



**HAL**  
open science

# Physico-chimie de la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme: caractérisation et réactivité photochimique

Tiffany Charbouillot

## ► To cite this version:

Tiffany Charbouillot. Physico-chimie de la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme: caractérisation et réactivité photochimique. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2011. Français. NNT: 2011CLF22193 . tel-00697018

**HAL Id: tel-00697018**

**<https://theses.hal.science/tel-00697018>**

Submitted on 14 May 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : D.U. 2193

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL**  
U.F.R. Sciences et Technologies

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**  
N° 699

## **THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**  
Spécialité : Chimie Physique

**Par Tiffany CHARBOUILLOT**

**Diplômée du Master 2 Recherche spécialité Chimie Organique,  
Bioorganique et Environnementale**

---

**Physico-chimie de la phase aqueuse des nuages prélevée  
au sommet du puy de Dôme : caractérisation et  
réactivité photochimique**

---

**Président :**

Pr. Patrick BACHELERY (Professeur, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand)

**Rapporteurs :**

Pr. Maria KANAKIDOU (Professeur, University of Crete, Greece)

Dr. Stéphane LE CALVE (CR, Université de Strasbourg)

**Examineurs :**

Dr. Karine DESBOEUF (Maître de conférences, Université de Paris 7 et 12)

Dr. Marcello BRIGANTE (Maître de conférences, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand)

Dr. Gilles MAILHOT (DR, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand)

**Invité :**

Dr. Laurent DEGUILLAUME (Physicien-adjoint, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand)

## Remerciements

---

Je tiens tout d'abord à remercier Gilles Mailhot pour m'avoir permis de réaliser cette thèse très intéressante sur l'étude des nuages qui a révélé ma volonté de continuer à travailler dans le domaine de la chimie environnementale. Je tiens également à remercier Gilles pour l'ensemble des connaissances scientifiques qu'il m'a apportées mais aussi pour sa bonne humeur.

J'aimerais ensuite adresser mes remerciements à Marcello Brigante, pour m'avoir aussi bien encadrée tout au long de ma thèse, pour sa disponibilité au jour le jour, pour ses idées scientifiques, pour l'ensemble des connaissances qu'il a su m'apporter, pour sa joie de vivre et pour avoir réussi à me supporter tous les jours. Je tiens vraiment à adresser mes plus chaleureux remerciements à Marcello sans qui, j'en suis sûre, cette thèse n'aurait pas été la même...

J'aimerais également remercier Laurent Deguillaume pour m'avoir aussi bien encadrée, pour sa grande disponibilité, pour sa gentillesse, pour l'ensemble de ses connaissances scientifiques et pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble au sommet du puy de Dôme et même à l'autre bout du monde.

J'aimerais maintenant remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de corriger mon travail et pour leurs remarques constructives.

Je tiens également à remercier Guillaume Voyard pour avoir partagé avec moi ses nombreuses connaissances en chimie analytique mais également pour la grande disponibilité dont il a su faire preuve. Je pense notamment aux nombreuses heures passées à réparer divers appareillages analytiques et à remettre en marche cette satanée chromatographie ionique !!

Je voudrais aussi remercier l'ensemble des collègues du LGGE de Grenoble pour m'avoir aussi bien accueillie et notamment Stéphane Houdier pour m'avoir initiée à une nouvelle technique de détection des aldéhydes, pour sa gentillesse et pour sa disponibilité, Michel Legrand pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eu et pour les analyses par chromatographie ionique et enfin Didier Voisin pour sa joie de vivre.

Pour finir, je voudrais adresser mes remerciements à l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer tout au long de ma thèse (je ne citerais personne pour ne pas en oublier) et plus particulièrement les collègues du SEESIB, du LaMP mais également tous les collègues du LPMM.

Enfin, mes dernières pensées vont à l'ensemble des mes proches et de mes amis, et notamment à Mathieu qui m'a soutenue (et supportée !!) pendant ces trois années de thèse.

