, J. Geophys. Res., 112, D23S01, doi:10.1029/2006JD008271.

Legrand, M., Preunkert, S., Galy-Lacaux, C., Liousse, C., and Wagenbach, D., 2005. Atmospheric year-round records of dicarboxylic acids and sulfate at three French sites located between 630 and 4360m elevation, J. Geophys. Res., 110, D13302, doi:10.1029/2004JD005515.

Liu, Y., El Haddad, I., Scarfogliero, M., Nieto-Gligorovski, L., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Piquet-Varrault, B. and Monod, A., 2009. In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions - part 1: aqueous phase photooxidation. Atm. Chem. Phys. 9, 5093–5015.

Marinoni A., Laj P., Sellegri K., Mailhot G., 2004. Cloud chemistry at the Puy de Dome: variability and relationships with environmental factors. Atmos. Chem. Phys., 4, 715-728.

Mircea M.., Facchini M. C., Decesari S., Cavalli F., Emblico L., Fuzzi S., Vestin A., Rissler J., Swietlicki E., Frank G., Andreae M. O., Maenhaut W., Rudich Y., and Artaxo P., 2005. Importance of the organic aerosol fraction for modeling aerosol hygroscopic growth and activation: a case study in the Amazon Basin. Atmos. Chem. Phys., 5, 3111–3126

Monod, A., Chebbi, A., Durand-Jolibois, R. and Carlier, P., 2000. Oxidation of methanol by hydroxyl radicals in aqueous solution under simulated cloud droplet conditions. Atmos. Environ., 34, 5283-5294.

Monod, A., Chevallier, E., Durand-Jolibois, R., Doussin, J. F., Picquet-Varrault, B., and Carlier, P., 2007. Photooxidation of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide in the aqueous phase under simulated cloud droplet conditions, Atmos. Environ., 41, 2412–2426, 2007.

Monod, A., Poulain, L., Grubert, S., Voisin, D. and Wortham, H., 2005. Kinetics of OH-initiated oxydation of oxigenated organic compounds in the aqueous phase: new rate constants, structure-activity relationships and atmospheric implications. Atmos. Environ., 39, 7667-7688.

Müller L., Reinnig M. C., Warnke J., and Hoffmann T., 2007. Unambiguous identification of esters as oligomers in secondary organic aerosol formed from cyclohexene and cyclohexene/_-pinene ozonolysis. Atmos. Chem. Phys. Discuss., 7, 13883–13913.

Ng N. L., Canagaratna M. R., Zhang Q., Jimenez J. L., Tian J., Ulbrich I. M., Kroll J. H., Docherty K. S., Chhabra P. S., Bahreini R., Murphy S. M., Seinfeld J. H., Hildebrandt L., Donahue N. M., DeCarlo P. F., Lanz V. A., Prévôt A. S. H., Dinar E., Rudich Y., and Worsnop D. R., 2010. Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry. Atmos. Chem. Phys., 10, 4625–4641.

Orlovic-Leko P., Plavsic M., Bura-Nakic E., Kozarac Z., Cosovic B., 2009. Organic matter in the bulk precipitations in Zagreb and Sibenik, Croatia. Atmos. Environ., 43, 805-811.

Paulsen, D., Dommen, J., Kalberer, M., Prévôt, A. S. H., Richter, R., Sax, M., Steinbacher, M.,Weingartner, E., and Baltensperger U., 2005. Secondary organic aerosol formation by irradiation of 1,3,5- trimethylbenzene-NO_x-H_2O in a new reaction chamber for atmospheric chemistry and physics, Environ. Sci. Technol., 39, 2668–2678.

Paulsen, D., Weingartner, E., Alfarra, M. R., and Baltensperger, U., 2006. Volatility

measurements of photochemically and nebulizergenerated organic aerosol particles, J. Aerosol Sci., 37, 1025–1051.

Petters, M. D., and Kreidenweis, S. M.: A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity, Atmos. Chem. Phys., 7, 1961-1971, 2007.

Poulain L., Katrib Y., Isikli E., Liu Y., Wortham H., Mirabel P., Calvé L. S., Monod A. In-cloud multiphase behaviour of acetone in the troposphere: Gas uptake, Henry's law equilibrium and aqueous phase photooxidation, Chemosphere, article in press, 2010.

Rudich Y., Donahue M. N., and Mentel F. T., 2007. Aging of organic aerosol: bridging the gap between laboratory and field studies. Annu. Rev. Chem., 58, 321-352

Sorooshian, A., Lu, M.-L., Brechtel, F. J., Jonsson, H., Feingold, G., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H., 2007a. On the source of organic acid aerosol layers above clouds, Environ. Sci. Technol., 41, 4647–4654.

Sorooshian, A., Ng, N. L., Chan, A. W. H., Feingold, G., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H., 2007b. Particulate organic acids and overall water-soluble aerosol composition measurements from the 2006 Gulf of Mexico Atmospheric Composition and Climate Study (GoMACCS), J. Geophys. Res., 112, D13201, doi:10.1029/2007JD008537.

Sorooshian, A., Varutbangkul, V., Brechtel, F. J., Ervens, B., Feingold, G., Bahreini, R., Murphy, S. M., Holloway, J. S., Atlas, E. L., Buzorius, G., Jonsson, H., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H., 2006b. Oxalic acid in clear and cloudy atmospheres: Analysis of data from the International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004, J. Geophys. Res., 111, D23S45, doi:10.1029/2005JD006880.

Sullivan R. C., Prather K. A., 2007. Investigations of the diurnal cycle and mixing state of oxalic acid in individual particles in Asian aerosol outflow. Environ. Sci. Technol. 41, 8062-8069.

Surratt, J. D., Murphy, S. M., Kroll, J. H., Ng, N. L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H., 2006. Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene. J. Phys. Chem. A, 110, 9665-9690.

Tan Y., Perri M. J., Seitzinger S. P., and Turpin B. J. Effects of Precursor Concentration and Acidic Sulfate in Aqueous Glyoxal−OH Radical Oxidation and Implications for Secondary Organic Aerosol. Environ Sci Technol., 43, 8105–8112, 2009.

Tan Y., Carlton G. A., Seitzinger S. P., and Turpin B. J. SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: measurement and prediction of key products. Atmospheric environment, article in press, 2010.

Tolocka, M. P., Jang, M., Ginter, J. M., Cox, F. J., Kamens, R. M., and Johnston, M. V., 2004. Formation of oligomers in secondary organic aerosol. Environ. Sci. Technol., 38, 1428–1434.

Van Pinxteren, D., Plewka, A., Hofmann, D., Mueller, K., Kramberger, H., Svrcina, B., Baechmann, K., Jaeschke, W., Mertes, S., Collett, J. L. and Herrmann, H., 2005. Schmuecke hill cap cloud and valley stations aerosol characterisation during FEBUKO (II): Organic compounds, Atmos. Environ., 39, 4305-4320.

Warneck, P., 2003. In-cloud chemistry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere, Atmos. Environ., 37, 2423–2427.

Yao, X., Lau, A. P. S., Fang, M., Chan, C. K., and Hu, M., 2003: . Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 2. dicarboxylic acids, Atmos. Environ., 37, 3001–3007, 2003.

Zhang X., Z. M. Chen, and Y. Zhao (2010), Laboratory simulation for the aqueous OH-oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein: significance to the in-cloud SOA

production, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 10, 15595–15628, doi:10.5194/acpd-10-15595-2010.

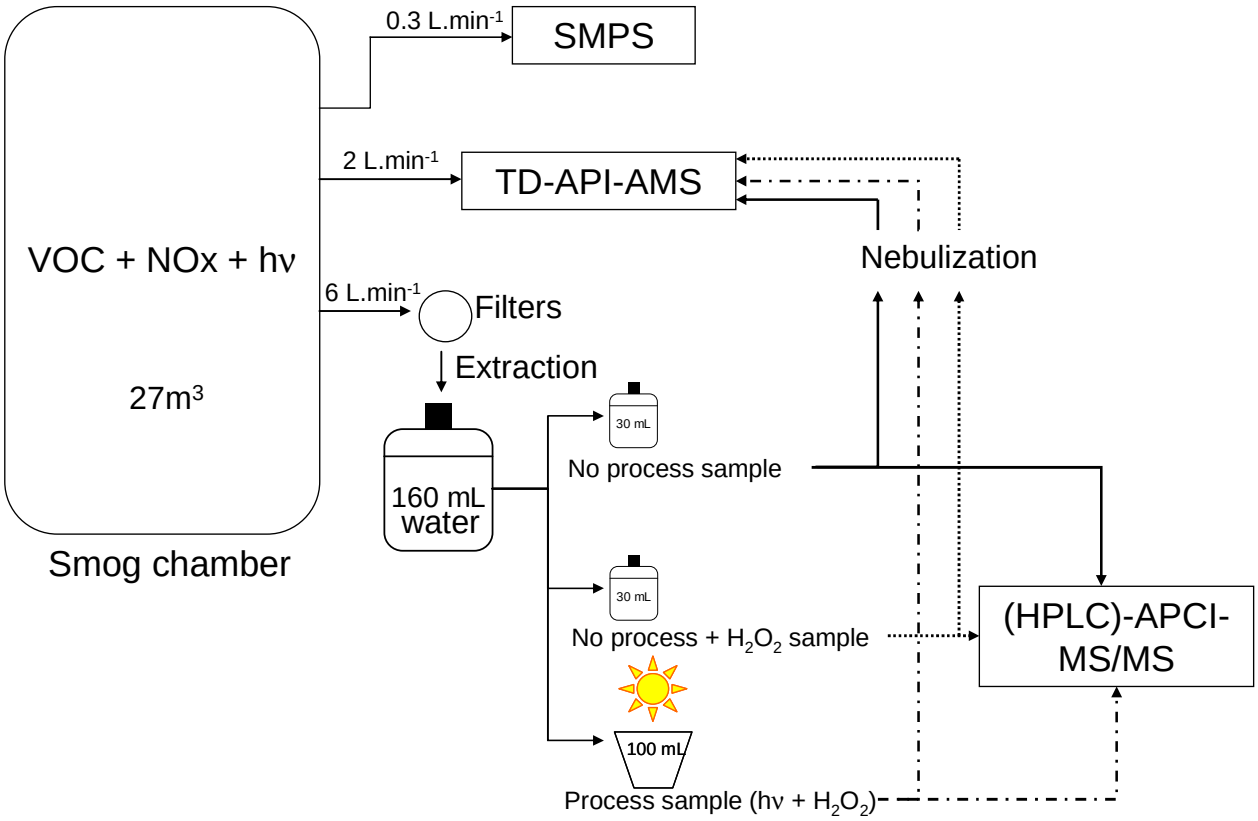


Figure 1: General scheme of the experiments.

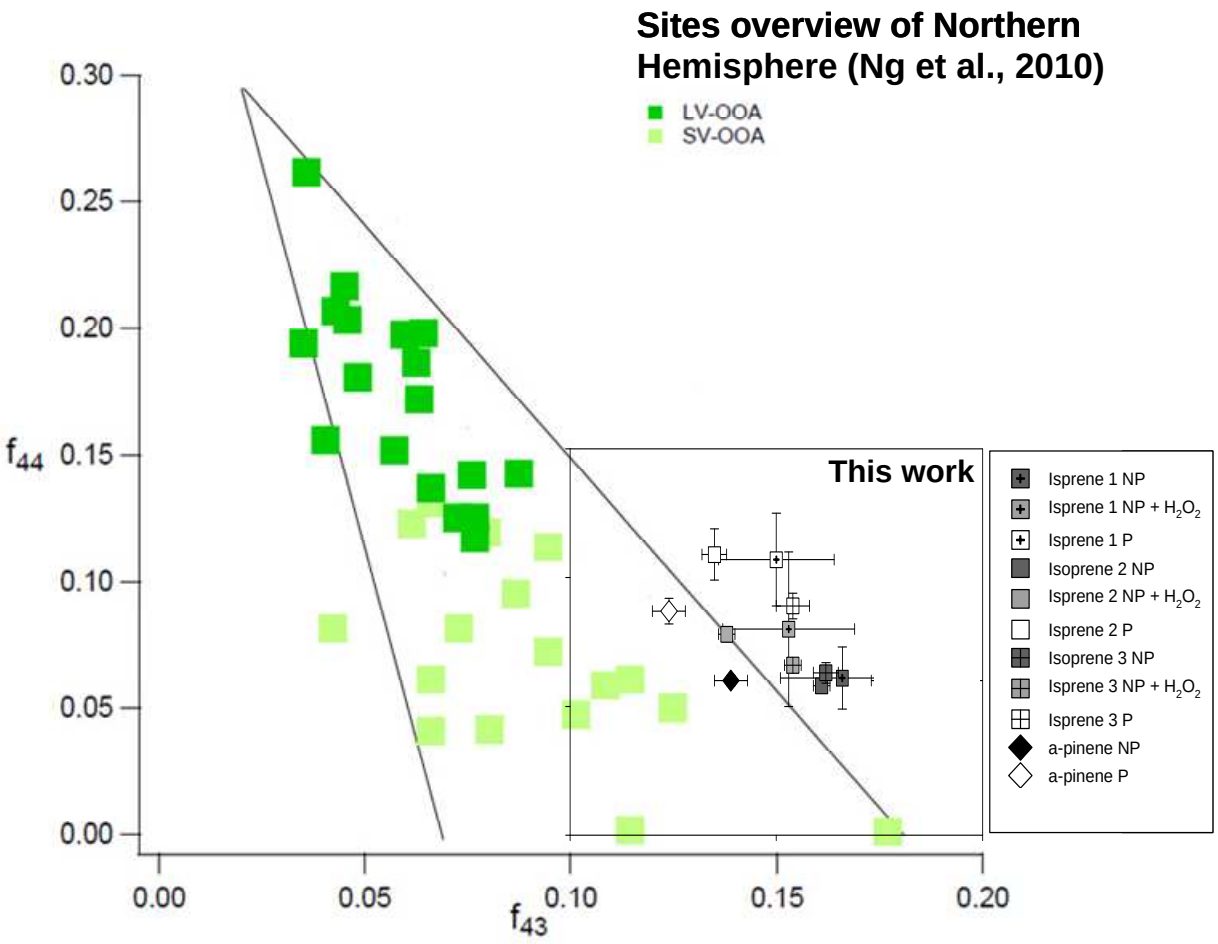


Figure 2: f44 versus f43 for LV-OOA and SV-OOA components from compilation of ambient air data (Ng et al., 2010), and from isoprene and α-pinene experiments measured in this work. Uncertainty is the standard deviation for the first 45 minutes of nebulization.

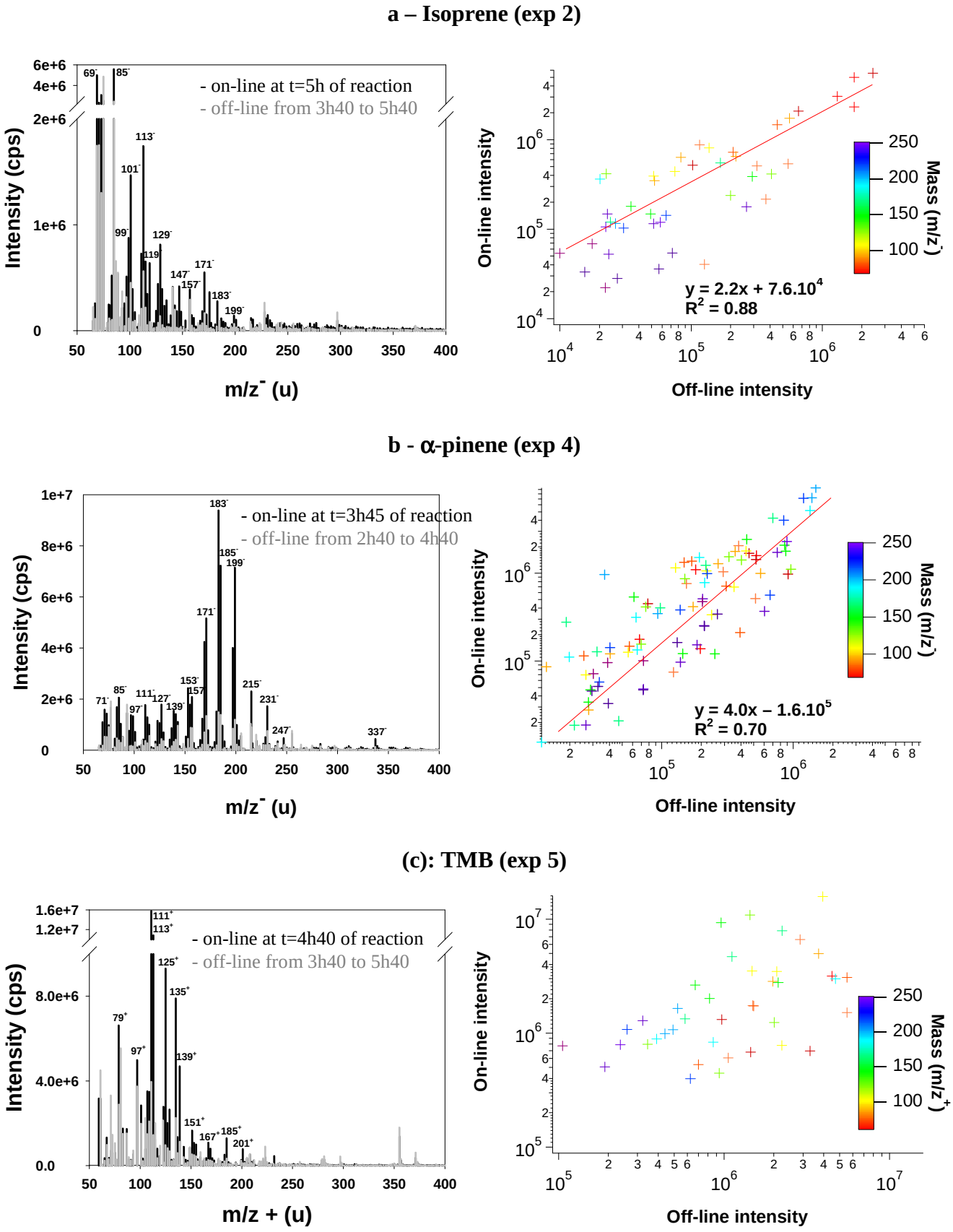
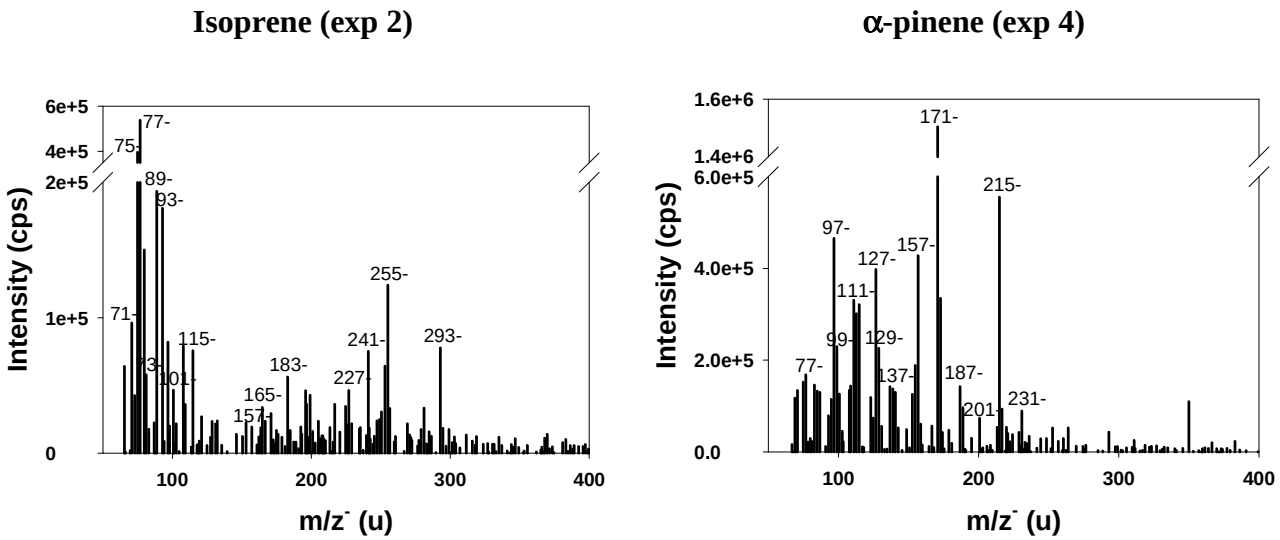


Figure 3: TD-API-AMS measurements of the chemical composition of SOA formed during the photooxidation and correlation between on-line and off-line analysis of a) isoprene b) α-pinene and c) TMB. Comparison of the mass spectra obtained i) **in black**: by direct on-line measurement in the smog chamber; and ii) **in grey**: by off-line measurements of the nebulized solutions of "no process samples".

-a- Process – no process : Ions' formation



-b- No process – process : Ions' consumption

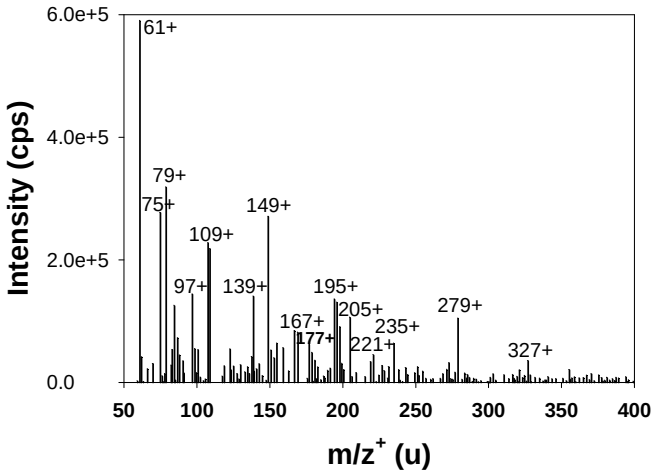
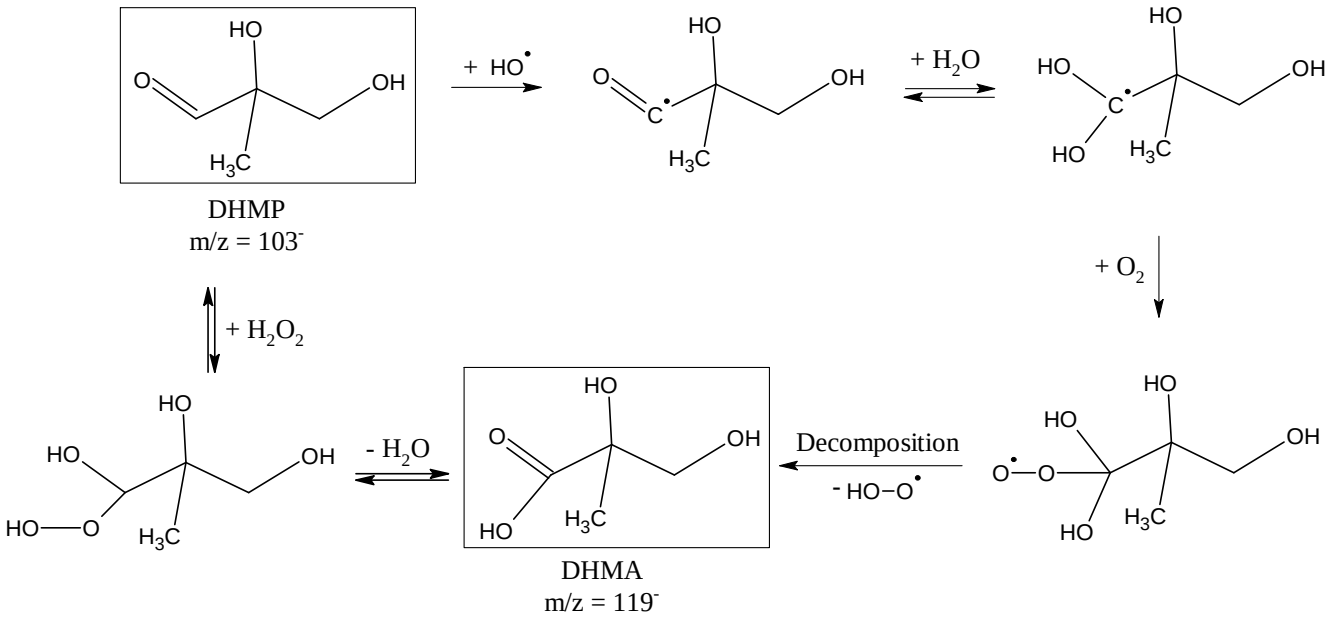


Figure 4 : APCI-MS measurements (by direct injection of liquid solutions) of aqueous solutions. Mass spectra differences a) between "process samples" and "no process samples" which show the ions *formed* during the aqueous phase processing for isoprene and α-pinene; b) between "no process samples" and "process samples" which show the *consumed* ions during the aqueous phase processing for TMB.