# Table des matières

---

Introduction .....	1
Etude bibliographique .....	5
1- Le milieu nuageux en tant que réacteur chimique multiphasique.....	5
1-1 Processus physiques au sein des nuages .....	6
1-2 Processus chimiques au sein des nuages.....	8
1-3 Composition chimique des gouttelettes de nuages .....	9
1-3-1 La matière organique .....	10
1-3-2 Les composés inorganiques .....	27
1-3-3 Les métaux de transition.....	29
2- La chimie radicalaire dans le milieu nuageux.....	33
2-1 Les sources et les puits majeurs des radicaux hydroxyles .....	33
2-1-1 L'ozone et l'acide nitreux.....	33
2-1-2 Le peroxyde d'hydrogène .....	34
2-1-3 Les complexes de fer .....	34
2-1-4 Les ions nitrates et nitrites .....	36
2-1-5 Les puits des radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse des nuages .....	36
2-2 Vitesses de formation photochimique et concentrations des radicaux hydroxyles dans différents compartiments de l'environnement.....	37
3- Etudes précédemment réalisées au puy de Dôme .....	38
3-1 La phase particulaire .....	38
3-2 La phase aqueuse .....	39
3-3 Interactions entre les différentes phases du nuage.....	41
Objectifs .....	42
Matériel et méthodes .....	44
1- Prélèvements .....	44
1-1 Site de prélèvement.....	44
1-2 Impacteurs à nuage .....	46
2- Analyses des prélèvements .....	47
2-1 Rétrotrajectoires .....	47
2-2 Paramètres physico-chimiques.....	48
2-3 Chromatographie ionique.....	48
2-4 Dosage du peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	48
2-5 Spéciation du fer .....	50
2-6 Mesure du carbone organique total (TOC) .....	51
2-7 Dosage des ions nitrites .....	51
2-8 Dosage des aldéhydes .....	52
3- Expériences de photodégradation .....	54
3-1 Enceintes d'irradiation .....	54
3-2 Actinométrie .....	55
3-3 Solutions synthétiques de nuage .....	57
3-4 Irradiation de la mésotrione .....	58
3-5 Détection de l'oxygène singulet.....	58
3-6 Expériences d'irradiation de solutions synthétiques de nuage et de la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme .....	59
4- Expériences de biodégradation .....	60
4-1 Culture des bactéries .....	60

4-2 Calibration des souches.....	61
4-3 Expériences de biodégradation .....	62
5- Détection des radicaux hydroxyles .....	62
5-1 Système d'irradiation .....	62
5-2 Technique d'analyse .....	63
5-2-1 La détection de la formation des radicaux hydroxyles .....	63
5-2-2 Le rendement de la réaction.....	63
5-3 Utilisation du nitrobenzène .....	64
Résultats .....	65
1- Caractérisation de la phase aqueuse des nuages .....	65
1-1 Méthode de classification des masses d'air .....	67
1-2 Répartition des masses d'air .....	69
1-3 Etudes des paramètres physico-chimiques en fonction de l'origine des masses d'air... 70	
1-4 Etude de la composition chimique de la phase aqueuse des nuages en fonction de l'origine des masses d'air .....	72
1-4-1 Les composés inorganiques .....	73
1-4-2 Les acides carboxyliques .....	75
1-4-3 Les aldéhydes .....	78
1-4-4 La spéciation du fer et le peroxyde d'hydrogène.....	79
2- Réactivité de la phase aqueuse des nuages .....	82
2-1 Détection des radicaux hydroxyles en phase aqueuse .....	82
2-1-1 Les techniques de détection des radicaux hydroxyles .....	83
2-1-2 Etude de la réactivité de l'acide téréphtalique .....	84
2-1-3 Quantification de la photoformation des radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme .....	96
2-2 Etude de la photoréactivité de composés organiques.....	100
2-2-1 Photodégradation de la mésotrione.....	100
2-2-2 Photochimie du 1-nitronaphtalène.....	111
2-3 Irradiation de la phase aqueuse des nuages et comparaison avec les simulations proposées par le modèle M2C2 .....	119
2-3-1 Présentation générale du modèle M2C2 .....	119
2-3-2 Comparaison des simulations obtenues par le modèle M2C2 avec les expériences de photodégradation réalisées en laboratoire .....	121
2-3-3 Perspectives .....	130
2-4 Contribution de la microbiologie pour la dégradation des acides carboxyliques présents dans la phase aqueuse des nuages .....	132
2-4-1 Biodégradation dans les solutions synthétiques de nuage .....	133
2-4-2 Photodégradation dans les solutions synthétiques de nuage.....	133
2-4-3 Contribution de la biodégradation des acides carboxyliques par rapport à leur photodégradation .....	134
2-4-4 Signification atmosphérique .....	134
Conclusions et perspectives .....	136
Références .....	139
Annexes .....	158