- a -



- b -

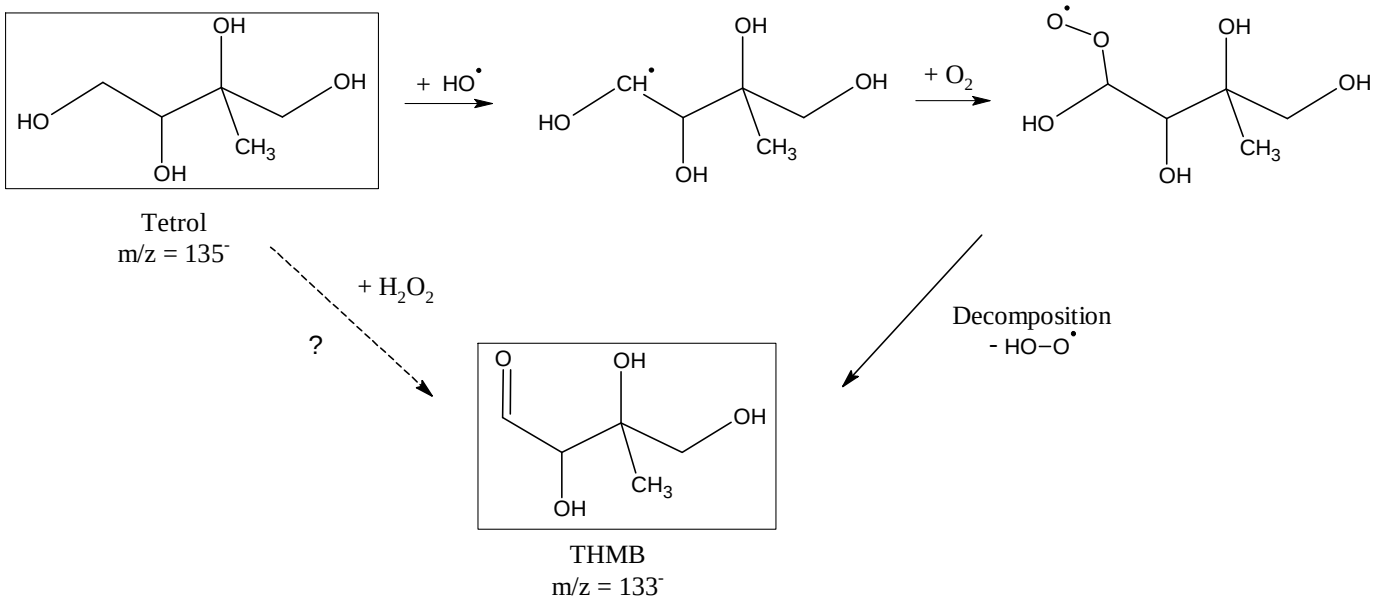


Figure 5: Chemical mechanism of aqueous phase oxidation by H_2O_2 and by OH radicals of a) 2,3-dihydroxy-2-methyl-propanal (DHMP) leading to 2,3-dihydroxy-methacrylic acid (DHMA) ; and b) 2-methylbutane-1,2,3,4-tetrol (Tetrol) leading to Trihydroxy-3-methylbutanal (THMB).

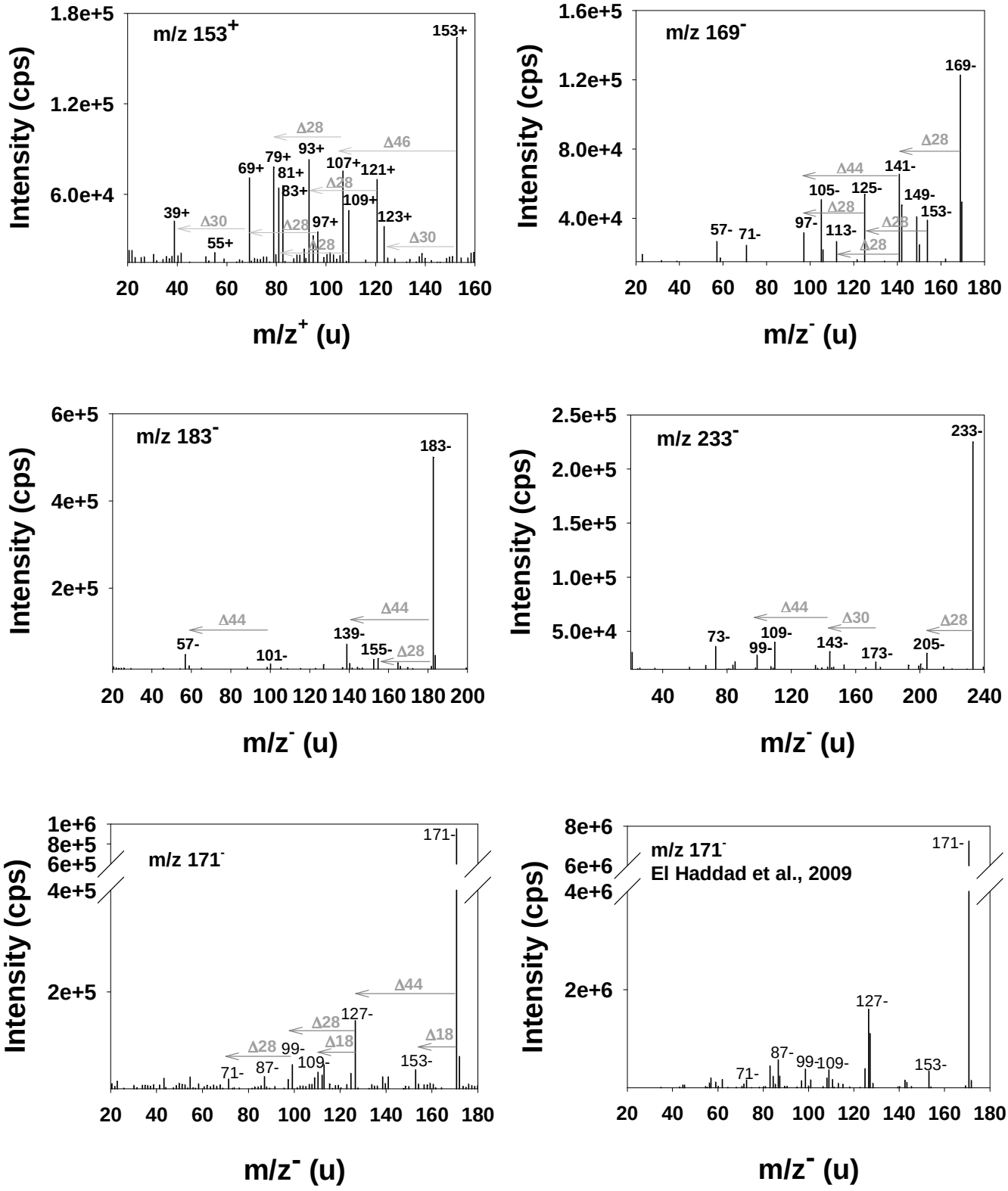
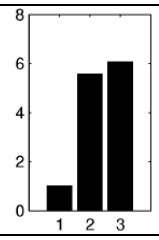
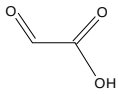
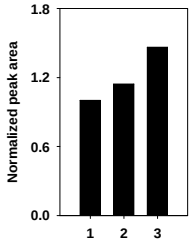
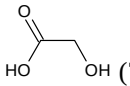
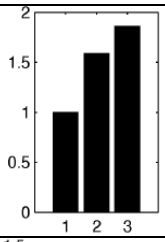
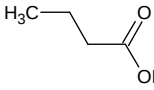
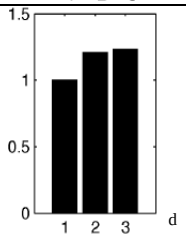
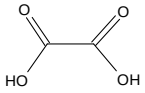
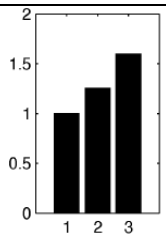
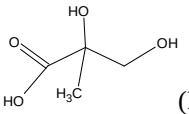
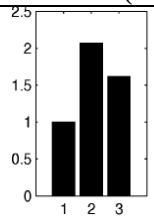
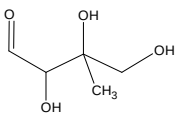
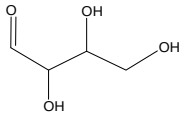
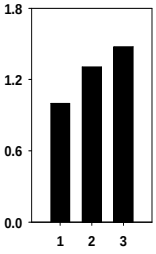
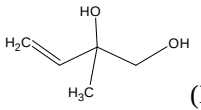
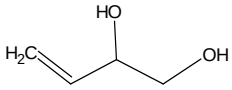
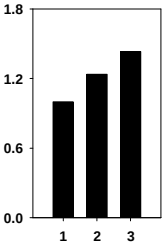
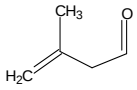
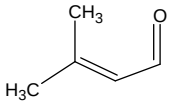
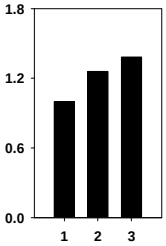
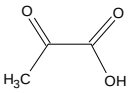
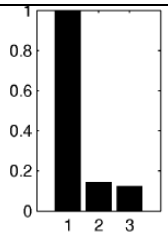
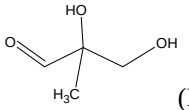
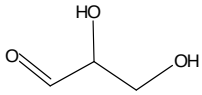
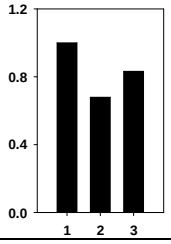
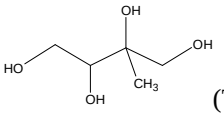
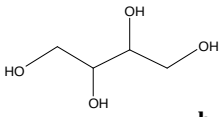
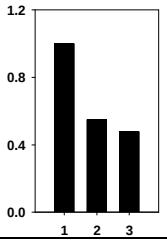
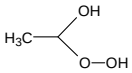
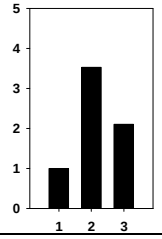
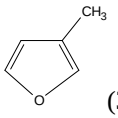
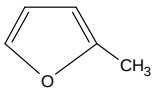
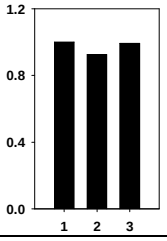


Figure 6: APCI-MS² spectra of five reaction products observed in "process sample" after isoprene photooxidation (exp. 3) in the mass range 150 – 300 amu. The fragmentation spectrum obtained for m/z = 171⁻ (Collision Energy = 10eV) is compared to the one obtained by El Haddad et al. (2009) during the aqueous phase photooxidation of methacrolein (Collision Energy = 8 eV) (at 20h of reaction), which is one of the major gas-phase reaction products of isoprene.

Experiment number	Smog chamber						Aqueous phase photoreactor				
	Photooxidation of	Initial concentration		RH (%) and t°C	Particles' collection		Sample volume (mL)			$[H_2O_2]$ (M)	Reaction time (h)
		VOC (ppmV)	NOx [a] (ppmV)		Filters sampling time (hh:mm)[b]	Extraction: volume of water (mL)	No process	No process + H_2O_2	H_2O_2 + hν process		
1	Isoprene	4.0	2.0	40-60 % 20-25°C	3:30-5:30	160	30	30	100	0.015	20
2		5.0	2.5		3:40-5:40	160	30	30	100	0.1	
3		5.0	2.5		2:50-4:50	160	30	30	100	0.1	
4	α-pinene	0.5	0.25		2:40-4:40	130	30	-	100	0.015	
5	TMB	1.5	0.75		3:40-5:40	160	30	30	100	0.045	

Table 1: Experimental conditions for smog chamber and aqueous phase experiments. [a] NO and NO_2 were injected in the same quantities for all experiments. [b] time after lights were switched on in the smog chamber

IM[a]	Reaction product (molecular mass in g.mol^{-1})	Standards used for identification (molecular mass in g.mol^{-1})	Quantification	
			HPLC-MS	IC-MS
	HCOOH (46) Formic acid	HCOOH (46) **b**		
-	 (74) Glyoxylic acid	Glyoxylic acid (74) **b**		
	 (76) Glycolic acid	Glycolic acid (76) **b**		
	 (88) Butyric acid	Butyric acid (88) **b**		 d
	 (90) Oxalic acid	Oxalic acid (90) **b**		 Oxalic acid (90)
	 (DHMA) (120) 2,3-dihydroxy-methacrylic acid	DHMA (120) **d**		 DHMA (120)
-	 (THMB) (134) Trihydroxy-3-methylbutanal	 D-erythrose (120) **b**		

-	 (MB-diol) (102) 2-methylbut-3-ene-1,2-diol	 3-butene-1,2-diol (88) **b**		
+	 (MB-3-enal) (84) 3-methylbut-3-enal	 3-methylcrotonaldehyde (84) **b**		
	 (88) Pyruvic acid	Pyruvic acid (88) **b**		 Pyruvic acid (88)
-	 (DHMP) (104) 2,3-dihydroxy-2-methyl-propanal	 D-glyceraldehyde (90) **b**		
-	 (Tetrol) (136) 2-methylbutane-1,2,3,4-tetrol	 D-Threitol (122) **b**		
-	 (1-HEHP) (78) 1-Hydroxyethyl-hydroperoxide	1-HEHP (78) **c**		
+	 (3-MF) (82) 3-methylfuran	 2-methylfuran (82) **b**		

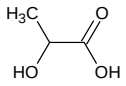
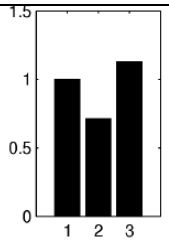
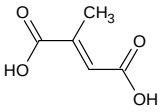
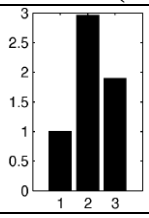
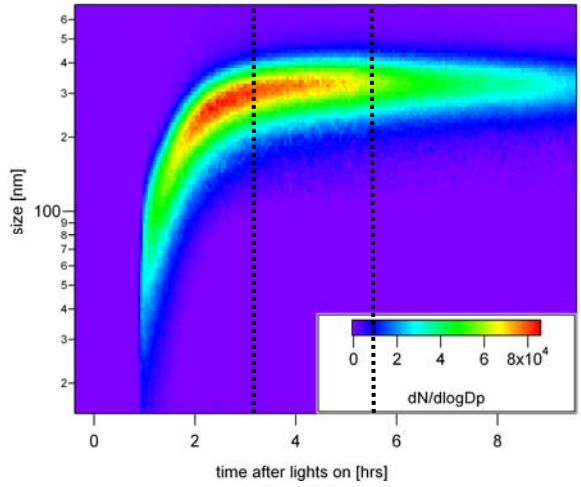
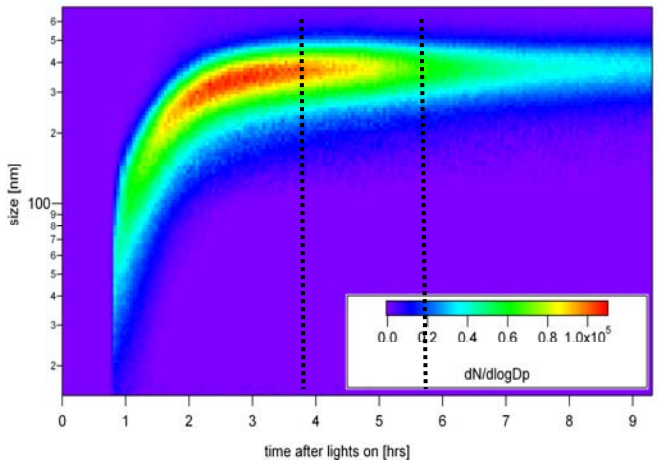
	 (90) Lactic acid	Lactic acid (90) [b]		 Lactic acid (90)
	 (118) Methylmaleic acid	Methylmaleic acid (118) [b]		

Table 2: Identification and quantification of reaction products during isoprene experiment 3, in the mass range 60 – 120 amu. Identification in the aqueous phase "process samples" using APCI-MS-MS with authentic or similar standards. Quantification using HPLC-MS in (1) "no process sample", (2) "no process + H_2O_2 sample" and (3) "process samples". [a] Ionization mode; [b] commercial standards; [c] synthesized standards; [d] molecular mass.

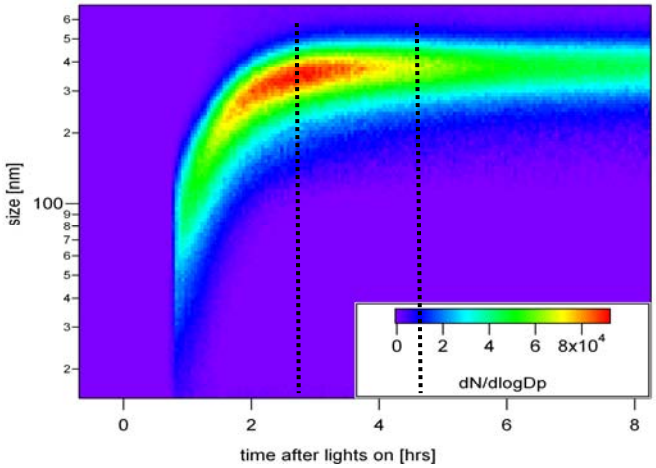
a - Isoprene (exp 1)



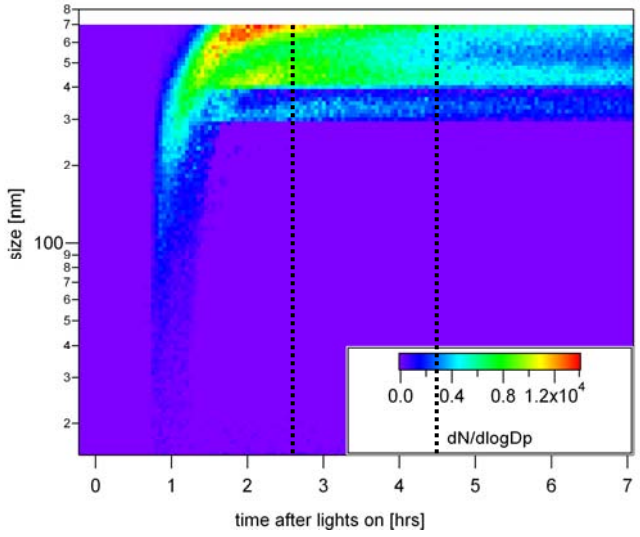
b - Isoprene (exp 2)



c - Isoprene (exp 3)



d - α-pinene (exp 4)



e - 1,3,5-TMB (exp 5)

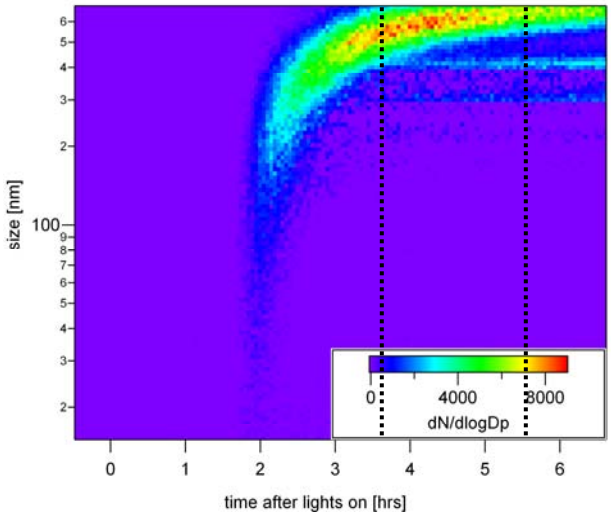


Figure S1: Evolution of the number size distribution of the SOA formed in the smog chamber as a function of the reaction time during the gas-phase photooxidation of a) b) and c) isoprene (experiments 1, 2 and 3), d) α-pinene (experiment 4) and e)1,3,5-TMB (experiment 5). The dashed lines indicate the filter sampling start and end times.

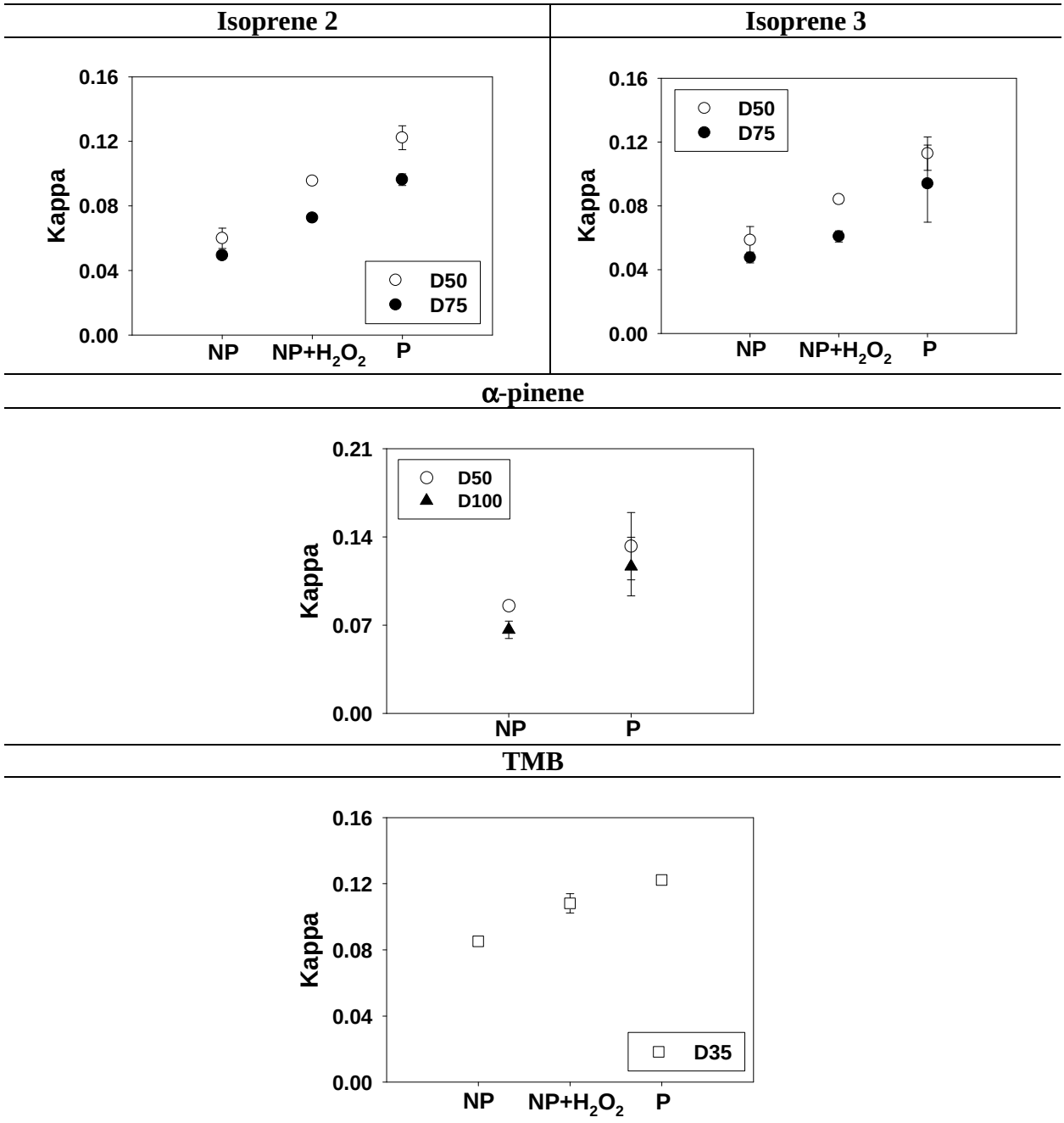


Figure S2. Hygroscopicity parameter (Kappa (k)) measured during nebulization of "no process' samples (NP), 'no process+H_2O_2' samples (NP+H_2O_2) and 'process' samples (P) for isoprene, α-pinene and TMB experiments. The kappa values were measured on 50 nm and 75 nm particle diameters for isoprene; on 50 nm and 100 nm particle diameters for α-pinene; and on 35 nm particle diameter for TMB. Error bars represent the standard deviations of 3 to 19 measurements, performed during 1h to 4.5h of nebulization: about 2.5h for 'no process' samples, about 1h for 'no process+H2O2' samples and 2.5h for 'process' samples of isoprene 2 and α-pinene experiments, and 4.5h for 'process' sample of isoprene 3 experiment.

"No process + H_2O_2" – process : Ions' consumption

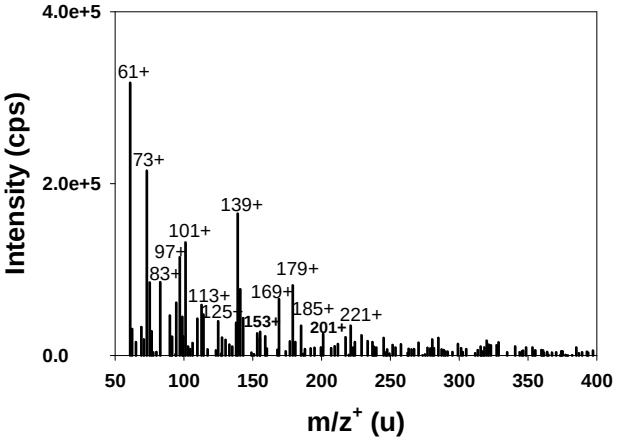


Figure S3 : TMB experiment (5). APCI-MS measurements (by direct infusion of liquid solutions, in the positive mode) of aqueous solutions. Mass spectra differences between "no process + H_2O_2 samples" and "process samples" which show the consumed ions by OH-oxidation during the aqueous phase processing.

No process – "No process + H_2O_2" : Ions' consumption

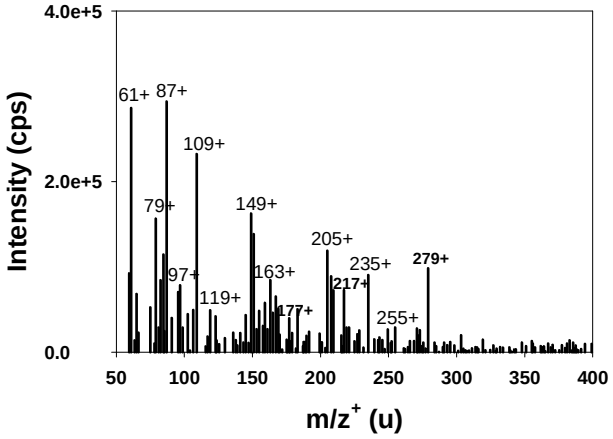


Figure S4 : TMB experiment (5). APCI-MS measurements (by direct infusion of liquid solutions, in the positive mode) of aqueous solutions. Mass spectra differences between "no process samples" and "no process + H_2O_2 samples" which show the consumed ions by oxidation by H_2O_2 during the aqueous phase processing.

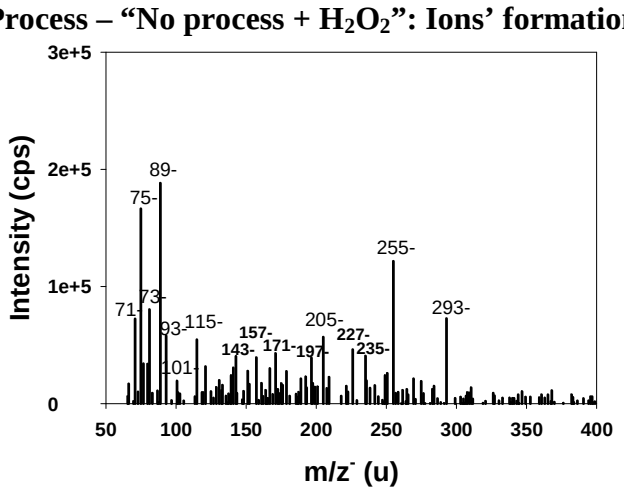


Figure S5 : Isoprene experiment (2). APCI-MS measurements (by direct infusion of liquid solutions, in the negative mode) of aqueous solutions. Mass spectra differences between "process samples" and "no process + H_2O_2 samples" which show the ions formed from OH-oxidation during the aqueous phase processing.

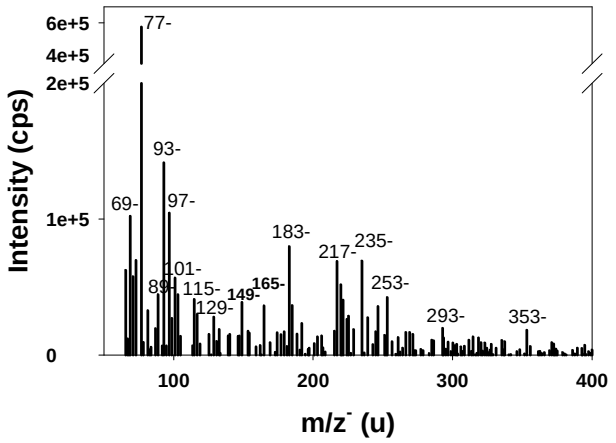
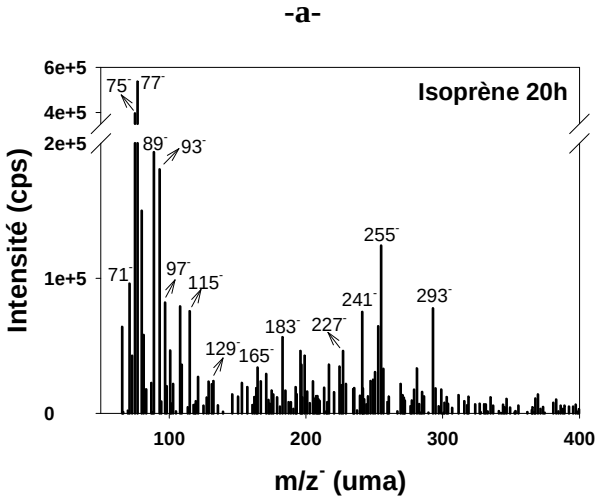


Figure S6 : Isoprene experiment (2). APCI-MS measurements (by direct infusion of liquid solutions, in the negative mode) of aqueous solutions. Mass spectra differences between "no process + H_2O_2 samples" and "no process samples" which show the ions formed from oxidation by H_2O_2 during the aqueous phase processing.

IV Conclusion

Les études préliminaires de l'impact de la réactivité en phase aqueuse atmosphérique sur le vieillissement des AOS ont été réalisées avec trois précurseurs : isoprène, α-pinène et 1,3,5-TMB. La caractérisation chimique de la phase aqueuse des échantillons 'no process', 'no process+H_2O_2' et 'process' montre que la composition chimique de la phase aqueuse change significativement après 20h de photooxydation pour ces trois précurseurs. Les changements des propriétés chimiques de la phase aqueuse montrent une forte évidence que la réactivité en phase aqueuse vis-à-vis des radicaux OH peut induire des effets importants sur le vieillissement des AOS atmosphériques.

Pour les expériences réalisées sur l'isoprène, de nombreux d'ions ont été formés après 20h de photooxydation en phase aqueuse. Ces ions formés peuvent être distingués en deux catégories : 60-120 uma et 150-300 uma (figure 35a). Parmi ces ions formés, certains ions comme 75^-, 89^-, 129^-, 171^- ont aussi été observés dans les échantillons de photooxydation en phase aqueuse de la MACR et de la MVK à 20h (figure 35b et c). De plus, les fragmentations d'ion 171^- obtenus dans les AOS issus de l'isoprène sont très similaires à ceux obtenus lors de la photooxydation en phase aqueuse de la MACR à 20h de réaction (article 5, figure 6). Comme la MACR et la MVK sont des produits majeurs issus de la photooxydation de l'isoprène en phase gazeuse, il est possible que ces ions puissent être formés par des produits communs formés pendant la photooxydation de gazeuse de l'isoprène et de la MACR et MVK en phase aqueuse.



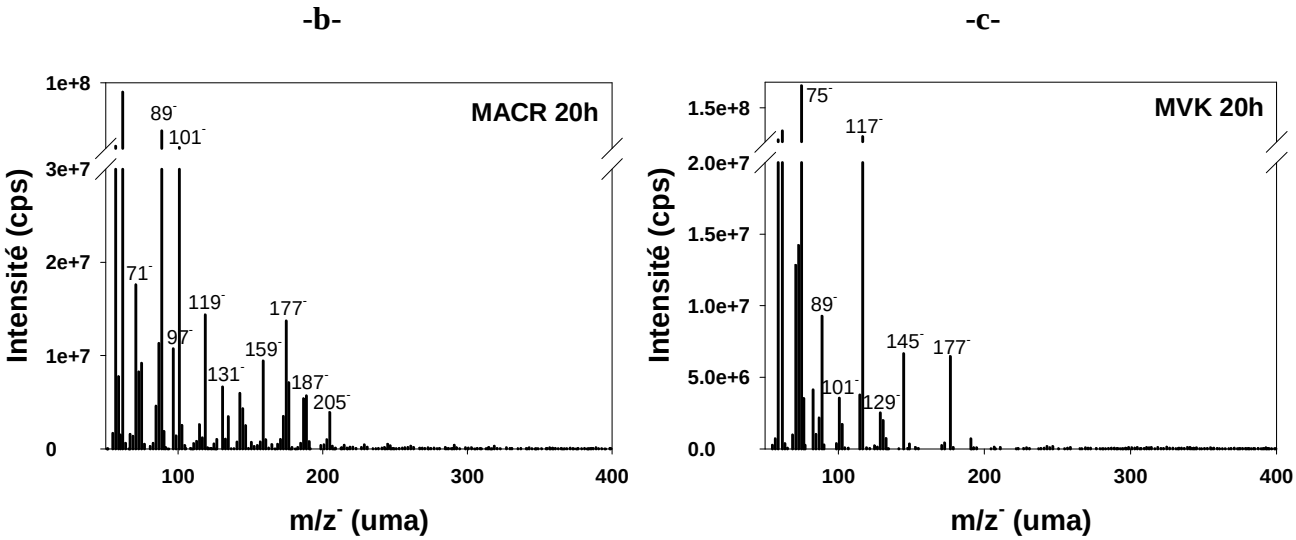


Figure 35 : Comparaison des produits formés après 20h de photooxydation en phase aqueuse : a) spectres de masse des AOS issus de l'isoprène ('process'-'no process') et b) et c) spectres de masse des solutions photooxydées de MACR et MVK, en mode négatif, ($[MACR]_0=2.10^{-3}$ M, $[MVK]_0=3.10^{-3}$ M).

A l'image de ces expériences dans la chambre de simulation atmosphérique, les produits communs observés peuvent être présents dans les nuages, brouillards ou aérosols déliquescents, et induire des effets importants sur la composition chimique et sur la formation des nouveaux AOS via la phase aqueuse (voir partie C) et sur le vieillissement des AOS atmosphériques (voir cette partie).

CONCLUSIONS GÉNÉRALE

Les objectifs de cette thèse ont porté sur l'étude de l'impact de la réactivité en phase aqueuse atmosphérique des composés organiques hydrosolubles sur la formation et le vieillissement des AOS atmosphériques.

Pour les études de l'impact de la réactivité en phase aqueuse atmosphérique sur la formation de nouveaux AOS, le devenir de la méthacroléïne et de la méthyl vinyl cétone vis-à-vis des radicaux OH en phase aqueuse à différents pH et différentes concentrations initiales a été étudié. Nous nous somme intéressés à identifier et quantifier leurs produits de réaction en phase aqueuse, à déterminer le bilan de carbone, leurs mécanismes réactionnels, et l'effet des concentrations initiales et du pH sur la formation des produits. Nous avons observé la formation de molécules de hautes masses moléculaires ou oligomères. Par la suite, leur capacité à former des AOS via la phase aqueuse a été étudiée expérimentalement par des expériences de nébulisation. Nous nous somme intéressés aux propriétés physiques (le nombre, le diamètre et la concentration) des AOS formés pour les différents temps de réaction en phase aqueuse.

La photooxydation de la MACR induit la formation de formaldéhyde, méthylglyoxal, hydroxyacétone, acides formique, acétique et méthacrylique comme principaux produits primaires ; et la formation des acides pyruvique, glyoxylique et oxalique comme produits secondaires. De petites différences de rendements pour certains produits de réaction ont été observées entre les expériences réalisées à pH=3 et à pH libre (c'est-à-dire à pH allant de 5,6 à 4,5 après 20h de réaction). Un mécanisme réactionnel a été élaboré afin de tenter d'expliquer la formation des produits et les effets de pH observés. Néanmoins, les écarts de pH étaient assez restreints et une étude à pH plus différenciés devrait permettre d'expliquer plus clairement les effets de pH. Les rendements de carbone totaux sont de (37±11)% et (39±10)% pour les expériences à pH libre et à pH=3, respectivement. La photooxydation de la MVK induit la formation de glyoxal, des acides formique, acétique et acrylique comme produits primaires, et d'acide oxalique comme produit secondaire. Les rendements de carbone totaux sont de (61±12)% et (72±14)% pour les expériences à pH libre (c'est-à-dire à pH allant de 4,2 à 3,1) et à pH=3, respectivement. L'ensemble des résultats de la photooxydation de la

MACR et de la MVK en phase aqueuse montre un déficit de carbone. Ce déficit de carbone peut être expliqué par la formation de certains produits primaires à haute masse moléculaire (composés polyfonctionnels ou oligomères) qui ont été observés pendant la photooxydation de la MACR et de la MVK en phase aqueuse à pH libre avec différentes concentrations initiales. La concentration initiale de ces deux réactifs a un effet important sur la formation des oligomères : plus la concentration initiale est élevée, plus les masses des oligomères formées sont élevées. Pour des concentrations initiales de MACR ou MVK élevées (20 mM), nous avons observé des oligomères ayant des masses atteignant 1400 uma. Ces oligomères formés sont des composés polyfonctionnels contenant des fonctions alcools, aldéhydes et acides. Leur masse moléculaire et leur fonctionnalité permet de suggérer que ces produits formés sont très peu volatils. Ces produits peu volatils peuvent être à l'origine de la formation des AOS qui ont été observés pendant les expériences de nébulisation. La capacité de la MACR et du MVK sur la formation des nouveaux AOS via la phase aqueuse a été observée expérimentalement. Ils peuvent contribuer à la formation significative des nouveaux AOS dans l'atmosphère lors de l'évaporation des gouttelettes avec un rendement d'AOS de 2 à 12% pour la MACR et de 5,5 à 9,9% pour la MVK. La quantité d'AOS formée ne semble dépendre que de l'avancement de la réaction.

Pour les études de l'impact de la réactivité en phase aqueuse atmosphérique sur le vieillissement des AOS, deux précurseurs biogéniques (isoprène et α-pinène) et un précurseur anthropique (1,3,5-TMB) ont été choisis comme précurseurs des AOS de départ. La caractérisation chimique des AOS formés à l'origine de ces trois précurseurs dans la chambre de simulation atmosphérique (CSA) montre la présence d'oligomères et de composés polyfonctionnels. Les propriétés physico-chimiques de ces AOS changent significativement après la réactivité vis-à-vis d'H_2O_2 et des radicaux OH. Les changements des propriétés physico-chimiques des AOS montrent que la réactivité en phase aqueuse peut induire des effets importants sur le vieillissement des AOS atmosphériques.

L'ensemble de ces résultats met en évidence le fait que la réactivité en phase aqueuse atmosphérique peut induire des effets importants sur la formation et le vieillissement des AOS dans l'atmosphère. La quantité d'AOS formée via la phase aqueuse atmosphérique devrait augmenter de façon significative la quantité connue d'AOS formée dans l'atmosphère. Cela pourrait donc réduire la différence entre la quantité d'AOS estimée et la quantité d'AOS présente dans l'atmosphère. Les aérosols interagissent en permanence avec la phase aqueuse

dans l'atmosphère. Le vieillissement des AOS via la phase aqueuse pourrait entraîner des changements importants sur la composition chimique des AOS et de la phase aqueuse atmosphérique, et avoir donc un effet important sur la composition chimique de l'atmosphère.

Dans la continuité de ces études, il est important d'effectuer des études détaillées sur l'identification des oligomères observés pendant la photooxydation en phase aqueuse de l'ensemble des précurseurs étudiés. Les études sur l'identification peuvent être réalisées à l'aide du spectromètre de masse à très haute résolution (LTQ-ORBITRAP) que nous avons utilisé lors de la campagne de Grenoble. Leurs interprétations réalisées par les équipes de Grenoble sont en cours. Ces études sur l'identification pourraient ensuite nous permettre d'élucider leurs mécanismes chimiques de formation et les mécanismes de formation des AOS via la phase aqueuse.

Il apparaît aussi nécessaire d'effectuer des expériences à des conditions plus représentatives de l'atmosphère : une gamme encore plus étendue de concentrations initiales des précurseurs ; des temps de réaction plus courts avec une irradiation deux fois plus intense, et donc plus représentative de l'intensité lumineuse solaire; et la composition plus représentative de la phase aqueuse atmosphérique en ajoutant des sels inorganiques (NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}) et des métaux de transition ; des conditions de pH plus étendues allant de 1 à 7.

Il est aussi intéressant d'étudier la réactivité en phase aqueuse d'autres précurseurs sur la formation des AOS, comme le méthylglyoxal et le glyoxal, les produits issus de la photooxydation de la MACR et MVK dans des conditions représentatives de l'atmosphère présentées ci-dessus.

Pour étudier les processus de vieillissement des AOS via les cycles évapo-condensation des nuages, il serait intéressant de réaliser des études de simulation dans la chambre de simulation atmosphérique (CESAM au LISA), qui permet de générer des nuages avec des propriétés similaires aux nuages orographiques dans l'atmosphère.

Enfin les résultats obtenus sur les rendement d'AOS doivent être intégrés dans des modèles d'estimation pour mieux évaluer la pertinence des effets de la réactivité en phase aqueuse sur la quantité et le vieillissement des AOS atmosphériques à l'échelle régionale et globale.

Index des figures

Figure 1 : Comparaison de $AOS_{mesuré}/AOS_{modélisé}$ en fonction de l'âge photochimique de la masse d'air pour différentes études, d'après Volkamer et al., 2006. MCMA : Mexico City Metropolitan Area (mexique); TORCH : Tropospheric Organic Chemistry Experiment (Royaume-Uni) ; NEAQS : New England Air Quality Study (Etats-Unis); ACE-Asia : Aerosol Characterization Experiment-Asia (région Asie-Pacifique). 8
Figure 2 : Dépôts des aérosols dans l'appareil respiratoire en fonction du diamètre des aérosols. 16
Figure 3 : Forçage anthropique global sur le bilan radiatif terrestre [IPCC, 2007] 18
Figure 4 : Schéma de l'oxydation des COV dans l'atmosphère (d'après Atkinson and Arey, 2003). 22
Figure 5 : Cycle de vie de l'aérosol, d'après Delmas et al., 2005. 23
Figure 6 : Mécanismes chimiques de l'oxydation atmosphérique de l'isoprène par OH, d'après Carlton et al., 2009. 26
Figure 7 : Contribution des différentes sources d'aérosol organique atmosphérique (Hallquist et al., 2009) 32
Figure 8 : Quelques types de réactions d'accrétion en phase particulaire, d'après Kroll et Seinfeld, 2008. 35
Figure 9 : Variation du facteur de grossissement hygroscopique des aérosols de sulfate d'ammonium en fonction de l'humidité relative, d'après Prenni et al., 2003. 38
Figure 10 : Variation du facteur de grossissement hygroscopique des AOS formés en chambre de simulation à partir des terpènes en fonction de l'humidité relative, d'après Varutbangkul et al., 2006. 39
Figure 11 : pH des précipitations à la surface du globe (moyenne annuelle), d'après Tost et al., 2007. 42
Figure 12 : pH des nuages (moyenne de longitude annuelle), d'après Tost et al., 2007. 43
Figure 13 : Chimie des HOx en présence de nuage, interface gaz/liquide. D'après Jacob et al., (2000) 46
Figure 14 : Spéciation de composés organiques dissous dans l'échantillon de brouillard, d'après Collett et al., 2008. 62
Figure 15 : Schéma du réacteur photochimique 70
Figure 16 : Répartition spectrale du soleil (le 28 avril 2010 à Marseille à 15h (local=13h TU)) comparée avec celle de la lampe avec et sans la fenêtre de pyrex. 71

Figure 17 : Photo du couplage du réacteur photochimique avec le spectromètre de masse 75
Figure 18 : Schéma du montage de simulation des cycles d'évapo-condensation des nuages, (d'après El Haddad et al., 2009). 77
Figure 19 : Principe de fonctionnement d'un SMPS (DMA + CPC), d'après El Haddad, 2007 78
Figure 20 : Photolyse directe de la méthacroléïne et méthyl vinyl cétone en phase aqueuse pendant 29,5h, [méthacroléïne]$_0$=[méthyl vinyl cétone]$_0$=5.10^{-3} M. 89
Figure 21 : Photolyse directe du méthyl vinyl cétone en phase aqueuse pendant 22,7h, [méthyl vinyl cétone]$_0$=2.10^{-2} M. 89
Figure 22 : Conservation de la méthacroléïne et méthyl vinyl cétone avec H_2O_2 à pH=3 avec HNO_3 à l'abri de la lumière pendant 29,5h, [méthacroléïne]$_0$=[méthyl vinyl cétone]$_0$=5.10^{-3} M, [H_2O_2]$_0$=0,4 M, [HNO_3]=1.10^{-3} M. 90
Figure 23 : Conservation du méthyl vinyl cétone avec H_2O_2 à pH=3 en abris de la lumière pendant 27,7h, [méthyl vinyl cétone]$_0$=2.10^{-2} M, [H_2O_2]$_0$=1 M, [HNO_3]=1.10^{-3} M. 90
Figure 24 : Suivi de la dégradation de la méthacroléïne en fonction du temps à pH libre (noir) et à pH=3 (gris). [MACR]$_0$=5.10^{-3} M, [H_2O_2]$_0$=0,4 M. 105
Figure 25 : Suivi de la formation des principaux produits d'oxydation lors de la photooxydation de la MACR en phase aqueuse à pH libre et à pH=3 (avec [HNO3]=10^{-3} M). [MACR]$_0$=5.10^{-3} M, [H_2O_2]$_0$=0,4 M. 107
Figure 26 : Exemple du rendement molaire de l'acide acétique lors de la photooxydation de la MACR en phase aqueuse à pH libre. [MACR]$_0$=5.10^{-3} M, [H_2O_2]$_0$=0,4 M. 108
Figure 27 : Mécanisme réactionnel de la photooxydation de la MACR en phase aqueuse. Zoom de la figure 5 (article 1) sur la voie A2. 112
Figure 28 : Comparaison de la dégradation de MVK et MACR en fonction du temps à pH libre. [MVK]$_0$=3.10^{-3} M, [MACR]$_0$=5.10^{-3} M, [H_2O_2]$_0$=0,4 M. 113
Figure 29 : Suivi de la dégradation de MVK en fonction du temps à pH libre (carrés blancs et noirs) et à pH=3 (ronds blancs et noirs). [MVK]$_0$=2.10^{-2} M, [H_2O_2]$_0$=1 M. 114
Figure 30 : Évolution de l'aérosol généré à partir d'une solution de NaCl ([NaCl]=100 mg/L) au cours du temps de nébulisation : -a- évolution du spectre granulométrique ; -b- évolution de la masse totale, la densité de l'aérosol formée est supposé être égale à 1 g/cm^3. 136
Figure 31 : Masse de NaCl nébulisée en fonction du temps de nébulisation. L'erreur correspond à l'erreur analytique de la chromatographie ionique. 138
Figure 32 : Masse d'aérosol mesurée par SMPS en fonction de masse d'aérosol formée à la sortie du nébuliseur, (calculée à partir des mesures en chromatographie ionique). 139

Figure 33 : Photo de la chambre de simulation atmosphérique de l'équipe de Pr Baltensberger au PSI. 191
Figure 34 : Schéma de l'analyseur en ligne TD-API-AMS, d'après Eyglunent et al., 2008. 193
Figure 35 : Comparaison des produits formés après 20h de photooxydation en phase aqueuse : a) spectres de masse des AOS issus de l'isoprène ('process'-'no process') et b) et c) spectres de masse des solutions photooxydées de MACR et MVK, en mode négatif, ($[MACR]_0=2.10^{-3}$ M, $[MVK]_0=3.10^{-3}$ M)..... 231
Figure 36 : Programme d'élution lors de l'analyse des composés carbonylés par CLHP-UV-Vis (premier DAD)..... 268
Figure 37 : Programme d'élution lors de l'analyse des composés carbonylés par CLHP-UV-Vis (deuxième DAD). 268
Figure 38 : Programme de température du four de GC-FID. 269
Figure 39 : Programme d'élution lors de l'analyse des acides carboxyliques en chromatographie ionique. 270

Index des tableaux

Tableau 1 : Contribution de l'aérosol organique secondaire à l'aérosol organique total dans différents régions et types d'environnement. 19
Tableau 2 : Emissions atmosphériques des principaux composés organiques volatils biogéniques et anthropiques précurseurs d'AOS. 21
Tableau 3 : Production globale d'AOS à partir des COV biogéniques et anthropiques 24
Tableau 4 : Exemples de composés marqueurs biogéniques et anthropiques identifiés dans des AOS ambiants, d'après Hallquist et al., 2009. 29
Tableau 5 : Taille et contenu en eau liquide, pH et force ionique de différents types d'hydrométéores atmosphériques, d'après Herrmann, 2003. 43
Tableau 6 : Concentration de radicaux OH en phase aqueuse du nuage, estimées par différents modèles de boîte. 51
Tableau 7 : Quelques composés organiques mesurés au sein des hydrométéores. 61
Tableau 8 : Présence de macromolécules dans des nuages, brouillards, aérosols déliquescents et précipitation. 62
Tableau 9 : Concentrations initiales choisies pour les expériences selon les estimations de cinétique des réactions à l'instant initial. 81
Tableau 10 : Tableau récapitulatif de toutes les expériences de photooxydation en phase aqueuse réalisées. 83
Tableau 11 : Rendement molaire et rendement de carbone total obtenus lors de la photooxydation de la MACR en phase aqueuse à pH libre et à pH=3. Les erreurs sont calculées à partir de 2 à 6 expériences identiques selon les composés. 108
Tableau 12 : Diamètre, nombre et masse totale d'aérosol généré durant les 2 premières heures de nébulisation du NaCl (100mg/L) 137
Tableau 13 : Présences de composés inorganiques dans les échantillons de pluie. 266
Tableau 14 : Paramètres du spectromètre de masse équipé d'une source d'ionisation par électrospray en modes positif et négatif 271
Tableau 15 : Paramètres du CLHP-MS équipé d'une source d'ionisation par électrospray en modes positif et négatif. 272
Tableau 16 : Paramètres du spectromètre de masse équipé d'une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique en modes positif et négatif. 273
Tableau 17 : Paramètres du CLHP-MS équipé d'une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique en modes positif et négatif. 274

Index des Annexes

Annexe 1 : Nuages atmosphériques 263
Annexe 2 : Quelques composés inorganiques mesurés dans la pluie. 266
Annexe 3 : Analyse des composés carbonylés par dérivation par la 2,4-DNPH 267
Annexe 4 : Chromatographie gazeuse-FID : analyse des cétones, aldéhydes et alcools 269
Annexe 5 : Chromatographie ionique : analyse des acides carboxyliques..... 270
Annexe 6 : ESI-MS 271
Annexe 7 : CLHP-ESI-MS..... 272
Annexe 8 : APCI-MS 273
Annexe 9 : CLHP APCI-MS..... 274
Annexe 10 : Article 6, “In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions-Part 3: Hygroscopic and volatility properties of the formed secondary organic aerosol”..... 275

Références

Albrecht B. A. Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. Science, 245, 1227-1230, **1989**.