## Liste des figures

---

<u>Figure 1</u> : Procédés microphysiques majeurs se produisant au sein des nuages .....	8
<u>Figure 2</u> : Contribution des différents acides carboxyliques dans la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme .....	16
<u>Figure 3</u> : Réactions d'oxydation se produisant entre les aldéhydes et les acides carboxyliques en milieu multiphasique à partir de précurseurs d'origine biogénique (isoprène) et anthropique (toluène et éthylène) .....	20
<u>Figure 4</u> : Structure hypothétique des HULIS .....	25
<u>Figure 5</u> : Distribution des espèces de Fe <sup>(III)</sup> en fonction du pH et de la concentration en Fe <sup>(III)</sup> pour une force ionique égale à 1 .....	31
<u>Figure 6</u> : Distribution des complexes de Fe <sup>(II)</sup> en fonction du pH à 25°C .....	35
<u>Figure 7</u> : Station du puy de Dôme .....	44
<u>Figure 8</u> : Dispositif d'installation des impacteurs à nuage sur le toit du chalet d'observation (à gauche) et schéma de coupe des impacteurs à nuages (à droite) .....	47
<u>Figure 9</u> : Rétrotrajectoire sur 72 heures d'un événement nuageux obtenu avec le modèle HYSPLIT .....	47
<u>Figure 10</u> : Réaction entre H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et la DPD en présence de peroxydase .....	48
<u>Figure 11</u> : Réaction entre H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et 4-OHPA en présence de peroxydase .....	49
<u>Figure 12</u> : Structure chimique de la ferrocine .....	50
<u>Figure 13</u> : Réaction entre la DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) et les ions nitrites .....	52
<u>Figure 14</u> : Structure chimique de la DNSAOA .....	53
<u>Figure 15</u> : Réaction entre le glyoxal, le méthylglyoxal, l'hydroxylacétaldéhyde et le formaldéhyde avec la DNSAOA .....	54
<u>Figure 16</u> : Schéma des enceintes d'irradiation n°1 et n°2 .....	55
<u>Figure 17</u> : Photolyse du PNA en présence de pyridine .....	55
<u>Figure 18</u> : Spectres d'émission (en photon.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ) des différents systèmes d'irradiation et du soleil .....	57
<u>Figure 19</u> : Coefficient d'absorption molaire de la mésotriane .....	58
<u>Figure 20</u> : Corrélation entre l'absorption du milieu de culture et le nombre de cellules par mL pour la souche <i>anthrobacter rhombi</i> (3b7) .....	61
<u>Figure 21</u> : Réaction entre l'acide téréphtalique et les radicaux hydroxyles produisant de l'acide hydroxytéréphtalique .....	63
<u>Figure 22</u> : Répartition des masses d'air en fonction des différents secteurs géographiques et de leurs influences .....	69
<u>Figure 23</u> : Distribution du pH, du contenu total en ions (TIC), de la conductivité (C), du potentiel d'oxydoréduction (E <sub>h</sub> ), du carbone organique total (TOC) et du contenu en eau liquide (LWC) pour les différents types de masse d'air échantillonnée au puy de Dôme .....	71
<u>Figure 24</u> : Corrélation entre la conductivité et le TIC pour 44 prélèvements .....	72
<u>Figure 25</u> : Distribution des espèces inorganiques en fonction du type de masses d'air .....	73
<u>Figure 26</u> : Distribution des acides carboxyliques majoritairement présents dans la phase aqueuse des nuages en fonction du type de masses d'air .....	76
<u>Figure 27</u> : Distribution des aldéhydes majoritairement présents dans la phase aqueuse des nuages en fonction du type de masses d'air .....	78
<u>Figure 28</u> : Corrélations existantes entre le formaldéhyde, l'hydroxyacétaldéhyde, le glyoxal et le méthylglyoxal dans la phase aqueuse des nuages pour 25 prélèvements .....	79
<u>Figure 29</u> : Distribution des concentrations en Fe <sup>(II)</sup> et Fe <sup>(III)</sup> en fonction du type de masse d'air .....	80

<u>Figure 30</u> : Distribution de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en fonction du type de masses d'air .....	81
<u>Figure 31</u> : Influence du pH sur la fluorescence de TAOH.....	85
<u>Figure 32</u> : Variation du rendement de formation de TAOH en fonction du pH. ....	86
<u>Figure 33</u> : Variation du rendement de formation de TAOH en fonction de la température. ..	87
<u>Figure 34</u> : Vitesses de dégradation de TA et vitesses de formation de TAOH en fonction de la température.....	88
<u>Figure 35</u> : Evolution de la vitesse de formation de TAOH en fonction de la concentration en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	88
<u>Figure 36</u> : Evolution de la vitesse de formation de TAOH en fonction de la concentration en nitrates .....	89
<u>Figure 37</u> : Vitesse de formation de TAOH en fonction de la concentration en isopropanol ..	94
<u>Figure 39</u> : Vitesse de formation de TAOH lors d'irradiation de solutions synthétiques de nuage anthropique, de 1 mM de TA et de différentes concentrations en isopropanol .....	95
<u>Figure 40</u> : Vitesse de formation de TAOH en fonction de la concentration en isopropanol en présence de 50 μM de TA, 20 μM de mésotrione, 200 μM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et différentes concentrations en isopropanol.....	103
<u>Figure 41</u> : Dégradation d'une solution de mésotrione à 20 μM dans l'eau sous irradiation polychromatique.....	104
<u>Figure 42</u> : Dégradation d'une solution de mésotrione à 20 μM en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations en nitrates.....	104
<u>Figure 43</u> : Dégradation d'une solution de mésotrione à 20 μM en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	105
<u>Figure 44</u> : Corrélation entre les vitesses de formation des radicaux hydroxyles et les vitesses de dégradation de la mésotrione en présence de nitrates et/ou de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	106
<u>Figure 45</u> : Dégradation d'une solution de mésotrione à 20 μM en présence de différentes concentrations de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dans des solutions synthétiques de nuage océanique et anthropique.....	108
<u>Figure 46</u> : Compositions chimiques et rétrotrajectoires des deux phases aqueuses de nuages utilisées pour les irradiations de 20 μM de mésotrione.....	109
<u>Figure 47</u> : Spectres d'absorption des espèces transitoires produites par photolyse laser pulsé d'une solution de 1NN à 1,1 × 10 <sup>-4</sup> M en présence et en absence d'oxygène.....	112
<u>Figure 48</u> : Vitesses de décroissance de <sup>3</sup> 1NN et de 1NN <sup>•-</sup> en fonction de la concentration en oxygène .....	113
<u>Figure 49</u> : Vitesse de décroissance de l'état triplet <sup>3</sup> 1NN en fonction du pH en présence et en absence d'ions Cl <sup>-</sup> .....	113
<u>Figure 50</u> : Evolution des concentrations en 2- et 4-nitrophénol (2NP et 4NP) en fonction du temps d'irradiation. ....	115
<u>Figure 51</u> : Dégradation de l'alcool furfurylique et formation d'oxygène singulet en présence de 1NN sous irradiation polychromatique .....	116
<u>Figure 52</u> : Evolution de la concentration en radicaux hydroxyles lors de l'irradiation de 1NN et de TA en présence et en absence d'oxygène .....	117
<u>Figure 53</u> : Schéma réactionnel montrant la formation d'espèces réactives après l'absorption de la lumière par 1NN .....	118
<u>Figure 54</u> : Processus physiques et chimiques pris en compte par le modèle M2C2.....	119
<u>Figure 55</u> : Flux actinique de l'enceinte d'irradiation n°2 et celui simulé par le modèle M2C2 en photon.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .....	122
<u>Figure 56</u> : Voies réactionnelles impliquant les espèces H <sub>x</sub> O <sub>y</sub> , Fe <sup>(II)</sup> et Fe <sup>(III)</sup> .....	123
<u>Figure 57</u> : Evolution temporelle du rapport C/C <sub>0</sub> pour H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et Fe <sup>(II)</sup> observée sous irradiation en laboratoire et simulée par le modèle M2C2 et évolution temporelle des concentrations en Fe <sup>(III)</sup> et HO <sup>•</sup> simulées par le modèle .....	124