Alfarra M. R., Paulsen D., Gysel M., Garforth A. A., Dommen J., Prévôt A. S. H., Worsnop D. R., Baltensperger U., and Coe H. A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber. Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 5279–5293, **2006**.

Altieri K. E., Carlton A. G., Lim H. J., Turpin B. J., Seitzinger S. P. Evidence for oligomer formation in clouds: reactions of isoprene oxidation products. Environmental Science and Technology 40, 4956–4960, **2006**.

Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Klein, G. C., and Marshall, A. G. Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions : Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry. Atmospheric Environment, 42, 1476–1490, **2008**.

Anastasio C. and Mcgregor K. G. Chemistry of fog waters in California's Central Valley: 1. In situ photoformation of hydroxyl radical and singlet molecular oxygen, Atmospheric Environment, 35, 6, 1079-1089, **2001**.

Araujo J. A., Nel A. E. Particulate matter and atherosclerosis: role of particle size, composition and oxidative stress. Particle And Fibre Toxicology, 6, 24, **2009**.

Arsene C., Olariu I. R., Mihalopoulos N. Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003–2006). Atmospheric Environment, 41, 9452–9467, **2007**.

Atkinson R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. doi:10.1016/0960-1686(90)90438-S. Atmospheric Environment, 24A, 1, **1990**.

Atkinson R., Arey J. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. Chem. Rev., 103, 46055-4638, **2003**.

Avery Jr G. B., Kieber R. J., Witt M., Willey J. D. Rainwater monocarboxylic and dicarboxylic acid concentrations in southeastern North Carolina, USA, as a function of air-mass back-trajectory. Atmospheric Environment, 40, 9, 1683-1693, **2006**.

Baduel C., Voisin D., Jaffrezo J. L. Seasonal variations of concentrations and optical properties of water soluble HULIS collected in urban environments. Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 4085–4095, **2010**.

Baduel C., Voisin D., Jaffrezo J. L. Comparison of analytical methods for Humic Like Substances (HULIS) measurements in atmospheric particles. Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 16, 5949-5962, **2009**.

Báez A., Belmont R., García R., Padilla H., Torres M. C. Chemical composition of rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico. Atmospheric Research, 86,

61–75, **2007**.

Baltensperger U., Kalberer M., Dommen J., Paulsen D., Alfarra M. R., Coe H., Fisseha R., Gascho A., Gysel M., Nyeki S., Sax M., Steinbacher M., Prévôt A. S. H., Sjögren S., Weingartner E., Zenobi R. Secondary organic aerosols from anthropogenic and biogenic precursors. Faraday Discuss., 130, 265–278, **2005**.

Blando J. D., Turpin B. J. Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility. Atmospheric Environment 34, 1623–1632, **2000**.

Bothe E., Schuchmann M . N., Schulte-Frohlinde D., Sonntag C. V. HO_2 elimination from α−hydroxyalkylperoxyl radicals in aqueous solution. Photochemistry and photobiology, 28, 639-644, **1978**.

Busch B., Kandler K., Schütz L., Neusüss C. Hygroscopic properties and water-soluble volume fraction of atmospheric particles in the diameter range from 50 nm to 3.8 µm during LACE 98. Journal Of Geophysical Research, 107, 8119, **2002**, doi:10.1029/2000JD000228

Buxton G. V., Salmon G. A., Williams J. E. The reactivity of biogenic monoterpenes towards OH and SO4- radicals in De-oxygenated acidic solution. J. Atmos. Chem., 36, 111-134, **2000**.

Calvert J. G., lazrus A., Kok G. L., Heikes B. G., Walega J. G., Lind J., Cantrell C. A. Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere. Nature, 317, 6032, 27-35, **1985**.

Carlton, A. G., Wiedinmyer, C., Kroll, J. H. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 4987-5005, **2009**.

Carlton A. G., Turpin B. J., Altieri K. E., Seitzinger S., Reff A., Lim H. J., Ervens B. Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: results of aqueous photooxidation experiments. Atmospheric Environment, 41, 7588–7602, **2007**.

Carlton A. G., Turpin B. J., Lim H., Altieri K. E., Seitzinger S. Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds. Geophys. Res. Lett., 33, L06822/1– L06822/4, **2006,** doi:10.1029/2005GL025374,.

Chate D. M. and Devara P. C. S. Acidity of raindrop by uptake of gases and aerosol pollutants. Atmospheric Environment, 43, 1571-1577, **2009**.

Chebbi, A. and Carlier, P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. Atmospheric Environment, 30, 4233–4249, **1996**.

Chen J., Griffin R. J., Grini A., Tulet P. Modeling secondary organic aerosol formation through cloud processing of organic compounds. Atmos. Chem. Phys., 7, 5343-5355, **2007**.

Chen Z. M., Wang H. L., Zhu L. H., Wang C. X., Jie C. Y., and Hua W. Aqueous-phase ozonolysis of methacrolein and methyl vinyl ketone: a potentially important source of atmospheric aqueous oxidants. Atmos. Chem. Phys., 8, 2255–2265, **2008**.

Chevalliera E., Durand R., Meuniera N. J., Carliera P., Monod A. ‘‘Fenton-like’’ reactions of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide with Fe^{2+} in liquid aerosols under tropospheric conditions. Atmospheric Environment, 38, 921–933, **2004**.

Chuong B, Stevens P. S. Measurements of the kinetics of the oh-initiated oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein. Inc. Int J. Chem. Kinet., 36, 12–25, **2004**, DOI 10.1002/kin.10167.

Claeys M., Graham B., Vas G., Wang W., Vermeylen R., Pashynska V., Cafmeyer J., Guyon P., Andreae M. O., Artaxo P., Maenhaut W. Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. Science, 303, 1173–1176, **2004a**.

Claeys M., Wang W., Ion A. C., Kourtchev I., Gelencser A., Maenhaut W. Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. Atmospheric Environment, 38, 4093-4098, **2004(b)**.

Claeys M., Szmigielski R., Kourtchev I., Van der Veken P., Vermeylen R., Maenhaut W., Jaoui M., Kleindienst T. E., Lewandowski M., Offenberg J. H., Edney E. O. Hydroxydicarboxylic acids: novel markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of α-pinene. Environ. Sci. Technol., 41, 1628–1634, **2007**.

Collett Jr. J. L., Herckes P., Youngster S., Lee T. Processing of atmospheric organic matter by California radiation fogs. Atmos. Res., **2008**, doi:10.1016/j.atmosres.2007.11.005

Collett Jr. J. L., Daube B. C., Gunz D., Hoffmann M. R. Intensive studies of Sierra Nevada cloudwater chemistry and its relationship to precursor aerosol and gas concentrations Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 24, 7, 1741-1757, **1990**.

Deguillaume L., Leriche M., Monod A., Chaumerliac N. The role of transition metal ions on HOx radicals in clouds : a numerical evaluation of its impact on multiphase chemistry. Atmos. Chem. Phys., 4, 95-110, **2004**.

Delmas, R., Mégie, G., Puech, V. H. Physique et chimie de l'atmosphère. Editions Belin, collection Echelles, **2005**.

Deng Y. W., Zuo Y. G. Factors affecting the levels of hydrogen peroxide in rainwater. Atmospheric Environment, 33, Pages 1469-1478, **1999**.

Denkenberger K. A., Moffet R. C., Holecek J. C., Rebotier T. P., Prather K. A. Real-time, single-particle measurements of oligomers in aged ambient aerosol particles. Environmental Science and Technology, 41, 5439–5446, **2007**.

Ding X., Zheng M., Edgerton E. S., Jansen J. J., Wang X. M. Contemporary or Fossil Origin: Split of Estimated Secondary Organic Carbon in the Southeastern United States. Environmental Science & Technology, 42, 9122-9128, **2008**.

Docherty K. S., Stone E. A., Ulbrich I. M., DeCarlo P. F., Snyder D. C., Schauer J. J., Peltier R. E., Weber R. J., Murphy S. M., Seinfeld J. H., Grover B. D., Eatough D. J., Jimenez J. L. Apportionment of Primary and Secondary Organic Aerosols in Southern California during the 2005 Study of Organic Aerosols in Riverside (SOAR-1). Environmental Science & Technology, 42, 20, 7655-7662, **2008**.

Dommen J., Metzger A., Duplissy J., Kalberer M., Alfarra M. R., Gascho A., Weingartner, E., Prevot A. S. H., Verheggen B., Baltensperger U. Laboratory observation of oligomers in the aerosol from isoprene/NOx photooxidation. Geophys. Res. Lett., 33, L13805/1-L13805/5, **2006**.

Donahue N. M., Robinson A. L., Pandis S. N. Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. Atmospheric Environmen, 43, 1, 94-106, **2009**.

Donahue N. M., Robinson A. L., Stanier C. O., Pandis S. N. Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics. Environ. Sci. Technol., 40, 2635 – 2643, **2006**.

Edney E. O., Kleindienst T. E., Jaoui M., Lewandowski M., Offenberg J. H., Wang W., Claeys M. Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NOx/SO2/air mixtures and their detection in ambient PM2.5 samples collected in the eastern United States. Atmos. Environ., 39, 5281–5289, **2005**.

El Haddad I. La photo-oxydation dans les nuages troposphériques en tant qu'une nouvelle source d'AOS. Rapport de stage, **2007**.

El Zein A. Impact de la photo-oxydation en phase aqueuse de la méthyl-vinyl-cétone sur la formation de nouvelles particules d'aérosols organiques secondaires après évaporation des nuages troposphériques. Rapport de stage, **2010**.

Ervens B., Carlton A. G., Turpin B. J., Altieri K. E., Kreidensweis S. M., Feingold G. Secondary organic aerosol yields from cloud-processing of isoprene oxidation products. Geophys. Res. Lett., 35, L02816/1–L02816/5, **2008**, doi:10.1029/2007GL031828.

Ervens B., Feingold G., Frost G. J., Kreidenweis S. M. A modelling study of aqueous production of dicarboxylic acids, Part 1: Chemical pathways and organic mass production, J. Geophys. Res., 109, D15205, **2004a**, doi:10.1029/2003JD004387.

Ervens B., Feingold G., Clegg S. L., Kreidenweis S. M. A modelling study of aqueous production of dicarboxylic acids, Part 2: Impact on cloud microphysics, J. Geophys. Res., 109, D15206, **2004b**, doi:10.1029/2003JD004575.

Ervens B., George C., Williams J. E., Buxton G. V., Salmon G. A., Bydder M., Wilkinson F., Dentener F., Mirabel P., Wolke R., Herrmann H. CAPRAM2.4 (MODAC mechanism): An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application. J. Geophys. Res., 108(D14), 4426, **2003**, doi:10.1029/2002JD002202.

Eyglunent G., Le Person A., Dron J., Monod A., Voisin D., Mellouki A., Marchand N., Wortham H. Simple and reversible transformation of an APCI/MS/MS into an aerosol mass spectrometer: development and characterization of a new inlet. Aerosol Science and Technology, 42, 182–193, **2008**, DOI: 10.1080/02786820801922946.

Facchini M. C., Fuzzi S., Zappoli S., Andracchio A., Gelenscer A., Kiss G., Krivacsy Z., Meszaros E., Hansson H. C., Alsberg T., Zebuhr Y. Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air. Journal of Geophysical Research, 104, 26,821-26,832, **1999b**.

Facchini M.C., Mircea M., Fuzzi S., Charlson R. J. Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. Nature, 401, 257–259, **1999**.

Feczko T., Puxbaum H., Kasper-Giebl A., Handler M., Limbeck A., Gelencsér A., Pio C., Preunkert S., Legrand M. Detemination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in

Europe. Journal of Geophysical Research, 112, D23S10, **2007**.

Fisseha R., Dommen J., Gaeggeler K., Weingartner E., Samburova V., Kalberer M., Baltensperger U. Online gas and aerosol measurement of water soluble carboxylic acids in Zurich. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 111, D12, **2006**.

Fu P. Kawamura K. Chen J. Barrie L. A. Isoprene, Monoterpene, and Sesquiterpene Oxidation Products in the High Arctic Aerosols during Late Winter to Early Summer. Environmental Science and Technology, 11, 4022-4028, **2009**.

Garlton A. G., Wiedinmyer C., Kroll J. H. A review of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene. Atmos. Chem. Phys., 9, 4987-5005, **2009**.

Gelencsér A., Hoffer A., Kiss G., Tombacz E., Kurdi R., Bencze L. In-situ formation of light-absorbing organic matter in cloud water. Journal of Atmospheric Chemistry, 45, 25–33, **2003**.

Gelencsér A., Varga Z. Evaluation of the atmospheric significance of multiphase reactions in atmospheric secondary organic aerosol formation. Atmospheric Chemistry and Physics 5, 2823–2831, **2005**.

Goldstein A. H., Worton D. R., Williams B. J., Hering S. V., Kreisberg N. M., Pani O., Gorecki, T. Thermal desorption comprehensive two-dimensional gas chromatography for in-situ measurements of organic aerosols. J. Chrom. A, 1186, 340–347, **2008**.

Goldstein A. H. and Galbally I. E. Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere. Environ. Sci. Technol., 41, 1514–1521, **2007**.

Gomez-Gonzalez Y., Surratt J. D., Cuyckens F., Szmigielski R., Vermeylen R., Jaoui M., Lewandowski M., Offenberg J. H., Kleindienst T. E., Edney E. O., Blockhuys F., Van Alsenoy C., Maenhaut W., Claeys M. Characterization of organosulfates from the photooxidation of isoprene and unsaturated fatty acids in ambient aerosol using liquid chromatography/(-) electrospray ionization mass spectrometry. Journal of Mass Spectrometry, 43, 371-382, **2008**.

Graber E. R., Rudich Y. Atmospheric HULIS: how humic-like are they? A comprehensive and critical review. Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 729-753, **2006**.

Graedel T. E. and Weschler C. J. Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops. Reviews Geophys. Space Physics, 19, 4, 505-539, **1981**.

Grgic I., Dovzan A., Bercic G., Hudnik V. The effect of atmospheric organic compounds on the Fe-catalyzed S(IV) autoxidation in aqueous solution. Journal of Atmospheric Chemistry, 29, 315-337, **1998**.

Grgic I., Poznic M., Bizjak M. S(IV) autoxidation in atmospheric liquid water: The role of Fe(II) and the effect of oxalate. Journal of Atmospheric Chemistry, 33, 89-102, **1999**.

Griffin R. J., Cocker D. R., Seinfeld J. H. Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. Geophys. Res. Lett., 26, 2721-2724, **1999b**.

Griffin R. J., Cocker D. R., Flagan R. C., Seinfeld J. H. Organic aerosol formation from

the oxidation of biogenic hydrocarbons. J. Geophys. Res., 104, 3555–3567, **1999a**.

Guenther A., Karl T., Harley P., Wiedinmyer C., Palmer P. I., and Geron C. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). Atmos. Chem. Phys., 6, 3181–3210, **2006**.

Guenther A., Geron C., Pierce T., Lamb B., Harley P., Fall R. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds; carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. Atmos. Environ., 34, 2205–2230, **2000**.

Guzman M. I., Colussi A. I., Hoffmann M. R. Photoinduced oligomerization of aqueous pyruvic acid. J. Phys. Chem. A, 110, 3619–3626, **2006**.

Hallquist M., Wenger J. C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N. M., George C., Goldstein A. H., Hamilton J. F., Herrmann H., Hoffmann T., Linuma Y., Jang M., Jenkin M., Jimenez J. L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel Th. F., Monod A., Prévôt A. S. H., Seinfeld J. H., Surratt J. D., Szmigielski R., and Wildt J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues Atmos. Chem. Phys., 9, 3555–3762, **2009**.

Hamilton J. F., Webb P. J., Lewis A. C., Hopkins J. R., Smith S., Davy P. Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCXGC-TOF/MS. Atmos. Chem. Phys., 4, 1279–1290, **2004**.

Heintzenberg J. Fine particles in the global troposphere – a review, Tellus 41B, 149-160, **1989**.

Heald C. L., Jacob D. J., Park R. J., Russell L. M., Huebert B. J., Seinfeld J. H., Liao H., and Weber R. J. A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models. Geophysical Research Letters, 32, L18809, **2005**, doi:10.1029/2005GL023831.

Healy R. M., Wenger J. C., Metzger A., Duplissy J., Kalberer M., Dommen J. Gas/particle partitioning of carbonyls in the photooxidation of isoprene and 1,3,5-trimethylbenzene. Atmos. Chem. Phys., 8, 3215–3230, **2008**.

Hellén H., Dommen J., Metzger A., Gascho A., Duplissy J., Tritscher T., Prevot A. S. H. and Baltensperger U. Using proton transfer reaction mass spectrometry for online analysis of secondary organic aerosols. Environ. Sci. Technol., 42, 7347–7353, **2008**, DOI: 10.1021/es801279m.

Herckes P., Lee T., Trenary L., Kang G., Chang H., Collett Jr. J. L. Organic matter in central California radiation fogs. Environ. Sci. Technol., 36, 4777–4782, **2002a**.

Herrera J., Rodríguez S., Baéz A.P. Chemical composition of bulk precipitation in the metropolitan area of Costa Rica, Central America. Atmospheric Research, 94, 151–160, **2009**.

Herrmann H., Ervens B., Jacobi, H. W., Wolke R., Nowacki P., Zellner R. CAPRAM2.3: A chemical aqueous radical mechanism for tropospheric chemistry. J. Atmos. Chem., 36, 231-284, **2000**.

Herrmann H. Kinetics of Aqueous Phase Reactions Relevant for Atmospheric Chemistry. Chem. Rev., 103, 4691-4716, **2003**.

Hewitt C. N. and Jackson A. V. Handbook of Atmospheric Science Principles and Applications. Blackwell Science Ltd, **2003**

Hoffer A., Gelencsér A., Guyon P., Kiss G., Schmid O., Frank G. P., Artaxo P., Andreae M. O. Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomassburning aerosols. Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 3563–3570, **2006**.

Hofzumahaus A., Ashmutat U., Hessling M., Holland F., Hehhalt D. H. The measurement of tropospheric OH radicals by laser-induced fluorescence spectroscopy during the POPCORN field campaign. Geophysical research letters, 23, 2541-2544, **1996**.

Huang Y. C. T., Li Z. W., Carter J. D., Soukup J. M., Schwartz D. A., Yang I. V. Fine Ambient Particles Induce Oxidative Stress and Metal Binding Genes in Human Alveolar Macrophages. American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology, 41, 5, 544-552, **2009**.

Ion A. C., Vermeylen R., Kourtchev I., Cafmeyer J., Chi X., Gelencsér A., Maenhaut W., Claeys M. Polar organic compounds in rural PM2.5 aerosols from K-puszta, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations. Atmos. Chem. Phys., 5, 1805–1814, **2005**,

IPCC (International Panel on Climate Change). Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz and R. Van Dorland, 2007: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K. B., Tignor M., Miller H. L. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, **2007**.

Jacob D. J. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. Atmospheric Environment, 34, 12-14, 2131-2159, **2000**.

Jacob J. D. Chemistry of OH in remote clouds and its role in production of formic acid and peroxymonosulfate. Journal of geophysical research, 91, D9, 9807-9826, **1986**

Jang M., Carroll B., Chandramouli B., Kamens R. M. Particle growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of organic carbonyls on preexisting aerosols. Environmental Science and Technology 37, 3828–3837, **2003b**.

Jang M., Kamens R. M. Atmospheric secondary aerosol formation by heterogeneous reactions of aldehydes in the presence of a sulfuric acid aerosol catalyst. Environmental Science and Technology, 35, 4758–4766, **2001b**.

Jang M., Lee S., Kamens R. M. Organic aerosol growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of octanal in a flow reactor. Atmospheric Environment, 37, 2125–2138, **2003a**.

Jans U. and Hoigné J. Atmospheric water: transformation of ozone into OH-radicals by sensitized photoreactions or black carbon. Atmospheric Environment, 34, 1069-1085, **2000**.

Jimenez J. L., Canagaratna M. R., Donahue N. M., Prevot A. S., Zhang Q., Kroll J. H., DeCarlo P. F., Allan J. D., Coe H., Ng N. L., Aiken A. C., Docherty K. S., Ulbrich I. M.,

Grieshop A. P., Robinson A. L., Duplissy J., Smith J. D., Wilson K. R., Lanz V. A., Hueglin C., Sun Y. L., Tian J., Laaksonen A., Raatikainen T., Rautiainen J., Vaattovaara P., Ehn M., Kulmala M., Tomlinson J. M., Collins D. R., Cubison M. J., Dunlea E. J., Huffman J. A., Onasch T. B., Alfarra M. R., Williams P. I., Bower K., Kondo Y., Schneider J., Drewnick F., Borrmann S., Weimer S., Demerjian K., Salcedo D., Cottrell L., Griffin R., Takami A., Miyoshi T., Hatakeyama S., Shimono A., Sun J. Y., Zhang Y. M., Dzepina K., Kimmel J. R., Sueper D., Jayne J. T., Herndon S. C., Trimborn A. M., Williams L. R., Wood E. C., Middlebrook A. M., Kolb C. E., Baltensperger U., Worsnop D. R. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. Science, 326, 1525-1529, **2009**, DOI: 10.1126/science.1180353.

Johnson D., Utembe S. R., Jenkin M. E., Derwent R. G., Hayman G. D., Alfarra M. R., Coe H., McFiggans G. Simulating regional scale secondary organic aerosol formation during the TORCH 2003 campaign in the southern UK. Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 403-418, **2006**.

Kalberer M., Paulsen D., Sax M., Steinbacher M., Dommen J., Prévôt A. S. H., Fisseha R., Weingartner E., Frankevich V., Zenobi R. Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. Science 303, 1659–1662, **2004**.

Kalberer M., Sax M., Samburova V. Molecular size evolution of oligomers in organic aerosols collected in urban atmospheres and generated in a smog chamber. Environmental Science and Technology, 40, 5917–5922, **2006**.

Kanakidou M., Seinfeld J. H., Pandis S. N., Barnes I., Dentener F. J., Facchini M. C., Van Dingenen R., Ervens B., Nenes A., Nielsen C. J., Swietlicki E., Putaud J. P., Balkanski Y., Fuzzi S., Horth J., Moortgat G. K., Winterhalter R., Myhre C. E. L., Tsigaridis K., Vignati E., Stephanou E. G., Wilson J. Organic aerosol and global climate modelling: a review. Atmos. Chem. Phys., 5, 1053–1123, **2005**.

Kanakidou M., Tsigaridis K., Dentener F. J., Crutzen P. J. Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 105, D7, 9243-9254, **2000**.

Karl T., Guenther A., Turnipseed A. Rapid formation of isoprene photo-oxidation products observed in Amazonia. Atmo. Chem. Phys. 9, 7753-7767, **2009**.

Kawamura K., Steinberg S., Kaplan I. R. Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern California wet precipitations: Comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging. Atmospheric Environment, 30, 7, 1035-1052, **1996**.

Kawamura K., Steinberg S., Ng L., Kaplan I.R. Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles. Atmos. Environ., 35, 3917, **2001a**.

Keene W. C. and Galloway J. N. Organic acidity in precipitation of north America. Atmospreric environment, 18, 2491-2497, **1984**.

Keene W. C., Mosher B. W., Jacob D. J., Munger J. W., Talbot R. W., Artz R. S., Maben J. R., Daube B. C. Galloway J. N. Carboxylic acids in clouds at a high-elevation forested site in central Virginia : Shenandoah cloud and photochemistry experiment (SCAPE). Journal of geophysical research, 100, D5, 9345-9357, **1995**.

Kleindienst T. E., Jaoui M., Lewandowski M., Offenberg J. H., Lewis C. W., Bhave P. V., Edney E. O. Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location. Atmos. Environ., 41, 8288–8300, **2007**.

Kourtchev I., Copolovici L., Claeys M., Maenhaut W. Characterization of Atmospheric Aerosols at a Forested Site in Central Europe. Environmental Science and Technology, 43, 4665-4671, **2009**.

Kourtchev I., Ruuskanen T. M., Keronen P., Sogacheva L., Dal Maso M., Reissell A., Chi X., Vermeylen R., Kulmala M., Maenhaut W., Claeys M. Determination of isoprene and α-pinene oxidation products in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland: diel variations and possible link with particle formation events. Plant Biol., 10, 138–149, **2008a**.

Kourtchev I., Ruuskanen T., Maenhaut W., Kulmala M., Claeys M. Observation of 2-methyltetrols and related photooxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland. Atmos. Chem. Phys., 5, 2761–2770, **2005**.