<u>Figure 58</u> : Voies réactionnelles impliquant les espèces du type $H_xO_y$ , les espèces de fer et l'oxalate .....	125
<u>Figure 59</u> : Distribution des complexes fer/oxalate en fonction du pH pour une concentration en $Fe^{(III)}$ de 6 $\mu M$ et des concentrations en oxalate de 3 $\mu M$ et 30 $\mu M$ .....	126
<u>Figure 60</u> : Distribution des complexes fer/oxalate en fonction du pH pour une concentration en $Fe^{(III)}$ et en oxalate de 10 $\mu M$ .....	127
<u>Figure 61</u> : Coefficient d'absorption molaire du complexe $Fe(C_2O_4)^+$ .....	127
<u>Figure 62</u> : Evolution temporelle du rapport $C/C_0$ pour $H_2O_2$ , $Fe^{(II)}$ et l'oxalate observée sous irradiation en laboratoire et simulée par le modèle M2C2 et évolution temporelle des concentrations en $Fe^{(III)}$ et en $HO^\bullet$ .....	129
<u>Figure 63</u> : Contribution relative de la biodégradation et de la photodégradation des acides carboxyliques étudiés dans les milieux synthétiques océanique et anthropique .....	134
<u>Figure 64</u> : Contribution relative de la biodégradation et de la photodégradation théorique des acides étudiés pour des concentrations en radicaux hydroxyles de $10^{-12}$ et $10^{-14}$ M.....	135



## Liste des tableaux

---

<u>Tableau 1</u> : Concentrations des acides carboxyliques majeurs de la phase aqueuse des nuages mesurées lors de différentes campagnes de mesures .....	12
<u>Tableau 2</u> : Constantes de Henry des acides carboxyliques majeurs de la phase aqueuse des nuages.....	13
<u>Tableau 3</u> : Constantes de réactivité des acides carboxyliques majoritairement présents dans la phase aqueuse des nuages avec différents radicaux .....	15
<u>Tableau 4</u> : Concentrations des aldéhydes majeurs de la phase aqueuse des nuages mesurées lors de différentes campagnes de mesures .....	17
<u>Tableau 5</u> : Constantes de Henry pour les aldéhydes les plus abondants de la phase aqueuse des nuages .....	18
<u>Tableau 6</u> : Constantes de photolyse et temps de demi-vie des aldéhydes en phase gazeuse..	19
<u>Tableau 7</u> : Constantes de réactivité des aldéhydes majoritairement présents dans la phase aqueuse des nuages avec les radicaux hydroxyles .....	19
<u>Tableau 8</u> : Concentrations des pesticides dans différents milieux environnementaux .....	22
<u>Tableau 9</u> : Concentrations en fer et cuivre dissous dans les gouttelettes de nuages ou totales mesurées lors de différentes campagnes de mesures .....	30
<u>Tableau 10</u> : Vitesses de formation des HO <sup>•</sup> ainsi que leurs concentrations mesurées dans différents compartiments de l'environnement.....	38
<u>Tableau 11</u> : Mesures chimiques, biologiques, physiques et météorologiques réalisées dans le cadre du Service d'Observation BEAM.....	46
<u>Tableau 12</u> : Composition chimique (en µM) et pH des solutions synthétiques de nuage océanique, anthropique et organique.....	57
<u>Tableau 13</u> : Description de l'ensemble des manipulations réalisées .....	60
<u>Tableau 14</u> : Tableau récapitulatif des mesures effectuées pour l'ensemble des prélèvements réalisés depuis 2001 .....	66
<u>Tableau 15</u> : Valeurs minimale, maximale et moyenne de toutes les mesures de la phase aqueuse des nuages réalisées depuis 2001 .....	67
<u>Tableau 16</u> : Classification des masses d'air proposée par Marinoni <i>et al.</i> (2004).....	68
<u>Tableau 17</u> : Critères de sélection utilisés pour la classification des masses d'air anthropiques, continentales et océaniques .....	69
<u>Tableau 18</u> : Valeurs minimum, maximum, moyenne et médiane pour le pH, la conductivité, le TIC, la TOC, le potentiel d'oxydoréduction et le LWC de la phase aqueuse des nuages au puy de Dôme .....	70
<u>Tableau 19</u> : Concentrations des ions nitrites mesurées pour 25 prélèvements de la phase aqueuse des nuages.....	75
<u>Tableau 20</u> : Rendements quantiques de formation des radicaux hydroxyles obtenus à partir de la photolyse des nitrates pour cette étude et dans la littérature .....	90
<u>Tableau 21</u> : Composition chimique (en µM), pH, et TOC (en mg.L <sup>-1</sup> ) pour les 15 phases aqueuses de nuage étudiées .....	96
<u>Tableau 22</u> : Vitesses de formation des radicaux hydroxyles quantifiée par irradiation à 313 nm de la phase aqueuse des nuages en présence de 1 mM de TA .....	97
<u>Tableau 23</u> : Vitesse de dégradation de la mésotrione dans les nuages synthétiques océanique et anthropique en absence et en présence de 20 µM ou de 200 µM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	107
<u>Tableau 24</u> : Vitesses de formation des radicaux hydroxyles et vitesses de dégradation de la mésotrione lors de l'irradiation des deux phases aqueuses de nuages en présence de 20 µM de mésotrione dans l'enceinte n°1. ....	110

- Liste des tableaux -

<u>Tableau 25</u> : Rendements quantiques de photolyse du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ calculés pour différentes longueurs d'ondes (280, 296, 313 et 365 nm).....	128
<u>Tableau 26</u> : Concentrations moyennes, minimales et maximales des espèces majoritaires de la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme pour chaque type de masses d'air .....	136

## Introduction

---

L'atmosphère terrestre, bien qu'essentiellement constituée de gaz, n'en comporte pas moins des particules liquides et solides en suspension qui affectent le bilan radiatif et la composition chimique. Jusqu'à présent, la plupart des études se sont concentrées sur l'effet de ces particules d'origine naturelle ou anthropique sur le bilan radiatif de la planète et sur le climat en général. Cependant, peu d'études se sont intéressées à l'influence de la matière condensée sur la composition chimique de l'atmosphère.

Dans ce cadre, les gouttelettes de nuage représentent l'un des milieux les plus concentrés et les plus réactifs. Elles sont composées d'une multitude d'espèces organiques et inorganiques provenant soit du transfert de gaz solubles depuis la phase gazeuse interstitielle, soit de la dissolution des particules d'aérosols. L'ensemble des processus chimiques, photochimiques, microphysiques et biologiques intervenant à l'intérieur des gouttelettes influence le transport, la distribution ainsi que la transformation des espèces chimiques présentes dans l'atmosphère.

Les nuages, par l'intermédiaire des particules d'aérosols qui les composent, sont capables de diffuser les radiations solaires de courtes longueurs d'onde mais aussi d'absorber ou diffuser les rayonnements infrarouges émis par la surface terrestre, l'ensemble de ces phénomènes ayant un impact sur le système climatique. Dans ce contexte, la chimie multiphasique joue sur le cycle de vie des nuages en modifiant les propriétés physico-chimiques des particules d'aérosols à l'origine de la formation des gouttelettes de nuage. En effet, les multiples processus chimiques nuageux dans et entre les différentes phases du nuage peuvent modifier les propriétés hygroscopiques des particules d'aérosols et ainsi influencer leur capacité à agir en tant que noyaux de condensation, nécessaires à la formation des gouttelettes de nuage. Ainsi, la chimie multiphasique modifie les propriétés physico-chimiques des aérosols et par conséquent altère les propriétés microphysiques et optiques des nuages.

Le second effet de la chimie multiphasique au sein des nuages concerne son impact sur les cycles chimiques de nombreux constituants atmosphériques. Plus précisément, la question est de déterminer l'importance relative de différents processus tels que la solubilité et la réactivité des différentes espèces chimiques en présence, la faculté d'un gaz à s'adsorber à la surface de particules solides, l'importance des réactions d'oxydation et d'hydrolyse ou encore l'influence des transformations photochimiques. En effet, l'ensemble de ces processus peut