Kourtchev I., Warnke J., Maenhaut W., Hoffmann T., Claeys M. Polar organic marker compounds in PM2.5 aerosol from a mixed forest site in western Germany. Chemosphere, 8, 1308-1314, **2008b**.

Krivácsy Z., Kiss G., Varga B., Galambos I., Sárvári Z., Gelencsér A., Molnár A., Fuzzi S., Facchini M.C., Zappoli S., Andracchio A., Alsberg T., Hansson H.C., Persson L. Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis. Atmospheric Environment, 34, 4273-4281, **2000**.

Kroll J. H., Ng N. L, Murphy S. M., Flagan R. C., Seinfeld J. H. Secondary organic aerosol from isoprene photooxidation under high-NOx conditions, Geophys. Res. Lett., 32, L18808, 2857-2873, **2005**, doi:10.1029/2005GL023637.

Kroll J. H., Ng N. L., Murphy S. M., Flagan R. C. and Seinfeld J. H. Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene Photooxidation. Environ. Sci. Technol., 40, 1869-1877, **2006**.

Kroll H. J. and Seinfeld H. J. Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. Atmospheric Environment, 42, 3593-3624, **2008**.

Krumal K., Mikuska P., Vecera Z. Sources, Occurrence and Analysis of Carboxylic Acids in Atmosphere. Chemicke Listy, 103, 4, 277-283, **2009**.

Laj P., Fuzzi S., Facchini M. C., Lind J. A., Orsi G., Preiss M., Maser R., Jaeschke W., Seyffer E., Helas G., Acker K., Wieprecht W., Möller D., Arends B. G., Möls J. J., Colvile R. N., Gallagher M. W., Beswick K. M., Hargreaves K. J., Stroreton-West R. L., Sutton M. A. Cloud processing of soluble gases. Atmospheric Environment, 31, 2589–2598, **1997**.

Lanz V. A., Alfarra M. R., Baltensperger U., Buchmann B., Hueglin C., Prévôt A. S. H. Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. Atmos. Chem. Phys., 7, 1503–1522, **2007**

Lee W., Baasandorj M., Stevens P. S., Hites R. A. Monitoring OH-Initiated Oxidation

Kinetics of Isoprene and Its Products Using Online Mass Spectrometry, Environ. Sci. Technol., 39, 1030–1036, **2005**.

Lelieveld J. and Crutzen P. J. The role of clouds in tropospheric photochemistry. Journal of Atmospheric Chemistry, 12, 229-267, **1991**.

Leriche M., Voisin D., Chaumerliac N., Monod A., Aumont B. A model for tropospheric multiphase chemistry: application to one cloudy event during the CIME experiment. Atmospheric Environment, 34, 29-30, 5015-5036, **2000**.

Levis S., Wiedinmyer C., Bonan G. B., Guenther A. Simulating biogenic volatile organic compound emissions in the Community Climate System Model. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 108, D21, 4659, **2003**.

Lewandowski M., Jaoui M., Kleindienst T. E., Offenberg J. H., Edney E. O. Composition of PM2.5 during the summer of 2003 in Research Triangle Park, North Carolina. Atmos. Environ., 41, 4073–4083, **2007**.

Lewandowski M., Jaoui M., Offenberg H. J., Kleindienst E. T., Edney E. O., Sheesley J. R., Schauer J. J. Primary and Secondary Contributions to Ambient PM in the Midwestern United States. Environ. Sci. Technol., 42, 9, 3303-3309, **2008**.

Likens G. E. and Galloway J. N. The composition and deposition of organic carbon in precipitation. Tellus, 35B, 16–24, **1983**.

Lim H., Carlton A. G., Turpin B. J. Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: model simulations. Environ. Sci. Technol., 39, 4441-4446, **2005**.

Linuma Y., Böge O., Gnauk T., Herrmann H. Aerosol-chamber studyof the a-pinene/O3 reaction: influence of particle acidityon aerosol yields and products. Atmospheric Environment, 38, 761–773, **2004**.

Liu Y. Etude sous conditions simulées du devenir de la méthacroléïne lors de sa photooxydation en phase aqueuse des nuages troposphériques. **2007**.

Loeffler K. W., Koehler C. A., Paul N. M., De Haan D. O. Oligomer formation in evaporating aqueous glyoxal and methylglyoxal solutions. Environ. Sci. Technol., 40, 6318–6323, **2006**.

Lonati G., Giugliano M., Butelli P., Romele L., Tardivo R. Major chemical components of PM2.5 in Milan (Italy). Atmospheric Environment, 39, 1925-1934, **2005**.

Lukacs H., Gelencsér A., Hammer S., Puxbaum H., Pio C., Legrand M., Kasper-Giebl A., Handler M., Limbeck A., Simpson D., Preunkert S. Seasonal trends and possible sources of brown carbon based on 2-year aerosol measurement at six sites in Europe. Journal of Geophysical Research, 112, D23S18, **2007**.

Marinoni A., Laj P., Sellegri K., Mailhot G. Cloud chemistry at the Puy de Dome: variability and relationships with environmental factors. Atmos. Chem. Phys., 4, 715-728, **2004**.

Matsunaga S. N., Guenther A. B., Izawa Y., Wiedinmyer C., Greenberg P. J., Kawamura

K. Importance of wet precipitation as a removal and transport process for atmospheric water soluble carbonyls. Atmospheric Environment, 41, 790-796, **2007**.

Monod A. and Carlier P. Impact of clouds on the tropospheric ozone budget: direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compounds. Atmospheric Environment, 33, 4431-4446, **1999**.

Monod A., Chebbi A., Durand-Jolibois R., Carlier P. Oxidation of methanol by hydroxyl radicals in aqueous solution under simulated cloud droplet conditions. Atmos. Environ., 34, 5283-5294, **2000**.

Monod, A., Poulain, L., Grubert, S., Voisin, D. and Wortham, H.: Kinetics of OH-initiated oxydation of oxigenated organic compounds in the aqueous phase: new rate constants, structure-activity relationships and atmospheric implications. Atmos. Environ., 39, 7667-7688, **2005**.

Monod A. La réactivité troposphérique de composes organiques oxygénés en phase aqueuse. Thèse, université de Paris VII, **1997**.

Morris J. W., Davidovits P., Jayne J. T., Shi Q., Kolb C. E., Worsnop D. R., Barney W. S., Cass G. Kinetics of submicron oleic acid aerosols with ozone: a novel aerosol mass spectrometric technique. Geophysical Research Letters, 29, 1357, **2002**.

Müller L., Reinnig M. C., Warnke J., and Hoffmann T. Unambiguous identification of esters as oligomers in secondary organic aerosol formed from cyclohexene and cyclohexene/α-pinene ozonolysis. Atmos. Chem. Phys. Discuss., 7, 13883–13913, **2007**.

Nangia P. S. and Benson S. W. International Journal of Chemical Kinetics, 12, 43, **1980**.

Net S., Nieto-Gligorovski L., Gligorovski S., Temime-Roussel B., Barbati S., Lazarou Y.G., Wortham H. Heterogeneous light induced ozone processing on the organic coatings in the atmosphere. Atmospheric Environment, 43, 1683-1692, **2009**.

Nguyen B. T., Bateman P. A., Bones L. D., Nizkorodov A. S., Laskin J., Laskin A. High-resolution mass spectrometry analysis of secondary organic aerosol generated by ozonolysis of isoprene. Atmospheric Environment, 44, 1032-1042, **2010**.

Ortiz V., Rubio A. M., Lissi A. E. : Hydrogen peroxide deposition and decomposition in rain and dew waters. Atmospheric Environment, 34, 1139-1146, **2000**.

Paulson S. E., Flagan R. C. and Seinfeld J. H. Atmospheric photooxidation of isoprene. Part 1: The hydroxyl radical and ground state oxygen reactions. Int. J. Chem. Kinet. 24, 79–101, **1992**

Paulsen D., Dommen J., Kalberer M., Prévôt A. S. H., Richter R., Sax M., Steinbacher M., Weingartner E., Baltensperger U. Secondary organic aerosol formation by irradiation of 1,3,5-trimethylbenzene-NOx-H_2O in a new reaction chamber for atmospheric chemistry and physics. Environ. Sci. Technol., 39, 2668–2678, **2005**.

Paulsen D., Weingartner E., Alfarra M. R., Baltensperger U. Volatility measurements of photochemically and nebulizergenerated organic aerosol particles. J. Aerosol Sci., 37, 1025–1051, **2006**.

Perri M. J., Seitzinger S. P., Turpin B. J. Secondary organic aerosol production from aqueous photooxidation of glycolaldehyde: laboratory experiments. Atmos. Environ., 43, 1487–1497, **2009**.

Plaza J., Gomez-Moreno F. J., Nunez L., Pujadas M., Artinano B. Estimation of secondary organic aerosol formation from semicontinuous OC-EC measurements in a Madrid suburban area. Atmospheric Environment, 40, 1134-1147, **2006**.

Pol J., Hohnova B., Jussila M., Hyotylainen T. Comprehensive two-dimensional liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry in the analysis of acidic compounds in atmospheric aerosols. J. Chromatogr. A, 1130, 64–71, **2006**.

Poulain L. Le devenir de quelques composes organiques volatils en phase aqueuse troposphérique : développements instrumentaux et etude de leur réactivité sous conditions simulées. Thèse, **2005**.

Poulain L., Monod A., Wortham H. Development of a new on-line mass spectrometer to study the reactivity of soluble organic compounds in the aqueous phase under tropospheric conditions: Application to OH-oxidation of N-methylpyrrolidone, J. Photochem. Photobiol., A Chem., 187, 10-23, **2007**.

Prenni J., DeMott J. P. and Kreidenweis M. S. Water uptake of internally mixed particles containing ammonium sulfate and dicarboxylic acids. Atmospheric Environment, 37, 4243-4251, **2003**.

Putaud J.-P., Raes F., Van Dingenen R., Brüggemann E., Facchini M.-C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hüglin C., Laj P., Lorbeer G., Maenhaut W., Mihalopoulos N., Müller K., Querol X., Rodriguez S., Schneider J., Spindler G., ten Brink H., Torseth K., Wiedensohler A. A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbsite, urban, rural and background sites in Europe. Atmospheric Environment, 38, 2579-2595, **2004**.

Raja S., RaghunathanR., Yu X.Y., Lee T., Chen J., Kommalapati R.R., MurugesanK., Shen X., Qingzhong Y., Valsaraj K.T., Collett Jr. J.L. : Fog chemistry in the Texas–Louisiana Gulf Coast corridor. Atmospheric Environment, 42, 2048-2061, **2008**, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.004.

Reinhardt A., Emmenegger C., Gerrits B., Panse C., Dommen J., Baltensperger U., Zenobi R., Kalberer M. Ultrahigh mass resolution and accurate mass measurements as a tool to characterize oligomers in secondary organic aerosols. Analytical Chemistry, 79, 4074-4082, **2007**.

Rudich Y., Donahue N. M., Mentel T. F. Aging of organic aerosol: bridging the gap between laboratory and field studies. Annual Review of Physical Chemistry, 58, 321–352, **2007**.

Russell G. A. Deuterium-isotope effects in the autoxidation of aralkyl hydrocarbons. Mechanism of the interaction of peroxy radicals. Journal of American Chemical Society, 79, 3871-3877, **1957**.

Saarikoski S., Timonen H., Saarnio K., Aurela M., Jarvi L., Keronen P., Kerminen V. M., Hillamo R. Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban

air. Atmospheric Chemistry and Physics, 8, 6281-6295, **2008**.

Sakugawaa H., Kaplana R. I., Shepard S. L. Measurements of H_2O_2, aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwater: Their sources and deposition rates. Atmospheric Environment., Part B. Urban Atmosphere, 27, 203-219, **1993**.

Salma I., Ocskay R., Lang G. G. Properties of atmospheric humic-like substances – water system. Atmospheric Chemistry and Physics, 8, 2243-2254, **2008**.

Sanhueza E., Alfonzo Y., Santana M. Volatile organic compounds in the atmosphere of la gran sabana. II: HCHO, HCOOH, and CH_3COOH in rains. Interciencia, 28, 1, 29, **2003**.

Sarwar G., Corsi R., Allen D., Weschler C. The significance of secondary organic aerosol formation and growth in buildings: experimental and computational evidence. Atmospheric Environment, 37, 1365–1381, **2003**.

Scarfogliero M. Étude de la réactivité troposphérique de la méthacroléïne en phase aqueuse. Rapport de DEA, université de Paris 7, **2004**.

Schurgers G., Arneth A., Holzinger R., Goldstein A. H. Process-based modelling of biogenic monoterpene emissions combining production and release from storage. Atmos. Chem. Phys., 9, 3409–3423, **2009**.

Schwartz S.E. Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid water clouds, in: Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems, Jaeschke, W. Eds., NATO ASI Series, G6, Spinger-Verlag, 415-471, **1986**.

Seinfeld J. H. and Pandis S. N. Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change. John wiley & sons, inc., **1998**

Smith B. M., March J. March's advanced organic chemistry, reaction, mechanisms, and structure. John wiley & sons, inc., **2001**.

Speer, R. E., Barnes, H. M. and Brown, R. An Instrument for Measuring the Liquid Water Content of Aerosols. Aerosol Sci. Tech., 27, 50-61, **1997**, doi:10.1080/02786829708965457,.

Stemmler K., Von Gunten U. OH radical-initiated oxidation of organic compounds in atmospheric water phases: part 1. Reactions of peroxyl radicals derived from 2- butoxyethanol in water. Atmospheric Environment, 34, 25, 4241-4252, **2000a**.

Stemmler, K., von Gunten, U. OH radical-initiated oxidation of organic compounds in atmospheric water phases: Part 2. Reactions of peroxyl radicals with transition metals. Atmospheric Environment, 34, 4253–4264, **2000b**.

Stone E. A., Hedman C. J., Sheesley R. J., Shafer M. M., Schauer J. J. Investigating the chemical nature of humic-like substances (HULIS) in North American atmospheric aerosols by liquid chromatography tandem mass spectrometry. Atmospheric Environment, 43, 4205-4213, **2009**.

Stone, E. A., Zhou, J. B., Snyder, D. C., Rutter, A. P., Mieritz, M., Schauer, J. J. A Comparison of Summertime Secondary Organic Aerosol Source Contributions at Contrasting Urban Locations. Environmental Science and Technology, 10, 3448-3454, **2009**.

Subramaniana R., Donahue M. N., Bernardo-Bricker A., Rogge F. W., Robinson L. A. Insights into the primary–secondary and regional–local contributions to organic aerosol and PM2.5 mass in Pittsburgh, Pennsylvania. Atmospheric Environment, 41, 7414–7433, **2007**.

Sun Y. L., Zhang Q., Anastasio C., J. Sun. Insights into secondary organic aerosol formed via aqueous-phase reactions of phenolic compounds based on high resolution mass spectrometry. Atmos. Chem. Phys., 10, 4809–4822, **2010**.

Surratt J. D., Gomez-Gonzalez Y., Chan A.W. H., Vermeylen R., Shahgholi M., Kleindienst T. E., Edney E. O., Offenberg J. H., Lewandowski M., Jaoui M., Maenhaut W., Claeys M., Flagan R. C., Seinfeld J. H. Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol. J. Phys. Chem, A., 112, 8345–8378, **2008**.

Surratt J. D., Kroll J. H., Kleindienst T. E., Edney E. O., Claeys M., Sorooshian A., Ng N. L., Offenberg J. H., Lewandowski M., Jaoui M., Flagan R. C., Seinfeld J. H. Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol. Environ. Sci. Technol., 41, 517–527, **2007a**.

Surratt J. D., Murphy S. M., Kroll J. H., Ng N. L., Hildebrandt L., Sorooshian A., Szmigielski R., Vermeylen R., Maenhaut W., Claeys M., Flagan R. C., Seinfeld J. H. Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene. J. Phys. Chem. A, 110, 9665-9690, **2006**.

Szeremeta E., Barzaghi P., Böge O., Herrmann H., Gmachowski L., Rudzinski K. J., Aqueous-phase reactions of isoprene oxidation products with hydroxyl radicals, in: Atmospheric composition Change - Causes and Consequences - Local to Global, Michela Maione, Sandro Fuzzi (eds.), Aracne editrice S.r.l. **2009**.

Tan Y., Perri M. J., Seitzinger S. P., Turpin B. J. Effects of precursor concentration and acídica sulfate in aqueous glyoxal-OH radical oxidation and implications for secondary organic aerosol. Environ. Sci. Technol., 43, 8105-8112, **2009**.

Tan Y., Carlton G. A., Seitzinger S. P., Turpin B. J. SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: measurement and prediction of key products. Atmos. Environ., **2010**, article in press.

Tao Z. N., Jain A. K. Modeling of global biogenic emissions for key indirect greenhouse gases and their response to atmospheric CO2 increases and changes in land cover and climate. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 110, D21, D21309, **2005**.

Tolocka M. P., Jang M., Ginter J. M., Cox F. J., Kamens R. M., Johnston M. V. Formation of oligomers in secondary organic aerosol. Environmental Science and Technology 38, 1428–1434, **2004**.

Tost H., Jöckel P., Kerkweg A., Pozzer A., Sander R., and Lelieveld J. : Global cloud and precipitation chemistry and wet deposition: tropospheric model simulations with ECHAM5/MESSy1. Atmos. Chem. Phys., 7, 2733–2757, **2007**.

Tsigaridis K. and Kanakidou M. Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis. Atmos. Chem. Phys., 3, 1849–1869, **2003**.

Tuazon E. C., Aschmann S. M., Nishino N., Arey J., Atkinson R. Kinetics and products of the OH radical-initiated reaction of 3-methyl-2-butenal. Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 2298-

2304, **2005**.

Twomey S. Pollution and the planetary albedo. Atmospheric Environment, 8, 1251-1256, **1974**.

Ulanski P., Bothe E., Rosiak J. M., von Sonntag C. OH-radical-induced crosslinking and strand breakage of poly(vinyl alcohol) in aqueous solution in the absence and presence of oxygen. A pulse radiolysis and product study. Macromolecular Chemistry and Physics, 195, 1443-1461, **1994**.

Valverde-Canossaa J., Wieprechtb W., Ackerb K., Moortgata G. K. H_2O_2 and organic peroxide measurements in an orographic cloud: The FEBUKO experiment. Atmospheric Environment, 39, 4279–4290, **2005**

van Pinxteren, D., Plewka A., Hofmann D., Mueller K., Kramberger H., Svrcina B., Baechmann K., Jaeschke W., Mertes S., Collett J. L., and Herrmann H. Schmuecke hill cap cloud and valley stations aerosol characterisation during FEBUKO (II): Organic compounds. Atmos. Environ., 39, 4305–4320, **2005**.

Varutbangkul V., Brechtel F. J., Bahreini R., Ng N. L., Keywood M. D., Kroll J. H., Flagan R. C., Seinfeld J. H., Lee A., Goldstein A. H. Hygroscopicity of Secondary Organic Aerosols Formed by Oxidation of Cycloalkens, Monoterpenes, Sesquiterpenes, and Related Compounds. Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 2367-2388, **2006**.

Volkamer R., Jimenez J. L., San Martini F., Dzepina K., Zhang Q., Salcedo D., Molina L. T., Worsnop D. R., Molina M. J. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. Geophysical Research Letters, 33, **2006**.

Von Sonntag C. and Schuchmann H. P. Peroxyl radicals in aqueous solution. A. Z. B., John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 173-234, **1997**.

Von Sonntag C., Deeble D. J., Hess M., Schuchmann H. P., Schuchmann M. N. Superoxide radical anion in some unexpected chain reactions. Yagi K., Tokyo, 127-138, **1993**.

Warneck P. Chemistry of natural atmosphere. Second edition, 927, Academic Press, **2000**.

Warneck, P. In-cloud chemstry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere. Atmos. Environ., 37, 2423–2427, **2003**.

Weingartner E., Corrigan C., Gysel M., Henning S., and Baltensperger U. Water, the major component of the atmospheric aerosol. The Third GAW-CH Conference, Published by the Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape SAEFL Berne, P.25, **2002**.

Williams B. J., Goldstein A. H., Millet D. B., Holzinger R., Kreisberg N. M., Hering S. V., Allan J. D., Worsnop D. R., Jimenez J. L., White A. B. Chemical speciation of organic aerosol during ICARTT 2004: results from in-situ measurements. J. Geophys. Res., 112, D10S26, **2007**, doi:10.1029/2006JD007601.

Yin J. X., Harrison M. R., Chen Q., Rutter A., Schauer J. J. Source apportionment of fine particles at urban background and rural sites in the UK atmosphere. Atmospheric Environment, 44, 841-851, **2010**.

Zahardis J., Petrucci G. A. The oleic acid–ozone heterogeneous reaction system: products, kinetics, secondary chemistry, and atmospheric implications of a model system—a review. Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 1237–1274, **2007**.

Zellner R. and Herrmann H. : Free radical chemistry of the aqueous atmospheric phase, R. J. H. C. a. R. E. HESTER, John WILEY & SONS, **1995**.

Zhang Q., Worsnop D. R., Canagaratna M. R., Jimenez J. L. Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols. Atmos. Chem. Phys., 5, 3289–3311, **2005**.

Zhang X., Chen Z. M., Wang H. L., He S. Z., Huang D. M. An important pathway for ozonolysis of alpha-pinene and beta-pinene in aqueous phase and its atmospheric implications. Atmospheric Environment, 43, 4465–4471, **2009**.

Zimmermann, J.; Poppe, D. A supplement for the RADM2 chemical mechanism: the photooxidation of isoprene. Atmos. Environ., 30, 1255–1269, **1995**.

Zuo Y. G. and Hoigné J. Evidence for Photochemical Formation of H_2O_2 and Oxidation of SO2 in Authentic Fog Water. Science, 260, 5104, 71 – 73, **1993**, DOI: 10.1126/science. 260.5104.71.

Zuo Y. G., Hoigné J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes. Environ. Sci. Technol., 26, 1014–1022, **1992**.

Zuo, Y. G., Holgné, J. Photochemical decomposition of oxalic, glyoxalic and pyruvic acid catalysed by iron in atmospheric waters. Atmos. Environ., 28, 1231–1239, **1994**.

Annexes

Annexe 1 : Nuages atmosphériques

I.1 Processus de la formation du nuage

Un nuage résulte de la condensation de la vapeur d'eau par refroidissement d'une masse d'air humide. Pour qu'un nuage se forme il faut que l'eau contenue dans l'atmosphère à l'état de gaz atteigne son point de saturation. Lorsqu'une masse d'air atteint sa saturation en vapeur d'eau, l'humidité relative est à 100%. En revanche, cette humidité n'est pas suffisante pour saturer une surface de forme sphérique. Pour former une gouttelette d'environ 1nm par nucléation homogène des molécules d'eau, il faudrait une humidité relative de 500%. Cette humidité n'est pas réelle dans l'atmosphère. Il est donc nécessaire de faire intervenir un support de condensation afin d'abaisser la tension de surface entre les molécules d'eau. Ce support à la condensation d'eau est appelé le noyau de condensation (CCN), qui sont des aérosols en suspension dans l'atmosphère qui ont des tailles comprises essentiellement entre 0,6 et 2µm (Junge, 1963), sur lesquels, une légère sursaturation serait suffisante pour créer des gouttelettes. En effet, quand l'humidité relative devient supérieure à 100%, l'excès de vapeur d'eau se condense autour des noyaux de condensation pour donner naissance aux hydrométéores. Pour qu'un nuage se forme, il faut avant tout de la vapeur d'eau et des noyaux de condensation. Mais il faut en plus des conditions particulières pour former ces nuages. Les différents mécanismes de "création de nuages" sont :

Formation par refroidissement

Le processus de la formation de nuage par le refroidissement est simple : la température baisse donc l'humidité augmente, et jusqu'à une légère sur saturation à 100%. Ensuite la condensation commence et continue avec la baisse de la température pour donner naissance à un nuage. Il existe deux types de refroidissements :

Refroidissement isobare

Lorsqu'une masse d'air chaud est en contact avec une masse d'air froid ou cette masse d'air chaud traverse une zone plus froide, la température de la masse d'air va diminuer, et entraîne une diminution de la pression de vapeur saturante de l'eau, donc une hausse de l'humidité qui résulte la formation de gouttelette d'eau. Ce phénomène est l'origine de la formation de rosée du matin, de gelée blanche, de brume ou de brouillard nocturne et même de Stratus ou

Stratocumulus.... Ce mécanisme est très fréquent dans les régions côtières.

Refroidissement par détente adiabatique

Lorsqu'une masse d'air s'élève, sa pression diminue avec l'altitude. Cette diminution de pression va induire une diminution de la pression de vapeur saturante conduisant à la condensation de l'eau. Ce mécanisme est à l'origine de la formation de presque tous les nuages.

Formation par apport de vapeur d'eau

Il s'agit de l'apport de vapeur d'eau plus chaud à une masse d'air plus chaud. Cet apport d'eau peut venir de surfaces aquatiques ou de sols saturés d'eau, ce qui entraîne la formation des nappes de brouillard au dessus des lacs, et de marais. Ce mécanisme peut aussi se produire en altitude par des précipitations issues d'une masse d'air située au dessus de cette masse d'air froide, et provoque la formation de Stratus fractus ou de Cumulus fractus que l'on appelle pannus.