conduire à la formation de nouvelles espèces qui ne seraient pas apparues en ciel clair. Le rôle des nuages sur la transformation d'espèces inorganiques soufrés et azotés a été largement étudié afin de mieux comprendre les phénomènes causant les pluies acides par exemple. Ce n'est que récemment que des études se sont intéressées au devenir des composés organiques dans les nuages, et notamment à la formation et à la transformation des acides carboxyliques. En effet, les émissions en composés organiques ont fortement augmenté ces dernières années en raison des modifications de nos modes de vie par l'utilisation de carburants, de solvants organiques ou encore de pesticides. Certains acides carboxyliques sont directement émis dans l'atmosphère à partir de sources biogéniques et anthropiques, comme les acides acétique et formique par exemple. Une fois dans l'atmosphère, ces acides peuvent subir de nombreuses transformations chimiques d'oxydation qui conduiront soit à leur minéralisation totale ou partielle, soit à la formation d'autres composés de poids moléculaires plus élevés. Ces réactions d'oxydation sont le plus généralement initiées par des espèces chimiques radicalaires tels le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ) ou par d'autres oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou encore l'ozone ( $\text{O}_3$ ). De plus, l'atmosphère permet le transport de différents types de polluants et notamment de composés phytosanitaires (pesticides). Ceci a été démontré pour la première fois dans les années 1960, période à laquelle les pesticides de la famille des organochlorés étaient largement utilisés. En effet, ces composés ont été retrouvés non seulement dans l'atmosphère mais aussi en Antarctique, prouvant ainsi leur transport dans l'atmosphère. Le transport de pesticides dans l'atmosphère a depuis été largement confirmé par de nombreuses études et leur présence dans les différents compartiments de l'environnement a été démontrée (dans l'air, dans les sols, dans l'eau de pluie, dans les eaux de surface, dans la neige, dans les brouillards et dans la phase aqueuse des nuages).

Afin d'appréhender les nombreux processus physico-chimiques ayant lieu au sein des nuages, différentes approches sont nécessaires. Les expérimentations en laboratoire permettent de comprendre les échanges entre les différentes phases ainsi que les nombreuses transformations chimiques. Cependant, les études en laboratoire ne représentent pas toujours la réalité atmosphérique (étude en réacteur fermé, pas d'échanges entre les phases, ...). Des mesures *in situ* sont donc primordiales afin d'étudier simultanément les paramètres chimiques et microphysiques du nuage ou pour prélever séparément les différentes phases du nuage dans le but de comprendre la répartition des espèces chimiques au sein des nuages. En parallèle à ces approches expérimentales, des modèles théoriques de chimie multiphasique sont développés afin d'étudier l'ensemble des processus physico-chimiques et pour rendre compte

des multiples interactions existantes entre les transformations chimiques, les paramètres microphysiques du nuage ainsi que le rayonnement solaire. Cette approche théorique est primordiale pour établir le lien indispensable entre les mesures *in situ* et les expérimentations en laboratoire.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte et a pour but l'étude de la caractérisation et de la réactivité photochimique de la phase aqueuse des nuages. Mes travaux de thèse se sont inscrits dans le cadre d'un Service d'Observation intitulé BEAM pour « Biophysico-chimie de l'Eau Atmosphérique et Modification anthropique » (SO-BEAM). Son objectif est de quantifier l'impact des modifications environnementales d'origine anthropique sur :

- le transfert et la transformation d'espèces chimiques dans l'eau atmosphérique et ses conséquences sur le climat ;
- la composition chimique de la troposphère ;
- la structure et le fonctionnement des communautés microbiennes ainsi que leur impact sur le climat.

Plus spécifiquement, ces activités pilotées par l'Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand ont pour originalité de fédérer des laboratoires mixtes CNRS/Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand) impliqués dans l'étude de la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme pour aborder de façon pluridisciplinaire les problèmes posés par les interactions entre les phases aqueuses atmosphériques et l'environnement (Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP), le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM) et le Laboratoire de Synthèse Et Etude de Systèmes à Intérêt Biologique (SEESIB)).

Mes activités de thèse se sont articulées autour de (1) l'étude de l'évolution des propriétés chimiques de nuages réels par des mesures *in situ* ; (2) l'analyse de la dégradation de composés organiques d'origine anthropique en laboratoire ; (3) de la compréhension de la réactivité de ce milieu par une approche de modélisation, en collaboration avec le LaMP.

Cette thèse se développe en trois grandes parties. Tout d'abord, une étude bibliographique décrit les mécanismes de formation des nuages, la composition chimique des gouttelettes de nuage, la présence d'espèces oxydantes ainsi que les études précédemment réalisées au puy de Dôme.

Dans une seconde partie, la méthode de prélèvement de la phase aqueuse des nuages ainsi que l'ensemble des techniques analytiques sont détaillés.