Formation par mélange

Le mélange de deux masses d'air proches de la saturation peut conduire à une nouvelle masse d'air saturée (en raison de la concavité de la courbe de saturation par rapport à la température). Il y a alors formation de brouillard de mélange.

I.2 Cycle d'évapo-condensation du nuage

Les nuages se condensent et s'évaporent de façon cyclique, et seul une fraction de l'ordre de 10% précipite, le reste s'évapore (Delmas et al., 2005). La vitesse d'évaporation est inversement proportionnelle au rayon de la goutte, les petites gouttes s'évaporent plus vite que les grosses gouttes. Certains nuages se développent et disparaissent très rapidement, comme d'un nuage d'orage. D'autres types de nuages semblent plus persistants. Par exemple, les nuages associés aux fronts des moyennes latitudes, comme les nimbostratus, semblent parfois persister pendant environ une semaine. Le processus d'évaporation totale des gouttes de nuages conduit à la formation d'aérosols accompagnée d'une restitution dans la phase gazeuse d'une grande partie des espèces contenues dans les gouttelettes. Ces aérosols peuvent ensuite re-servir de noyau de condensation pour que la vapeur d'eau puisse se condenser dessus. La croissance des gouttes par condensation est déterminée d'une part par le transfert

de vapeur d’eau vers la goutte, et d’autre part par le transfert de chaleur depuis la goutte dû à la libération de chaleur latente. Plus la gouttelette d’eau grossit, plus sa croissance par condensation est lente. Pour des rayons de gouttes supérieurs à 30µm, la croissance par condensation devient inefficace, elle se fait majoritairement par coagulation-coalescence. Cette croissance des gouttes par condensation va diluer la concentration des gouttes et cette dilution est plus rapide pour les petites gouttes.

Annexe 2 : Quelques composés inorganiques mesurés dans la pluie.

Composés inorganiques				
Composé	**Type d'hydro-météores**	**Site**	**Concentration (µM)**	**Références**
NO_3^-	Pluie	New Jersey, USA	32-59	Altieri et al., 2009
	Pluie	Nord-ouest, Espagne	42	Peña et al., 2002
	Pluie	Région Iasi, Romanie	48,5	Arsene et al., 2007
	Pluie	Costa Rica	0,8-3	Herrera et al., 2009
SO_4^{2-}	Pluie	Nord-ouest, Espagne	52	Peña et al., 2002
	Pluie	Région Iasi, Romanie	37,7	Arsene et al., 2007
	Pluie	Costa Rica	5-239	Herrera et al., 2009
HCO_3^-	Pluie	Région Iasi, Romanie	32,4	Arsene et al., 2007
	Pluie	México	27,36	Baéz et al., 2007
PO_4^{3-}	Pluie	New Jersey, USA	0,1-0,5	Altieri et al., 2009
	Pluie	Région Iasi, Romanie	5,7	Arsene et al., 2007
Cl^-	Pluie	Nord-ouest, Espagne	133	Peña et al., 2002
	Pluie	Région Iasi, Romanie	37,4	Arsene et al., 2007
	Pluie	Costa Rica	0,8-60	Herrera et al., 2009
Br^-	Pluie	Région Iasi, Romanie	0,06	Arsene et al., 2007
NH_4^+	Pluie	New Jersey, USA	28-94	Altieri et al., 2009
	Pluie	Nord-ouest, Espagne	58	Peña et al., 2002
	Pluie	Région Iasi, Romanie	52,3	Arsene et al., 2007
Na^+	Pluie	Nord-ouest, Espagne	141	Peña et al., 2002
	Pluie	Région Iasi, Romanie	38,1	Arsene et al., 2007
	Pluie	Costa Rica	2-40	Herrera et al., 2009
K^+	Pluie	Nord-ouest, Espagne	17	Peña et al., 2002
	Pluie	Région Iasi, Romanie	15,3	Arsene et al., 2007
	Pluie	Costa Rica	1-37	Herrera et al., 2009
Mg^{2+}	Pluie	Nord-ouest, Espagne	19	Peña et al., 2002
	Pluie	Région Iasi, Romanie	8,37	Arsene et al., 2007
Ca^{2+}	Pluie	Nord-ouest, Espagne	45	Peña et al., 2002
	Pluie	Région Iasi, Romanie	53,7	Arsene et al., 2007
	Pluie	Costa Rica	1-41,5	Herrera et al., 2009
Fe	Pluie	Costa Rica	20-127 µg/l	Herrera et al., 2009
Cu	Pluie	Costa Rica	1-27 µg/l	Herrera et al., 2009
Mn	Pluie	Costa Rica	2-43 µg/l	Herrera et al., 2009
	Pluie	México	8,34 µg/l	Baéz et al., 2007
Al	Pluie	Costa Rica	105-673 µg/l	Herrera et al., 2009
	Pluie	México	15,3 µg/l	Baéz et al., 2007
Pb	Pluie	Costa Rica	1-13 µg/l	Herrera et al., 2009
	Pluie	México	1,58 µg/l	Baéz et al., 2007

Tableau 13 : Présences de composés inorganiques dans les échantillons de pluie.

Annexe 3 : Analyse des composés carbonylés par dérivation par la 2,4-DNPH

Protocole de dérivation

L'analyse des composés carbonylés (aldéhydes et cétones) a été réalisée par dérivation par la 2,4-DNPH. La solution initiale de 2,4-DNPH à 0,39g/l dans l'acétonitrile est acidifiée par ajout d'acide chlorhydrique à 37% (environ 1mL d'acide pour 250ml de 2,4-DNPH). Les échantillons et les étalons sont préparés par ajout de 15µl dans 1500µl de 2,4-DNPH acidifiée pour les expériences de photo-oxydation de la méthacroléïne (MACR), et de 10µl dans 1500µl de 2,4-DNPH acidifiée pour les expériences de photo-oxydation de la méthyl vinyl cétone (MVK). Pour les expériences de MVK réalisées à partir de concentrations initiales de réactifs élevées (2.10^{-2} M de MVK et 1 M de H_2O_2), la dérivation des échantillons a été effectuée après une dilution de 1/5 de la solution initiale du réacteur. Les analyses en CLHP sont effectuées 24h après l'échantillonnage afin de permettre une dérivation totale de l'ensemble des composés. Les analyses ont été faites en CLHP UV-visible.

CLHP couplée au premier DAD

Appareil : Kontron
Pré-colonne : Uptisphere C18, 10 x 4mm, 5µm ODB
Colonne : Alltima C_{18}, 250 x 4,6 mm, 5 µm (Alltech)
Température du four à colonne : 32 °C
Débit : 1 ml/min
Détection : 360 nm
Programme d'élution :

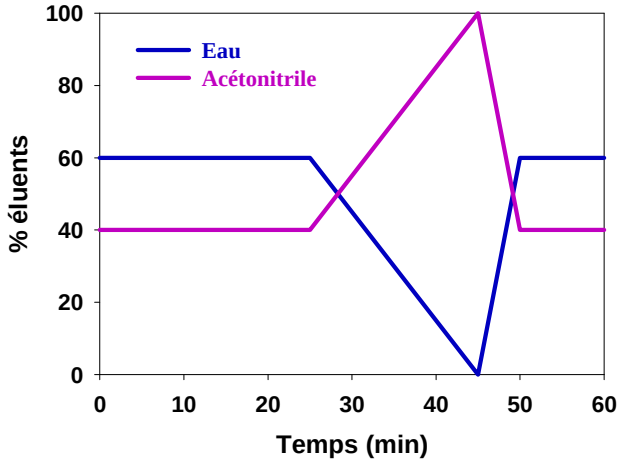


Figure 36 : Programme d'élution lors de l'analyse des composés carbonylés par CLHP-UV-Vis (premier DAD).

CLHP couplée au deuxième DAD

Appareil : Thermo Scientific

Pré-colonne : Gemini-NX, 4.0 x 2.0 mm

Colonne : Phenomenex Gemini NX 3µm C18, 150 x 2.0 mm

Température du four à colonne : 32 °C

Débit : 0,2 ml/min

Détection : 360 nm

Étalon interne : phényl-hydrazone de benzaldéhyde. (15µl de solution à 1,75.10-3 M dans 1500µl d'échantillon)

Programme d'élution :

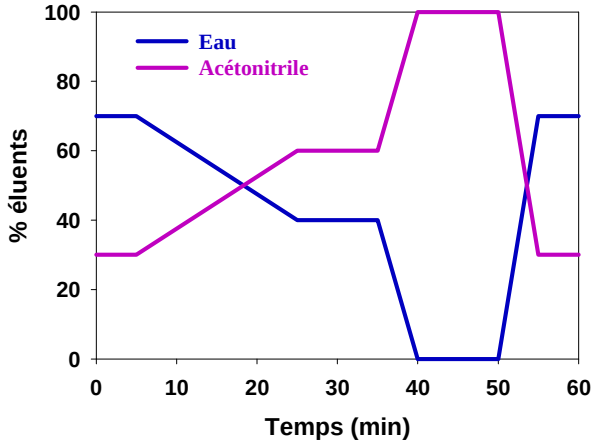


Figure 37 : Programme d'élution lors de l'analyse des composés carbonylés par CLHP-UV-Vis (deuxième DAD).

Annexe 4 : Chromatographie gazeuse-FID : analyse des cétones, aldéhydes et alcools

Appareils : GC HP 5890 série II puis Trace GC Ultra

Colonne : HP INNOWAX 15m x 0,25mm x 0,5µm

Température :

Injecteur = 250 °C

Détecteur FID = 250 °C

Débit des gaz :

Gaz vecteur colonne : Hélium : 1,2 ml/min (pour le HP 5890 série II) et 1 ml/min (pour le Trace GC Ultra)

Split : 1/5 (pour le HP 5890 série II) et 1/10 (pour le Trace GC Ultra)

Purge : 5,6 ml/min

Hydrogène : 40 ml/min, Air : 350 ml/min

Échantillonnage :

Pour les expériences de photo-oxydation de la méthacroléïne : 1000µl de la phase aqueuse est prélevé pour chaque échantillon.

Pour les expériences de photo-oxydation de méthy vinyl cétone réalisées à partir de concentrations initiales élevées en réactifs (2.10^{-2} M de MVK et 1 M de H_2O_2) : 200µl de la phase aqueuse est prélevé et ensuite dilué dans 800µl d'eau pour chaque échantillon.

Étalon interne : 1-butanol (10µl de solution à 10^{-1} M dans 1000µl d'échantillon)

Volume injecté : 2µl (pour le HP 5890 série II) et 5µl (pour le Trace GC Ultra)

Programme de température du four :

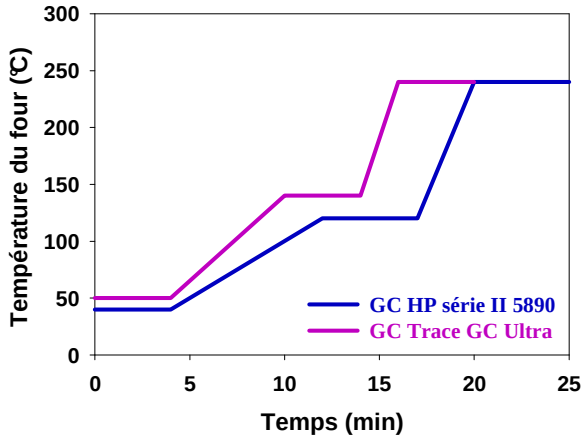


Figure 38 : Programme de température du four de GC-FID.

Annexe 5 : Chromatographie ionique : analyse des acides carboxyliques

Appareil : Dionex-AS

Colonne : Dionex Ion-Pac AS11-HC, 250 x 4mm

Suppresseur : Dionex ASRS-300 4-mm

Détecteur : Conductimétrie

Eluant : A : Eau et B : NaOH (0,1M)

Débit : 1,5 ml/min

Volume injecté : 10µl

Échantillonnage :

Pour les expériences de photo-oxydation de la méthacroléïne : 1000µl de la phase aqueuse est prélevé pour chaque échantillon.

Pour les expériences de photo-oxydation de méthy vinyl cétone réalisées à partir de concentrations initiales élevées en réactifs (2.10^{-2} M de MVK et 1 M de H_2O_2) : 200µl de la phase aqueuse est prélevé et ensuite dilué dans 800µl d'eau pour chaque échantillon.

Programme d'élution :

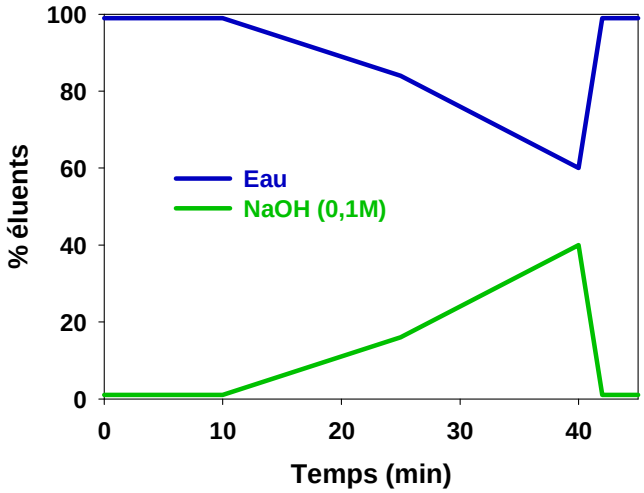


Figure 39 : Programme d'élution lors de l'analyse des acides carboxyliques en chromatographie ionique.

Annexe 6 : ESI-MS

Pour l'analyse des composés polyfonctionnels et des oligomères en phase aqueuse, nous avons utilisé un spectromètre de masse (Varian 1200) muni d'un triple quadrupôle, et équipé d'une source d'ionisation par électrospray

Paramètres		**Mode positif**	**Mode négatif**
Mode MS simple			
Gaz de nébulization		N_2	Air
Pression de gaz de nébulization (psi)		60	
Housing (°C)		60	
Needle (V)		4500	
Drying gaz	Température (°C)	350	
	Pression (psi)	15	
Tension du capillaire (V)		+ 40	- 40
Tension du détecteur (V)		1000	1250
Temps de scan (s/scan)		5	
Résolution (uma)		0,7	
Scan (uma)		30-1000	
Mode MS-MS			
Gaz de collision		Argon	
Pression (mTorr)		2	
Énergie de collision (V)		5-20	

Tableau 14 : Paramètres du spectromètre de masse équipé d'une source d'ionisation par électrospray en modes positif et négatif

Annexe 7 : CLHP-ESI-MS

Appareil : spectromètre de masse Varian 1200 triple quadrupôle équipé d'une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique

Colonne : Synergi Hydro-RP 250 x 2,4µm, phenomenex

Eluent : A : Eau (0,1% acide acétique) et B : Méthanol

Débit : 0,2 ml/min

Mode d'analyse : Single Ion Monitoring (SIM)

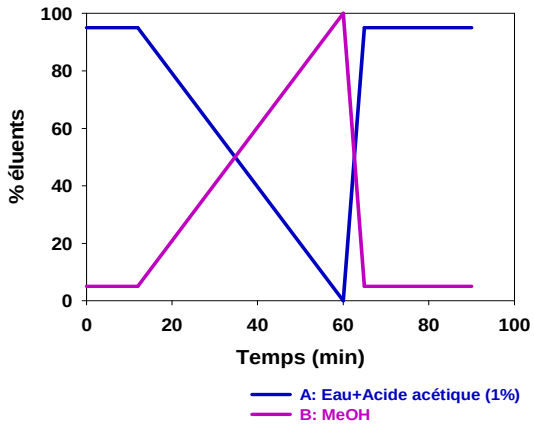
Paramètres		**Mode positif**	**Mode négatif**
Mode MS simple			
Gaz de nébulization		N_2	Air
Pression de gaz de nébulization (psi)		60	
Housing (°C)		60	
Needle (V)		4500	
Drying gaz	Température (°C)	350	
	Pression (psi)	15	
Tension du capillaire (V)		+ 40	- 40
Tension du détecteur (V)		1000	1250
Temps de scan (s/scan)		0,5	
Résolution (uma)		0,7	
Programme d'élution			

Tableau 15 : Paramètres du CLHP-MS équipé d'une source d'ionisation par électrospray en modes positif et négatif.

Annexe 8 : APCI-MS

Appareil : spectromètre de masse Varian 1200 triple quadrupôle équipé d'une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI)

Paramètres		Mode positif	Mode négatif
Mode MS simple			
Gaz de nébulization		N_2	Air
Pression de gaz de nébulization (psi)		55	
Température de gaz auxiliaire (°C)		300	
Pression de gaz auxiliaire (psi)		2	
Housing (°C)		60	
Drying gaz	Température (°C)	350	
	Pression (psi)	15	
Tension du capillaire (V)		+ 40	- 40
Tension du détecteur (V)		1200	
Temps de scan (s/scan)		0,5	
Résolution (uma)		0,7	
Scan (uma)		59-1000	65-1000
Mode MS-MS			
Gaz de collision		Argon	
Pression (mTorr)		2	
Énergie de collision (V)		5-20	

Tableau 16 : Paramètres du spectromètre de masse équipé d'une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique en modes positif et négatif.

Annexe 9 : CLHP APCI-MS

Appareil : spectromètre de masse Varian 1200 triple quadrupôle équipé d'une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique

Colonne : Synergi Hydro-RP 250 x 2,4µm, phenomenex

Eluent : A : Eau (0,1% acide acétique) et B : Méthanol

Débit : 0,2 ml/min

Mode d'analyse : Single Ion Monitoring (SIM)

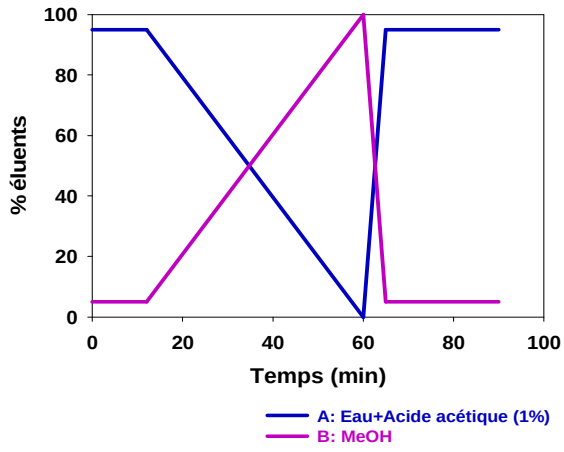
Paramètres		**Mode positif**	**Mode négatif**
Mode MS simple			
Gaz de nébulization		N_2	Air
Pression de gaz de nébulization (psi)		55	
Température de gaz auxiliaire (°C)		300	
Pression de gaz auxiliaire (psi)		3	
Housing (°C)		60	
Drying gaz	Température (°C)	350	
	Pression (psi)	15	
Tension du capillaire (V)		+ 40	- 40
Tension du détecteur (V)		1200	
Temps de scan (s/scan)		0,5	
Résolution (uma)		0,7	
Programme d'élution			

Tableau 17 : Paramètres du CLHP-MS équipé d'une source d'ionisation chimique à pression atmosphérique en modes positif et négatif.

Annexe 10 : Article 6, “In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions-Part 3: Hygroscopic and volatility properties of the formed secondary organic aerosol”

V. Michaud[1], I. El Haddad[2], Yao Liu[2], K. Sellegri[1], P. Laj[1], P. Villani[1], D. Picard[1], N. Marchand[2], and A. Monod[2]

[1] LaMP, CNRS-Universit´e Blaise Pascal, 63117 Aubière Cedex, France

[2] LCP, CNRS-UMR 6264, Université de Provence, 3 Place Victor Hugo, case 29, 13003 Marseille, France

Atmos. Chem. Phys., 9, 5119–5130, 2009
www.atmos-chem-phys.net/9/5119/2009/
© Author(s) 2009. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics

In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 3: Hygroscopic and volatility properties of the formed secondary organic aerosol

V. Michaud[1], I. El Haddad[2], Yao Liu[2], K. Sellegri[1], P. Laj[1], P. Villani[1], D. Picard[1], N. Marchand[2], and A. Monod[2]

[1]LaMP, CNRS-Université Blaise Pascal, 63117 Aubière Cedex, France
[2]LCP, CNRS-UMR 6264, Université de Provence, 3 Place Victor Hugo, case 29, 13003 Marseille, France

Received: 23 January 2009 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 10 March 2009
Revised: 26 June 2009 – Accepted: 1 July 2009 – Published: 28 July 2009

Abstract. The hygroscopic and volatility properties of secondary organic aerosol (SOA) produced from the nebulization of solutions after aqueous phase photooxidation of methacrolein was experimentally studied in a laboratory, using a Volatility-Hygroscopicity Tandem DMA (VHTDMA). The obtained SOA were 80% 100°C-volatile after 5 h of reaction and only 20% 100°C-volatile after 22 h of reaction. The Hygroscopic Growth Factor (HGF) of the SOA produced from the nebulization of solutions after aqueous-phase photooxidation of methacrolein is 1.34–1.43, which is significantly higher than the HGF of SOA formed by gas-phase photooxidation of terpenes, usually found almost hydrophobic. These hygroscopic properties were confirmed for SOA formed by the nebulization of the same solutions where NaCl was added. The hygroscopic properties of the cloud droplet residuals decrease with the reaction time, in parallel with the formation of more refractory compounds. This decrease was mainly attributed to the 250°C-refractive fraction (presumably representative of the highest molecular weight compounds), which evolved from moderately hygroscopic (HGF of 1.52) to less hygroscopic (HGF of 1.36). Oligomerization is suggested as a process responsible for the decrease of both volatility and hygroscopicity with time. The NaCl seeded experiments enabled us to show that $19\pm4\,\mathrm{mg\,L^{-1}}$ of SOA was produced after 9.5 h of reaction and $41\pm9\,\mathrm{mg\,L^{-1}}$ after 22 h of in-cloud reaction. Because more and more SOA is formed as the reaction time increases, our results show that the reaction products formed during the aqueous-phase OH-oxidation of methacrolein may play a major role in the properties of residual particles upon the droplet's evaporation. Therefore, the specific physical properties of SOA produced during cloud processes should be taken into account for a global estimation of SOA and their atmospheric impacts.

Correspondence to: K. Sellegri
(k.sellegri@opgc.univ-bpclermont.fr)

1 Introduction

Aerosol particles play an important but still poorly-understood role in the atmosphere. Indeed, atmospheric aerosol particles affect human health and the earth's radiation balance in various ways (IPCC, 2007). First, aerosol particles absorb and scatter solar radiation (direct effect), and second, aerosols are activated to cloud droplets (indirect effect). The direct and indirect effects are both dependent on the size distribution and chemical composition which drive optical and hygroscopic properties of the aerosol particles. The capacity of water to condense onto aerosol particles influences heterogeneous reactions (Ravishankara, 1997), light extinction and visibility (Dick et al., 2000), whereby aerosol water is most relevant for the direct radiative forcing of the Earth's climate (Pilinis et al., 1995).

The particles composition varies with size, time, and location, reflecting their diverse origins and atmospheric processing. The hygroscopic properties of main inorganic salts present in atmospheric particles are well known (Ansari et al., 1999; Colberg et al., 2003; Kreidenweis et al., 2005). Among all the organic compounds identified in the atmospheric aerosol (Decesari et al., 2000; Shimmo et al., 2004; Putaud et al., 2004), the hygroscopic properties of more and

more known organic mixtures have been studied (Bilde et al., 2004; Chan et al., 2003; Koehler et al., 2006). Scarcer are the studies of hygroscopic changes with aerosol ageing (Kanakidou et al., 2005; Vesna et al., 2008). Hydrophobic particles such as combustion aerosols are expected to gain hygroscopicity when ageing (Swietlicki et al., 2008) while hygroscopic salts were observed to lose hygroscopicity when ageing (Sellegri et al., 2008). Thus, the resulting aged ambient aerosols are often moderately hygroscopic with Hygroscopic Growth Factor (HGF) between 1.3 and 1.5 when away from the sources (Mc Figgans et al., 2006; Swietlicki et al., 2008).

The Volatility Hygroscopicity Tandem DMA (VHTDMA) technique (Villani et al., 2008; Johnson et al., 2005) has been recently used to investigate the effect of ageing on the hygroscopic properties of aerosol by studying the change in HGF due to the 90°C volatile fraction of aerosol (Villani et al., 2009). The technique has shown that the 90°C volatile fraction of the marine aerosol present in the accumulation mode slightly decreases its hygroscopicity compared to pure sea salt, indicating that a chemical ageing takes place on marine aerosols (Sellegri et al., 2008). Photooxidation of organic compounds in the gas phase may lead to secondary organic aerosols (SOA) which experience significant chemical changes while ageing, which can be tracked by the study of their volatility properties. For instance, photooxidation of trimethylbenzenes in a smog chamber show that a substantial fraction of the organic aerosol mass is composed of oligomers, which, after ageing for more than 20 h, result in a lower volatility SOA (Kalberer et al., 2004). The processes responsible for hygroscopic changes through ageing can be due to the condensation of gas phase compounds, heterogeneous reactions at the aerosol surface, or in-cloud reactions. The role of water in the atmospheric oxidation processes during ageing has been shown to be crucial (Vesna et al., 2008; Warren et al., 2009; Perri et al., 2009). The effects of ageing on aerosol properties through in-cloud reactions, though, have scarcely been addressed. Up until now, the modification of the inorganic fraction has been investigated mainly in modeling studies (Wurzler et al., 2000) and scarcely experimentally (Levin et al., 1996). In natural clouds, cloud processing has indirectly been shown to increase the hygroscopic properties of aerosol particles (Crumeyrolle et al., 2008). However, the aerosol physical properties (hygroscopicity and volatility) change due to aqueous-phase photooxidation has never, to our knowledge, directly been quantified with identified compounds.

Methacrolein is a major gas phase reaction product of isoprene (Lee et al., 2005) that can be widely found in the gas phase and in cloud and fog waters (van Pinxteren et al., 2005). Hence, it's study can be valuable as an example of terpene oxidation product that can be correlated with other SOA ageing studies in El Haddad et al. (2009), we confirm that significant amounts of SOA are formed by the nebulization of solutions after aqueous-phase photooxidation of methacrolein, as already shown by Chen et al. (2008). The aim of this study is to investigate the hygroscopic and volatility properties of the SOA formed by the nebulization of solutions after aqueous-phase photooxidation of methacrolein, and evaluate the impact that such a simulated cloud processing may have when a hygroscopically active salt (NaCl) is present in the droplet solution.

2 Methods

As described in Liu et al. (2009) and El Haddad et al. (2009), SOA produced from the nebulization of solutions after aqueous-phase photooxidation of methacrolein at 25°C, was studied at different reaction times. Briefly, OH-oxidation of methacrolein was studied in a 450 mL Pyrex thermostated reactor, illuminated by a Xenon arc lamp. OH radicals were obtained from the irradiation of 0.4 M H_2O_2. For further details, the reader is referred to Liu et al. (2009) and El Haddad et al. (2009). The experimental setup used for the aerosol generation experiments is presented in Fig. 1.

Liquid samples taken from the photoreactor (during the OH-oxidation of methacrolein) at specific reaction times (0 h, 5 h, 9.5 h, 14 h and 22 h) were nebulized at a flow rate of 4.2 L min^{-1}, with a TSI 3079 atomizer, at room temperature (constant 20°C). Then, the aerosol flow was dried by mixing with pure dry air at a flow rate of 5 L min^{-1} and passing through a silica gel diffusion dryer. After drying, the aerosol was delivered into a 200 L Teflon (PTFE) mixing chamber. At these operating conditions, the average residence time of the aerosol in the whole setup was about 20 min.

Two sets of aerosol generation and characterisation experiments were carried out. In the first set, the liquid samples, taken at different aqueous phase reaction times, were nebulized. The resulting SOA is called "Pure SOA" in the following. In the second set, sodium chloride (100 mg L^{-1}) was added to the same samples prior to nebulization. The resulting aerosol is called "SOA+NaCl" in the following. NaCl was added to simulate the inorganic fraction of the aerosol. For comparison purposes, a solution of NaCl (100 mg L^{-1}) diluted in pure water was nebulized following the same procedure. Before each nebulization experiment, the 200 L mixing chamber was flushed for about 2 h (∼6 times) with synthetic air, and aerosol blanks were controlled by Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) measurements prior to each new experiment. For all experiments, the aerosols obtained were characterized in terms of size distribution, hygroscopicity and volatility.

The size distribution of the generated aerosol was monitored using a SMPS connected to the mixing chamber (Fig. 1). The SMPS is composed of a Long-column Differential Mobility Analyzer (L-DMA, GRIMM Inc.; France) and a Condensation Particle Counter (CPC, model 5.403, GRIMM Inc.; France). The DMA aerosol and sheath operating flow rates were 0.3 and 3 L min^{-1}, respectively.

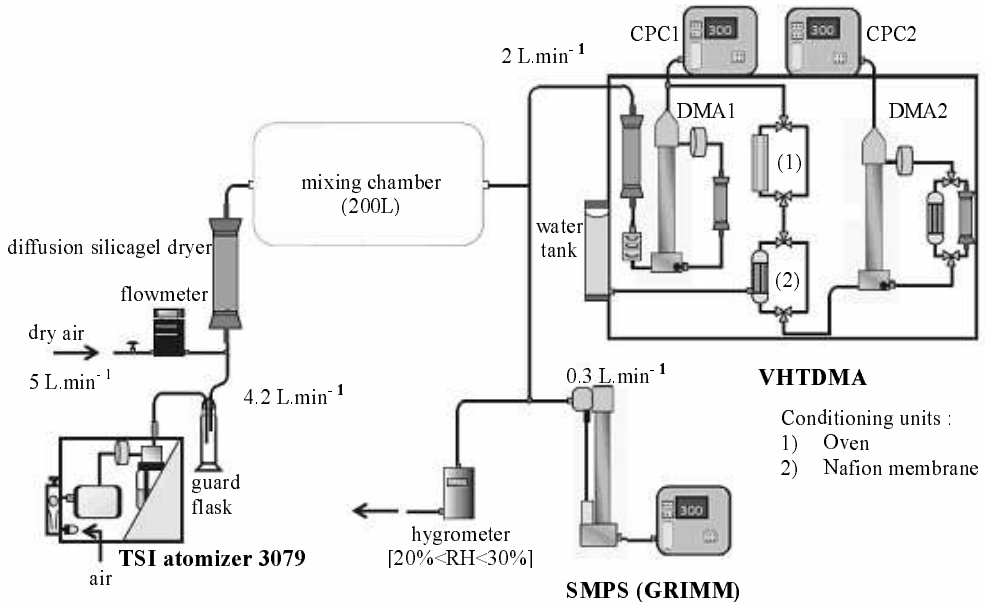


Fig. 1. Scheme of the aerosol generation and characterization experimental setup.

The aerosol hygroscopic growth measurements were conducted at subsaturation using a Volatility-Hygroscopicity Tandem DMA (VHT-DMA). This instrument consists mainly of two tandem DMA-CPCs (TSI), separated by a conditioning unit composed of an oven and a humidification device in series. The measurements were performed first by passing the aerosol from the chamber through a silica gel dryer (at a flow rate of 2 L min^{-1}) to remove the aerosol remaining bound water, at low RH (<15%). The aerosol was then classified at a constant voltage in the first DMA to a specified diameter ($\mathrm{Dp_{dry}}$) in the size range of the chamber aerosol. The mono-disperse particles from the classifying DMA were then brought to a specified relative humidity (usually 90%) by the way of the humidification device (H-scan), or to a specific temperature in the oven (V-scans) or to a specific temperature and humidity successively (VH-scans). The humidification system was composed of a semi-permeable membrane condenser (Nafion). It was refrigerated together with the second DMA to achieve higher and more stable RH values. The residence time of the particles in the humid environment was 2 s. The new aerosol size distribution ($\mathrm{Dp_{wet}}$) obtained after the water uptake, or after volatilisation, or the combination of the two were measured by the second DMA-CPC operating in scanning mode. The hygroscopic growth factor (HGF) is defined by Eq. (1).

$$\mathrm{HGF} = \frac{\mathrm{Dp_{wet}}}{\mathrm{Dp_{dry}}} \tag{1}$$

Where $\mathrm{Dp_{wet}}$ is the humidified particles diameter, and $\mathrm{Dp_{dry}}$ the dry classified particles diameter. Chemical reactions at the aerosol surface, which might be promoted by the water vapour in the humidified sections, are regarded as negligible compared to the liquid-phase chemical reactions which occurred previously over several hours and irradiated conditions.

The Volatility "growth" factor (VGF) can be derived from the Volatility scan. It is the relative size change of a particle due to thermal conditioning, at a constant RH of 10%. For a given thermo-desorbing temperature $T°$, it is calculated as the ratio between the particle diameter ($D_p^{10,T°}$) at $T°$ and the particle diameter at RH=10% and ambient temperature, here 20°C ($D_p^{10,T°\mathrm{amb}}$) (Eq. 2).

$$\mathrm{VGF} = \frac{D_p^{10,T°}}{D_p^{10,T°\mathrm{amb}}} \tag{2}$$

The residual volumic fraction (RVF) is the ratio between the particles volume after and before volatilization. It is derived from the VGF according to Eq. (3).

$$\mathrm{RVF} = \left(\frac{D_p^{10,T°}}{D_p^{10,T°\mathrm{amb}}}\right)^3 = \mathrm{VGF}^3 \tag{3}$$

For a thermo-desorbing temperature ranging from ambient temperature to 300°C, the resulting residence time in the oven heating path (30 cm) was 1 s.

The Volatility-Hygroscopic growth factor (VHGF) is the hygroscopic growth of a thermally processed particle (Eq. 4):

$$\mathrm{VHGF} = \frac{D_p^{90,T°}}{D_p^{10,T°}} \tag{4}$$

Where $D_p^{90,T°}$ is the particle diameter at RH=90% and $T° > T°_{\mathrm{amb}}$. The VHGF is therefore calculated considering the "new" diameter resulting from thermo-desorption.

Table 1. Stability of relative humidity (RH) and temperature ($T°$) measured in the system. Means and standard deviations were calculated independently for each experiment.

Diameter (Dp0)		40 nm			
Settings		HTDMA	VTDMA	VHTDMA	
Parameters controlled		RH (%)	$T°$ (°C)	RH (%)	$T°$ (°C)
Time reaction	5 h	89.7±0.4	249.5±0.3	89.6±0.4	248.7±0.6
	9.5 h	89.9±0.2	247.6±0.4	90.0±0.5	247.8±0.5
	14 h	89.3±0.7	247.6±0.3	89.8±0.1	247.0±0.3
	22 h	89.5±0.1	249.8±0.3	89.6±0.4	250.2±0.5

The humidity in the system was piloted using a CEM (Controlled Evaporation Mixing) unit, creating a saturated air flow, and a system of Nafion tubes. The temperature in the oven was controlled by software and a thermocouple. Humidity and temperature were measured by RH-T sensors (Model Rotronic, HygroClip 05). The reader is referred to Villani et al. (2008) for a full description of the instrument.

Regarding its hygroscopic growth measurement performances, the HTDMA was intercompared with six other European HTDMA in the frame of the EUSAAR project (http://www.eusaar.net), and performed well with less than 2.5% deviation to the theoretical deliquescence RH of ammonium sulphate (Duplissy et al., 2008). The volatility conditioning unit behaviour was modeled to evaluate its performances, and further tested with standard aerosol particles (Villani et al., 2006).

During the SOA experiments presented here, two different aerosol sizes were studied, both belonging to the same mode produced by the nebulization device, as checked on the SMPS size distributions. Dry scans (RH<20%, T=ambient) were performed regularly to track the relationship between the selected aerosol diameter in DMA1 and the particle diameter detected in DMA2. The uncertainty on HGF determination is mainly linked to the precision and stability of the RH sensors.

The average and standard deviations on the humidifying device RH and oven $T°$ during the experiments are reported in Table 1. The relative humidity is homogeneous among the different experiments (the average values vary between 89.3 and 90.0%) and stable within a given experiment (standard deviation $\leq$0.7%). According to Duplissy et al. (2008), a RH variability lower than 2% is required on a given scan to validate the HGF measurements. In our case, the uncertainty associated with our RH variability (less than 0.7%) would be, as an example for a 50 nm ammonium sulfate particle, of $\pm$0.025 on the HGF. The oven temperature was also relatively homogeneous (247.0°C to 250.2°C) and stable (standard deviation $\leq$0.6°C) (Table 1). In terms of precision, the RH sensors were corrected by using NaCl as a calibration salt.

For each experiment, an average of the scans realized under specific conditions (ambient dry, VTDMA, VHTDMA, HTDMA) were calculated. Each average hygroscopic growth distribution was then fitted using a Gaussian fit algorithm.

3 Results

The chemical analysis of the aqueous phase composition denoted the formation of high molecular weight multifunctional products containing hydroxyl, carbonyl and carboxylic acid moieties, and some of them can be assimilated to oligomers (Liu et al., 2009; El Haddad et al., 2009). The ability of these compounds to produce SOA upon water droplets evaporation, was experimentally examined. We hypothesise that the difference in temperatures between the liquid samples in which chemical analysis were performed (25°C) and the liquid samples which were nebulized (20°C) do not imply additional chemical changes of the solution. This hypothesis is strengthened by the fact that no chemical reaction is observed as soon as light is turned off (Liu et al., 2009). The results clearly showed a significant production of SOA. A clear evolution of the particle size, number and mass concentration with the reaction time was obtained: an increase of the aerosol mass from 0.03 μg m^{-3} to 27.8 μg m^{-3}, within 22 h of reaction was observed. The evaluated SOA yield ranged from 2 to 12% (El Haddad et al., 2009). It is not realistic that the same particle experiences more than 9.5 h under light conditions in a cloud droplet. However, we expect that successive cloud processes would have the same effect than our experiments performed during 22 h of photooxidation.

3.1 Pure SOA experiments

3.1.1 Volatility studies

In Table 2, the Residual Volumic Fractions (RVF) were calculated at different temperatures for SOA particles of 40 and 50 nm formed from the nebulization of aqueous solutions after OH-oxidation of methacrolein during different reaction

Table 2. Residual Volumic Fraction (RVF) of SOA formed at different reaction times, after heating in VTDMA at 100, 180 and 250°C. The diameter of the incident particles (selected in the first DMA) is 40 or 50 nm. The values of RVF are the average of two measurements.

Diameter (Dp_0)		40 nm			50 nm		
Temperature (°C)		100°C	180°C	250°C	100°C	180°C	250°C
Time reaction	5 h	34%	31%	16%	34%	31%	16%
	9.5 h	19%	9%	8%	23%	9%	8%
	14 h	85%	56%	44%	91%	58%	47%
	22 h	76%	49%	41%	81%	52%	43%

times. As expected, the RVF decreases when the oven temperature increases (e.g. from 34% to 16% for 40 nm particles, respectively, from 100°C to 250°C at reaction time 5 h).

Figure 2 shows that at t=5 h and 9.5 h, the RVF is lower than 35%. At higher reaction times, the RVF increases drastically (e.g. 81% for 50 nm particles at 100°C and 43% at 250°C at t=22 h), indicating that the SOA formed by in-cloud photooxidation are mostly volatile at 100°C at the beginning of the reaction, but become more and more refractory with increasing oxidation time. For reaction times up to 9.5 h, the consistency of the RVF between the 40 nm and 50 nm particles shows that, at a given temperature, the volatilized fraction is not dependent on the particle size, which indicates that the volatilization may have reached equilibrium within the VHTDMA oven, i.e. the residence time in the oven is sufficient. However, as the reaction time increases, the discrepancy between the RVF of 40 nm particles and the RVF of 50 nm particle becomes more important, indicating that volatilization kinetics may play a role for these less volatile SOA, and that the aerosol may not have been evaporated to the level of the gas/phase equilibrium corresponding to the temperature of the oven, given the 2 s residence time. However, the discrepancy is only a few percent, and we will later hypothesize that the RVF does not significantly depend on the original SOA mass. An et al. (2007) measured a RVF of ≈55% for a 100 nm particle of SOA formed after 10 h of reaction between α-pinene and O_3, with a residence time of 1.8 s and a temperature of 100°C. Our results show a more volatile SOA for similar residence time and reaction time (RVF of around 20%). In their study, no clear relationship was found between the SOA formed after 4 h of reaction and the SOA formed after 10 h of reactions. Here, we see evidence of a significant change with reaction advancement, which has also been detected by Kalberer et al. (2004) in their study of gas-phase photooxidation of trimethylbenzenes. An increase of the concentration of high molecular weight multifunctional products associated to multiple isomers and oligomers have been detected as a function of reaction time by El Haddad et al. (2009) in the aqueous phase, and may be responsible for the volatility change of the droplet residual particle. An increase in 100°C non-volatile particle fraction has been attributed in the literature to polymer formation (Kalberer et al., 2004; Paulsen et al., 2006). The VTDMA results by Kalberer et al. (2004) revealed a polymerisation rate of 2.6% hr^{-1} (in volume). Here we found that the increase of the 100°C-refractory fraction is not linear, and that after 9.5 h of reaction, it represents 5.7–6.3% (in volume) per hour. If all refractory material was attributed to oligomerization, our results would show a saturation of the oligomerization after 14 h of reaction, and a takeover by non-oligomerizing components.

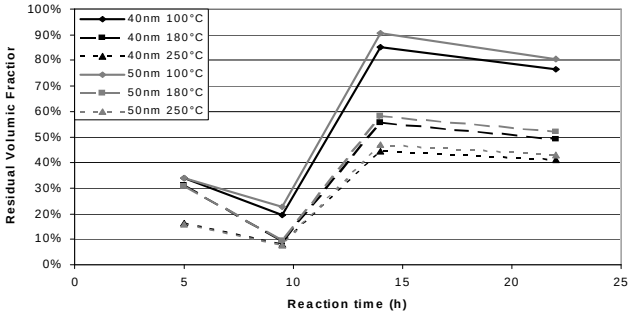


Fig. 2. Residual Volumic Fraction (RVF) of the SOA obtained after different aqueous-phase reaction times, using VTDMA oven temperatures of 100, 180 and 250°C.

3.1.2 Hygroscopicity studies

The HTDMA measurements at 90% RH performed for 40 and 50 nm pure SOA formed upon water evaporation after different reaction times have each shown a monomodal humidified aerosol size distribution. This behaviour suggests that the SOA is an internal mixture. The pure SOA were moderately hygroscopic, with hygroscopic growth factors varying between 1.34 and 1.43 (Table 3). These values are comparable to those reported by Prenni et al. (2003) for oxalic acid (HGF=1.43). In the gas-phase, SOA formed from photooxidation usually show lower hygroscopic growth factors. Varutbangkul et al. (2006) measured lower HGF for SOA formed in simulation chambers during the gas-phase photooxidation or ozonolysis of cycloalkenes ($1.14<HGF<1.22$), monoterpenes ($1.10<HGF<1.16$) and sesquiterpenes ($1.03<HGF<1.08$). Vesna et al. (2008) also

Table 3. GF values for HTDMA, VTDMA and VHTDMA and calculated hygroscopicity of the 250°C volatile volumic fraction (VVF) (see text in Sect. 3.1.3. for details on the calculation method) of "pure SOA" formed after different reaction times for 40 nm particles. RH=90.8% and oven temperature ≈250°C. The uncertainty is calculated as the standard deviation over the different scans performed for a given reaction time.

Diameter (Dp_00)		40 nm			
Settings		H GF	V GF	VH GF	H GF of VVF
Time reaction	5 h	1.43±0.02	0.55±0.01	1.52±0.04	1.41
	9.5 h	1.40±0.00	0.43±0.00	1.49±0.02	1.39
	14 h	1.34±0.04	0.76±0.00	1.32±0.01	1.36
	22 h	1.41±0.00	0.75±0.00	1.36±0.00	1.44

measured lower HGF during the ozonolysis of unsaturated fatty acids (1.03<HGF<1.09). This difference can be explained in two ways: i) the influence of the chemical structure of the precursor VOC; ii) the formation mechanism of the SOA. (i) Compared to methacrolein, higher-molecular weight hydrocarbon precursors tend to produce larger oxidation and less hygroscopic products (Varutbangkul et al., 2006). ii) The higher hygroscopicity of the SOA obtained here could be associated with its formation mechanisms, as differences exist between aqueous phase and gas phase reaction products. Vesna et al. (2007) showed in laboratory experiments that during the heterogeneous ozonolysis of arachidonic acid particles, hygroscopic changes induced by humidity are accompanied by about a doubling of the ratio of carboxylic acid protons to aliphatic protons. The authors suggest that, under humid conditions, the reaction of water with the Criegee intermediates might open a pathway for the formation of smaller acids that lead to more significant changes in hygroscopicity. Chen et al. (2008) have suggested from an aqueous-phase ozonolysis study of methyl vinyl ketone and methacrolein that pathways leading to hydrogen peroxide via hydroxy-hydroperoxides might be important. The decomposition of the hydroperoxides may also lead to acids. Therefore, humidity might have a significant effect on the yield of hygroscopic products. It has already been reported that the aqueous phase processes yield higher amounts of carboxylic acids than the gas phase oxidation (Blando and Turpin, 2000; Monod et al., 2000). Sorooshian et al. (2007) found that the ratio of oxalic acid-to-sulfate was significantly increased above clouds, and attributed this increase to aqueous-phase reactions. This is also supported, in the samples used in the present study, by the MS/MS analysis of the aqueous phase products that reveals the presence of multifunctional carboxylic acids (El Haddad et al., 2009). These products are believed to be hydrophilic and hence increase the hygroscopicity of the SOA, compared to gas phase oxidation products. In this study, the HGF seems to experience a slight decrease from 1.43 to 1.36 with reaction time until 14 h of reaction, and then an increase back to 1.41. The oligomerization is expected to decrease the particle hygroscopicity with time, which is in agreement with the volatility study for the first 14 h. After 14 h of reaction, the formation of non-oligomerizing compounds would slightly enhance the HGF again. Varutbangkul et al. (2006) have also found a decreasing hygroscopicity with reaction time for SOA formed by the photooxidation of sesquiterpene, attributed to oligomer formation. Our results seem to agree with their postulate according to which the oligomerization is competing with the formation of more hygroscopic polar oxidized species.

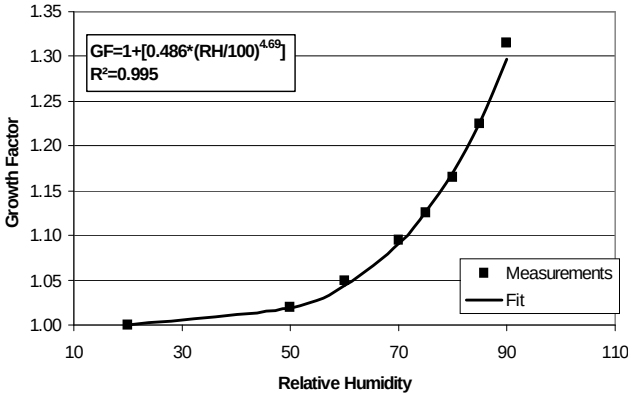


Fig. 3. Humidogram of Pure SOA particles at 50 nm and for a reaction time of t=14 h.

At the reaction time 14 h, the RH in the HTDMA humidification chamber was ramped up from 50% to 90%, in order to better describe the SOA formed in the aqueous phase. The resulting hygroscopic growth curve, presented in Fig. 3, does not exhibit a deliquescence behaviour, which is characteristic of organic aerosol particles (Dick et al., 2000; Rudich et al., 2007).

The experimental data were fitted using the empirical functional form reported previously by Varutbangkul et al. (2006) for SOA formed from several VOC precursors in the gas phase:

$$GF = 1 + \left[\left(1 - \frac{RH}{100}\right)^{-A} \times B \left(\frac{RH}{100}\right)^{C} \right] \quad (5)$$

Where, RH is the relative humidity, and A, B, and C are positive empirical parameters. The fit parameter A, more representative of the inorganic fraction (Swietlicki et al., 2000) was not significantly different from 0, and the second functional term (B=0.486; C=4.69), frequently used to model dicarboxylic acids (Wise et al., 2003) was sufficient to satisfactorily represent our data (R^2=0.995; Fig. 3). This suggests that the hygroscopic behaviour of the obtained SOA is similar to photooxidized biogenic organics reported by Varutbangkul et al. (2006). This parameterization allows for the computation of the SOA at any given RH. Inorganic salts usually exhibit a deliquescence point below which the aerosol stays in the dry state. A SOA coating such as the one which would be formed through in-cloud processes of methacrolein would, hence, allow water uptake at lower RHs than the pure inorganic portion alone, modifying among other parameters, its optical properties and interactions with other trace gases.

3.1.3 Volatility-hygroscopicity combined studies

The hygroscopicity at RH=90% of the refractory core after volatilization at 250°C (VHGF) were calculated according to Eq. (4) and are reported in Table 3. It can be observed that the hygroscopic properties of the 250°C-refractory fraction significantly changes with the reaction time contrarily to the HGF of the whole "pure SOA" aerosol, as it becomes less hygroscopic. The VHGF varies from 1.52 (t=5 h) to 1.36 (t=22 h). It should be emphasised here that for a given particle composition, smaller particles would tend to show smaller HGF than larger particles (Kelvin effect). Hence, the larger HGF observed for the small refractory fraction at 5 h (RVF=16%) compared to the ones at 22 h (RVF=42%) can not be due to a change of size, and this fraction, presumably representative of the highest molecular weight compounds, become less hygroscopic with the reaction time. This behaviour indicates that the decrease in hygroscopicity with time is attributed to both the formation of more refractory material, and a decrease of hygroscopicity of this refractory fraction.

From the HGF of the total "pure SOA" aerosol volume and of the refractory fraction, the HGF of the volatile volumic fraction (VVF, calculated as (1-RVF), Table 3) has been calculated using the ZSR (Zdanovskii-Stokes-Robinson) theory (Eq. 6), according to which the water uptake of a mixture is the sum (by mass) of the water uptake of each individual component.

$$GF = \sqrt[3]{\alpha.HGF_{\alpha}^{3} + \beta.HGF_{\beta}^{3}} \quad (6)$$

Where HGF_{α} and HGF_{β} are the HGF of the component present in the particle with the respective fraction of alpha and beta. This theory has been used by many authors (Marcolli and al., 2004) with good results. In our case, α and β are respectively the 250°C-RVF and 250°C-VVF of the aerosol particles.

One can observe that the 250°C-volatile fraction does not vary much with time (from 1.36 to 1.41, Table 3). Before t=9.5 h, the 250°C-refractory fraction is significantly more hygroscopic than the volatile fraction, but because it represents only 8 to 16% of the total particle volume (Table 2), the effect is not detected on the total particle hygroscopicity. During the gas phase ozonolysis of sesquiterpene-caryophyllene, Asa-Awuku et al. (2009) found on the contrary that the hygroscopic fraction of the SOA is volatile. This is another difference which might be due to aqueous phase SOA formation compared to gas-phase reactions. At reaction times higher than 9.5 h, the 250°C-refractory volume increases (Table 2), and in parallel, its hygroscopicity decreases. As a consequence, the hygroscopicity of the total volume of SOA particles does not evolve linearly with the reaction time.

The goal of next section is to observe the effect of the production of such a moderately hygroscopic SOA in a droplet which would originally contain an hygroscopic salt (sea salt).

3.2 SOA+NaCl experiments

3.2.1 Volatility studies

The volatility scans are all mono-modal, indicating that SOA and the sea salt (NaCl) are internally mixed aerosol. Table 4 shows the refractory fractions of the mixture SOA and NaCl at different temperatures and reaction times. As expected, the mixed particles are much more refractory than the pure SOA particles, due to the presence of sea salt. The refractory fraction does not linearly evolves with the reaction time, because it is the result of the combination between an increase of the SOA mass fraction in the SOA+NaCl mixture (increasing volatility of the total mixture), and a decreasing volatility of this SOA fraction.

From the volatilized volume measured during the pure SOA experiments, and the volatilized volume reported in Table 4, we can calculate the volumic fraction of SOA (χ_{SOA}) mixed with NaCl for each reaction time according to Eq. (7):

$$\chi_{SOA} = \frac{VVF_{(NaCl + SOA)}}{VVF_{(SOA)}} \quad (7)$$

Equation (7) is valid only if the organic solutions (sampled during the aqueous-phase photooxidation of methacrolein) are not influenced by the presence of an inorganic salt such as NaCl. This should be the case since the NaCl salt was added to the aqueous solution after the reaction had taken place. This hypothesis will be confirmed hereafter using the

Table 4. Residual Volumic Fraction (RVF) of "SOA+NaCl" aerosol formed after different reaction times, after heating in VTDMA at 100, 180 and 250°C. The diameter of the incident particles (selected in the first DMA) is 40 or 50 nm. The values of RVF indicated are obtained starting from the average of two measurements. ND stands for Not Detected.

Diameter ($Dp_0 0$)		40 nm			50 nm		
Temperature (°C)		100°C	180°C	250°C	100°C	180°C	250°C
Time reaction	5 h	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	9.5 h	90%	85%	87%	94%	89%	88%
	14 h	92%	87%	87%	94%	91%	89%
	22 h	90%	83%	82%	95%	89%	86%

Table 5. SOA volume fraction for each reaction time and each volatilization temperature, calculated according to Eq. (7). The approximated mass fraction was calculated using a density of 1.4 for SOA.

Diameter ($Dp_0 0$)		40 nm			50 nm			Mean SOA volume Fraction (χ_{SOA})	SOA mass production ($\varepsilon_{SOA} \times 100\,mg L^{-1}$)
Temperature (°C)		100°C	180°C	250°C	100°C	180°C	250°C		
Time reaction	9.5 h	12%	16%	14%	8%	12%	13%	13±3%	19±4
	14 h	53%	30%	23%	67%	21%	21%	36±18%	48±24
	22 h	42%	33%	31%	26%	23%	25%	30±6%	41±9

hygroscopicity measurements. The mass fraction of SOA (ε_{SOA}) can be calculated by:

$$\varepsilon_{SOA} = \chi_{SOA} \frac{\rho_{SOA} * \chi_{SOA} + \rho_{NaCl} * (1 - \chi_{SOA})}{\rho_{SOA}}$$

Where ρ_{SOA} is the density of the SOA and ρ_{NaCl} is the density of NaCl (2.16 g cm^{-3}). A density 1–1.2 g cm^{-3} has often been used for organic particles (Presto et al., 2005; Pathak et al., 2006). Higher values have, however, been recently measured. Varutbangkul et al. (2006) measured a density of 1.3 for monoterpene and oxygenated terpene precursors in seeded experiments and most recently, and a range of 1.4–1.65 has been proposed for SOA formed from ozonolysis of terpenes (Kostenidou et al., 2007). The density of the SOA produced in our experiment is most likely not constant with time, more oxygenated compounds are expected to have higher densities (Katrib et al., 2006). We chose to estimate the mass fraction of SOA produced in our experiment by using an average density of 1.4. The fraction of SOA in the SOA+NaCl mixture should be constant whatever the temperature of volatilization and whatever the particle selected size (40 or 50 nm) for each reaction time, assuming that the volatilized fraction is not dependent on the particle size, as demonstrated in Sect. 3.1.1. Table 5 gives six different evaluations of the SOA mass fraction for each reaction time. The results show that, except for the 14 h reaction time, the variability of the SOA mass fraction calculation is reasonably low within each experiment, which gives some confidence on this calculation.

Because the amount of NaCl dissolved in the liquid sample was 100 mg L^{-1}, we can calculate the mass of SOA produced in the liquid phase (Table 5). The SOA mass production has also been calculated from the SMPS size distribution (El Haddad et al., 2009), and it was found that 14.3±4.9, 23.8±8.1 and 32.7±11.1 mg L^{-1} of SOA were produced, respectively, at t=9.5 h, 14 h and 22 h. These values, obtained with independent calculation methods, are in good agreement with the ones presented here, within the uncertainties.

3.2.2 Hygroscopicity studies

Again, the HTDMA size distributions of the droplet's residual aerosols observed for this set of experiments showed a single mode, confirming that the organic and the inorganic fractions formed an internally mixed aerosol. At reaction time 0 h, the aerosol HGF (2.35±0.02 at 40 nm and RH=90.8%) was equal to that of pure NaCl, within the uncertainties of the measurement: the hygroscopic growth of a pure 40 nm NaCl particle is 2.33 at 90.8% (Hameri et al., 2001).

With the reaction advancement, the HGF decreases significantly, as the less-hygroscopic organic fraction increases (Table 6). Using the SOA mass production (Table 5), we can calculate the expected hygroscopic growth by combining the HGF of "pure SOA" measured in the previous section, and the HGF of pure NaCl measured at the beginning of the experiment (average 2.35) with the ZSR relationship (Eq. 6). We find a very good agreement between the calculated and

measured HGF, except for the reaction time of 14 h (Table 6). These results indicate that the hygroscopicity of the SOA formed by nebulization of solutions after aqueous-phase photooxidation is reproducible when a salt is present in the liquid phase. As a consequence, we can conclude that the salt does not interact with the polar compounds that might be produced as SOA. These results also strengthen our evaluation of the SOA yields.

Table 6. HGF of particles produced from the nebulization of a mixture of 100 ml of NaCl and the OH-oxidation product of methacrolein in the liquid phase, calculated from the ZSR theory and measured at RH=90.8%.

Diameter (Dp_0)	40 nm (38 nm)	HGF of "SOA+NaCl" aerosol	
		Calculated HGF	Measured HGF
Reaction Time	0 h	2.33	2.35±0.02
	5 h	ND	ND
	9.5 h	2.20	2.23±0.03
	14 h	2.04	2.18±0.01
	22 h	2.09	2.10±0.01

4 Summary and conclusions

The physical properties of SOA (hygroscopicity, volatility) produced from the nebulization of solutions after aqueous-phase photooxidation of methacrolein was studied for the first time to our knowledge. Methacrolein was chosen because it is one of the major reaction products of isoprene in the atmosphere, and it has been observed in natural cloud waters (van Pinxteren et al., 2005). The hygroscopic and volatility properties of the obtained SOA were experimentally studied in laboratory, by using the VHTDMA technique. The SOA is 80% 100°C-volatile after 5 h of reaction, but the volatility drastically decreases as the reaction time increases, and after 22 h of reaction, the SOA is only 20% 100°C-volatile. The SOA formed through the nebulization of solutions after aqueous-phase photooxidation of methacrolein is, hence, more volatile than the ones formed through gas-phase photooxidation of terpenes after a few hours of reactions. This difference can be explained by i) the difference of the chemical structure of the precursor VOC and ii) the different formation pathways of the SOA. Ageing has a significant effect on the volatilization properties, in agreement with ageing of some gas-phase terpene photooxidation products (Kalberer et al., 2004). Oligomeres have been observed to be formed during aqueous-phase glycoaldehyde oxidation (Perri et al., 2009). Oligomerization is suspected to form 100°C-refractory compounds which can explain our results. We observed that the oligomerization process is in competition with the formation of other non-oligomerizing compounds, detected as unidentified higher molecular weight multifunctional products by El Haddad et al. (2009). The same volatility properties characterize the SOA formed from the nebulization of the same solutions where NaCl was added, indicating a good reproducibility of our results. The HGF of the SOA produced from the nebulization of solutions after liquid-phase photooxidation of methacrolein is 1.34–1.43, which is slightly higher than the HGF of SOA formed from the gas-phase photooxidation of terpenes. This result can be due to the presence of hygroscopic products such as oxalic acid or dihydroxymethacrylic acid (El Haddad et al., 2009), and it confirms the volatility results. Before Oligomerization took place (at t=5 h), we observed that the hygroscopicity of the 250°C-refractory fraction was higher than the hygroscocpicity of the volatile fraction (1.52 vs. 1.41, respectively). Meyer et al. (2009) and Asa-Awuku et al. (2009) had observed with gas phase SOA formation that more volatile compounds appear to be more hygroscopic. The hygroscopic properties of the whole cloud droplet residuals, however, do not evolve linearly with the reaction time, as it is the result of the combination between an increase of the SOA 250°C-refractory fraction, and a decreasing hygroscopicity of this refractory fraction. The hygroscopic properties of its 250°C-refractory fraction (presumably representative of the highest molecular weigh compounds), evolved from moderately hygroscopic (HGF of 1.52) to less hygroscopic (HGF of 1.36). This result is in agreement with the oligomerization process which is expected to form less hygroscopic compounds. It can also be compared to other SOA ageing experiments. Perri et al. (2009) observe the production of low volatility organic acids and oligmers via aqueous photo-oxidation.

The hygroscopic properties of SOA produced from methacrolein aqueous phase oxidation were additionally confirmed when the nebulization was performed with the same aqueous solutions where NaCl was added. We have shown, for the first time, that this SOA had volatility and hygroscopic properties which were significantly different from SOA formed through gas-phase photooxidation processes.

By using its volatility properties, the mass of SOA could be evaluated relatively to the added NaCl. The results showed that $19\pm6\,\mathrm{ng\,L^{-1}}$ and $41\pm9\,\mathrm{ng\,L^{-1}}$ of SOA were produced after 9.5 h of reaction and after 22 h, respectively. These results are in good agreement with those of El Haddad et al. (2009). Hence, our results have experimentally confirmed that cloud processes of methacrolein, one of the major products of isoprene, can produce significant amounts of SOA. Because more and more SOA is formed as the reaction time increases, the impact of methacrolein photooxidation on the residual particles becomes more and more significant and, hence, can modify the properties of an initially hygroscopic particle. NaCl seeded aerosols experience, at 90% RH, an hygroscocpic growth fator change of 6% after 9.5 h of reaction. We expect that the impact of the formation of a moderately hygroscopic SOA, such as the one which was evident in this experiment (HGF of 1.43), would

be higher in case it is due to a coating over a hydrophobic seed instead of a NaCl seed. But more importantly, the lack of a deliquescence point, which is characteristic of SOA, involves that a coated NaCl particle would take up water at lower RH than an un-coated particle. SOA, produced through in-cloud processes, can play an important role in extending the range of RHs over which particle-bound water influences aerosol properties, such as density, light scattering, or refractive index and heterogeneous chemical reactivity. Additional effects, such as a lower deliquescent RH recently observed by Meyer et al. (2009) might increase the impact of SOA on the inorganic fraction of particles. The combination of the knowledge of SOA aqueous-phase yields and its physical properties should be helpful to better assess the global estimation of SOA atmospheric impacts.

Edited by: V. F. McNeill



The publication of this article is financed by CNRS-INSU.

References

Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Klein, G. C., and Marshall, A. G.: Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry, Atmos. Environ., 42, 1476–1490, 2008.

An, W. J., Pathak, R. K., and Pandis, S. N.: Aerosol volatility measurement using an improved thermodenuder: Application to secondary organic aerosol, Aerosol Sci., 38, 305–314, 2007.

Asa-Awuku, A., Engelhart, G. J., Lee, B. H., Pandis, S. N., and Nenes, A.: Relating CCN activity, volatility, and droplet growth kinetics of β-caryophyllene secondary organic aerosol, Atmos. Chem. Phys., 9, 795–812, 2009, http://www.atmos-chem-phys.net/9/795/2009/.

Ansari, A. S. and Pandis, S. N.: Prediction of multicomponent inorganic atmospheric aerosol behavior, Atmos. Environ., 33(5), 745–757, 1999.

Bilde, M. and Svenningsson., B.: CCN activation of slightly soluble organics: the importance of small amounts of inorganic salt and particle phase, Tellus, 56B, 123–134, 2004.

Blando, J. D. and Turpin, B. J.: Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility, Atmos. Environ., 34, 1623–1632, 2000.

Clegg, S. L. and Seinfeld, J. H.: Thermodynamic models of aqueous solution containing inorganic electrolytes and dicarboxylic acids at 298.15 K. 1. The acids as nondissociating components, J. Phys. Chem. A, 110, 5692–5717, 2006.

Chan, M. N. and Chan, C. K.: Hygroscopicity of a model humic-like substance and its mixture with sodium chloride, Abstracts of the European Aerosol Conference, 2003.

Chen, Z. M., Wang, H. L., Zhu, L. H., Wang, C. X., Jie, C. Y., and Hua, W.: Aqueous-phase ozonolysis of methacrolein and methyl vinyl ketone: a potentially important source of atmospheric aqueous oxidants, Atmos. Chem. Phys., 8, 2255–2265, 2008, http://www.atmos-chem-phys.net/8/2255/2008/.

Colberg, C. A., Luo, B. P., Wernli, H., Koop, T., and Peter, Th.: A novel model to predict the physical state of atmospheric $H_2SO_4/NH_3/H_2O$ aerosol particles, Atmos. Chem. Phys., 3, 909–924, 2003, http://www.atmos-chem-phys.net/3/909/2003/.

Crumeyrolle, S., Gomes, L., Tulet, P., Matsuki, A., Schwarzenboeck, A., and Crahan, K.: Increase of the aerosol hygroscopicity by cloud processing in a mesoscale convective system: a case study from the AMMA campaign, Atmos. Chem. Phys., 8, 6907–6924, 2008, http://www.atmos-chem-phys.net/8/6907/2008/.

Decesari, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S., and Tagliavini, E.: Characterization of water-soluble organic compounds in the atmospheric aerosol: A new approach, J. Geophys. Res., 105, 1481–1489, 2000.

Dick, W. D., Saxena, P., and McMurry, P. H.: Estimation of water uptake by organic compounds in submicron aerosols measured during the Southeastern Aerosol and Visibility Study, J. Geophys. Res.-Atmos., 105(D1), 1471–1479, 2000.

Duplissy, J., Gysel, M., Sjogren, S., Meyer, N., Good, N., Kammermann, L., Michaud, V., Weigel, R., Martins dos Santos, S., Gruening, C., Villani, P., Laj, P., Sellegri, K., Metzger, A., McFiggans, G. B., Wehrle, G., Richter, R., Dommen, J., Ristovski, Z., Baltensperger, U., and Weingartner, E.: Intercomparison study of six HTDMAs: results and general recommendations for HTDMA operation, Atmos. Meas. Tech. Discuss., 1, 127–168, 2008, http://www.atmos-meas-tech-discuss.net/1/127/2008/.

El Haddad, I., Liu, Yao, Nieto-Gligorovski, L., Michaud, V., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Sellegri, K., and Monod, A.: In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 2: Formation of secondary organic aerosol, Atmos. Chem. Phys., 9, 5107–5117, 2009, http://www.atmos-chem-phys.net/9/5107/2009/.

Gelencser, A. and Varga, Z.: Evaluation of the atmospheric significance of multiphase reactions in atmospheric secondary organic aerosol formation, Atmos. Chem. Phys., 5, 2823–2831, 2005, http://www.atmos-chem-phys.net/5/2823/2005/.

Hänel, G.: The properties of atmospheric aerosol as function of the relative humidity at the thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air, Adv. Geophys., 19, 74–183, 1976.

Hewitt, G. W.: The charging of small particles for electrostatic precipitation, AIEE Transactions, 76, 300–306, 1957.

IPCC: Climate change: The scientific basis, Cambridge University Press, New York, 2001.

Jennings, S. G. and O'Dowd, C. D.: Volatility of aerosol at Mace Head, on the west coast of Ireland, J. Geophys. Res., 95(D9), 13937–13948, 1990.

Johnson, G. R., Ristovski, Z. D., D'Anna, B., et al.: Hygroscopic behavior of partially volatilized coastal marine aerosols using the volatilization and humidification tandem differential mobility analyzer technique, J. Geophys. Res., 110(D20), D20203, doi:20210.21029/22004JD005657, 2005.

Kostenidou, E., Pathak, R. K. and Pandis, S. N.: An Algorithm for

the Calculation of Secondary Organic Aerosol Density Combining AMS and SMPS data, Aerosol Sci. Technol., 41(11), 1002–1010, 2007.

Lee, W., Baasandorj, M., Stevens, P. S., and Hites, R. A.: Monitoring OH-Initiated Oxidation Kinetics of Isoprene and Its Products Using Online Mass Spectrometry, Environ. Sci. Technol., 39, 1030–1036, 2005.

Levin, Z., Ganor, E., and Gladstein, V.: The effects of desert particles coated with sulfate on rain formation in the eastern mediterranean, J. Appl. Meteorol., 35, 1511–1523, 1996.

Liu, Yao, El Haddad, I., Scarfogliero, M., Nieto-Gligorovski, L., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Picquet-Varrault, B., and Monod, A.: In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 1: Aqueous phase photooxidation, Atmos. Chem. Phys., 9, 5093–5105, 2009, http://www.atmos-chem-phys.net/9/5093/2009/.

Liu, B. Y. H., Pui, D. Y. H., Whitby, K. T., Kittleson, D. B., Kousaka, V., and McKenzie, R. L.: Aerosol Mobility Chromatograph – New Detector for Sulfuric-Acid Aerosols, Atmos. Environ., 12, 99–104, 1978.

Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A. S. H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R., and Baltensperger, U.: Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols, Science, 303, 1659–1662, 2004.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, Atmos. Chem. Phys., 5, 1053–1123, 2005, http://www.atmos-chem-phys.net/5/1053/2005/.

Köhler, H.: The nucleaus in and the growth of atmospheric droplets, T. Faraday Soc., 32, 1152–1161, 1936.

Köhler, H.: The nucleaus in and the growth of atmospheric droplets, T. Faraday Soc., 32, 1152–1161, 1936.

Kreidenweis, S. M., Koehler, K., DeMott, P. J., Prenni, A. J., Carrico, C., and Ervens, B.: Water activity and activation diameters from hygroscopicity data – Part I: Theory and application to inorganic salts, Atmos. Chem. Phys., 5, 1357–1370, 2005, http://www.atmos-chem-phys.net/5/1357/2005/.

Kroll, J. H. and Seinfeld, J. H.: Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, Atmos. Environ., 42, 3593–3624, 2008.

Marcolli, C., Luo, B. P., Peter, T.: Mixing of the organic aerosol fractions: liquids as the thermodynamically stable phases, J. Phys. Chem. A, 108, 2216–2224, 2004.

Meyer, N. K., Duplissy, J., Gysel, M., Metzger, A., Dommen, J., Weingartner, E., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Fletcher, C., Good, N., McFiggans, G., Jonsson, Å. M., Hallquist, M., Baltensperger, U., and Ristovski, Z. D.: Analysis of the hygroscopic and volatile properties of ammonium sulphate seeded and unseeded SOA particles, Atmos. Chem. Phys., 9, 721–732, 2009, http://www.atmos-chem-phys.net/9/721/2009/.

Monod, A., Chebbi, A., Durand-Jolibois, R., and Carlier, P.: Oxidation of methanol by hydroxyl radicals in aqueous solution under simulated cloud droplet conditions, Atmos. Environ., 34, 5283–5294, 2000.

McFiggans, G., Artaxo, P., Baltensperger, U., Coe, H., Facchini, M. C., Feingold, G., Fuzzi, S., Gysel, M., Laaksonen, A., Lohmann, U., Mentel, T. F., Murphy, D. M., O'Dowd, C. D., Snider, J. R., and Weingartner, E.: The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation, Atmos. Chem. Phys., 6, 2593–2649, 2006, http://www.atmos-chem-phys.net/6/2593/2006/.

Pathak, K. R., Stanier, O. C., Donahue, M. N., and Pandis, N. S.: Ozonolysis of α-pinene at Atmospherically Relevant Concentrations: Temperature Dependence of Aerosol Mass Fractions (Yields), J. Geophys. Res., 112, D03201, doi:10.1029/2006JD007436, 2007.

Paulsen, D., Weingartner E., Alfarra, R., and Baltensperger U.: Volatility measurements of photochemically and nebulizer-generated organic aerosol particles, J. Aerosol Sci., 37(9), 1025–1051, 2006.

Perri, M. J., Seitzinger, S., and Turpin, B. J.: Secondary organic aerosol production from aqueous photooxidation of glycolaldehyde: Laboratory experiments, Atmos. Environ., 43(8), 1487–1497, 2009.

Prenni, A. J., DeMott, P. J., and Kreidenweis, S. M.: Water uptake of internally mixed particles containing ammonium sulfate and dicarboxylic acids, Atmos. Environ., 37, 4243–4251, 2003.

Presto, A. A., Huff Hartz, K. E., and Donahue, N. M.: Secondary Organic Production from Terpene Ozonolysis. 1. Effect of Radiation, Environ. Sci. Technol. 39, 7036–7045, 2005.

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

Rudich, Y., Donahue, N. M., and Mentel, T. F.: Aging of organic aerosol: bridging the gap between laboratory and field studies, Annu. Rev. Phys. Chem., 58, 321–352, 2007.

Shimmo, M., Anttila, P., Hartonen, K., Hÿotyläinen, T., Paatero, J., Kulmala, M., and Riekkola, M.-L.: Identification of organic compounds in atmospheric aerosol particles by online supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometer, J. Chromat., 151–159, 2004.

Sorooshian, A., Lu, M. L., Brechtel, F. J., Jonsson, H., Feingold, G., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: On the source of organic acid aerosol layers above clouds Source, Environ Sci. Technol., 41(13), 4647–4654, 2007.

Swietlicki, E., Hansson, H.-C., Hämeri, K., Svenningsson, B., Massling, A., MCFiggans, G., MCMurry, P. H., Petäjä, T., Tunved, P., Gysel, M., Topping, D., Weingartner, E., Baltensperger, U., Rissler, J., Wiedensholer, A., and Kulmala, M.: Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments – a review, Tellus B, 60, 432–469, doi:10.1111/j.1600-0889.2008.00350.x, 2008.

Van Pinxteren, D., Plewka, A., Hofmann, D., Müller, K., Kramberger, H., Svrcina, B., Bächmann, K., Jaeschke, W., Mertes, S., Collett Jr., J. L., and Herrmann, H.: Schmuecke hill cap cloud and valley stations aerosol characterisation during FEBUKO (II): Organic compounds, Atmos. Environ., 39, 4305–4320, 2005.

Varutbangkul, V., Brechtel, F. J., Bahreini, R., Ng, N. L., Keywood, M. D., Kroll, J. H., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Lee, A., and Goldstein, A. H.: Hygroscopicity of secondary organic aerosols formed by oxidation of cycloalkenes, monoterpenes, sesquiterpenes, and related compounds, Atmos. Chem. Phys., 6, 2367–

2388, 2006,
http://www.atmos-chem-phys.net/6/2367/2006/.

Vesna, O., Sjogren, S., Weingartner, E., Samburova, V., Kalberer, M., Gäggeler, H. W., and Ammann, M.: Changes of fatty acid aerosol hygroscopicity induced by ozonolysis under humid conditions, Atmos. Chem. Phys., 8, 4683–4690, 2008,
http://www.atmos-chem-phys.net/8/4683/2008/.

Villani, P.: Développement, validation et applications d'un système de mesure des propriétés hygroscopiques des particules atmosphériques type VH-TDMA, PhD thesis, 2006.

Villani, P., Picard, D., Michaud V., et al.: Design and Validation of a Volatility Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer (VH-TDMA) to Characterize the Relationships Between the Thermal and Hygroscopic Properties of Atmospheric Aerosol Particles, Aerosol Sci. Tech., 42(9), 729–741, 2008.

Villani, P., Sellegri, K., Monier, M., and Laj, P.: Influence of semi-volatile species on particle hygroscopic growth, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 9, 2021–2047, 2009,
http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/9/2021/2009/.

Warren, B., Malloy, Q. G. J.,Yee, L. D., et al.: Secondary organic aerosol formation from cyclohexene ozonolysis in the presence of water vapor and dissolved salts, Atmos. Environ., 43(10), 1789–1795, 2009.

Wurzler, S., Reisin, T. G., and Levin, Z.: Modification of mineral dust particles by cloud processing and subsequent effects on drop size distributions, J. Geophys. Res., 105(D4), 4501–4512, 2000.