En troisième et dernière partie, les résultats obtenus lors de ce travail de thèse sont présentés sous deux sections. Une première section concerne la caractérisation de la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme. La matière organique (regroupant différents acides carboxyliques et quelques aldéhydes (quantifiés en collaboration avec le laboratoire LGGE de l'université Joseph Fourier de Grenoble)), la matière inorganique, le peroxyde d'hydrogène, le fer ainsi que différents paramètres physico-chimiques ont été analysés et corrélés à l'origine géographique des masses d'air échantillonnées. Des analyses statistiques ont permis de confirmer les tendances obtenues.

Une seconde section concerne différents aspects de la réactivité de la phase aqueuse des nuages. Très peu d'études ayant mesurées les vitesses de formation des radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse, nous nous sommes intéressés à la quantification des radicaux hydroxyles, avec la mise au point d'une technique d'analyse permettant de mesurer leurs vitesses de formation et ainsi de caractériser la capacité oxydante des nuages. Puis la réactivité photochimique de différentes espèces organiques (un pesticide et un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP)) a été étudiée dans la phase aqueuse des nuages. Ensuite, en collaboration avec le laboratoire SEESIB de l'université Blaise Pascal, la contribution des transformations microbiologiques par rapport aux transformations photochimiques pour la dégradation totale des acides carboxyliques majoritairement présents dans les gouttelettes de nuage a été estimée. Enfin, en collaboration avec le LaMP, les cinétiques de photodégradation des différents composés présents dans les nuages ont été étudiées et confrontées aux tendances obtenues par modélisation avec le modèle M2C2 (Model of Multiphase Cloud Chemistry) en vue de valider voire d'améliorer les simulations proposées par ce modèle.

# Etude bibliographique

---

## **1- Le milieu nuageux en tant que réacteur chimique multiphasique**

L'atmosphère est un milieu complexe dans lequel coexistent plusieurs phases (solide, liquide, gazeuse) et à l'intérieur duquel il existe une forte réactivité chimique. Tous les composés présents dans l'atmosphère sont émis sous forme particulaire ou gazeuse à partir de diverses sources d'origine naturelle ou anthropique. Par exemple, l'acide formique, l'un des acides carboxyliques les plus abondants de l'atmosphère, peut être émis à partir de la végétation et de l'érosion des sols mais également par les fumées d'échappement des voitures, les industries et les feux de biomasse (Kawamura *et al.* (1995) ; Kawamura *et al.* (2002) ; Gaeggeler *et al.* (2008) ; Kundu *et al.* (2010)). Les composés présents sous forme particulaire ou gazeuse peuvent être transférés dans les phases aqueuses atmosphériques en fonction de leur solubilité par transfert de masse depuis la phase gazeuse ou par solubilisation depuis la phase particulaire. La forte réactivité entre ces différentes phases gère le transport, la distribution et la transformation de l'ensemble des espèces chimiques et elle peut être modifiée par des processus microphysiques, chimiques, photochimiques et biologiques. C'est dans ce cadre que se définit la **chimie atmosphérique multiphasique**.

Les nuages, étant composés de ces différentes phases (gouttelettes de nuage, phase gazeuse interstitielle et particules solides), représentent donc un milieu privilégié pour l'étude de la chimie multiphasique. L'étude des transformations chimiques se produisant au sein des nuages peut conduire à une meilleure compréhension de la chimie multiphasique du nuageux et par conséquent à mieux évaluer son rôle sur la pollution atmosphérique et sur les propriétés microphysiques et donc optiques des nuages.

Afin de poser la problématique du sujet et de montrer la complexité de l'étude d'un tel milieu, l'ensemble des processus physiques et chimiques intervenant lors de la formation des nuages sont décrits ci-dessous. La caractérisation de la composition chimique des gouttelettes de nuage est également abordée, montrant ainsi la multitude de composés chimiques présents dans ce milieu. Leurs principales sources dans l'atmosphère ainsi que leurs puits dans les gouttelettes de nuage sont détaillés. Nous aborderons également la présence dans la phase aqueuse des nuages de composés tels que les pesticides et les composés à haut poids moléculaire ainsi que leur impact sur les propriétés microphysiques et chimiques des gouttelettes de nuage. Pour finir, la formation d'aérosols organiques secondaires au sein des

nuages sera brièvement décrite afin de montrer toute la complexité de la réactivité chimique et photochimique au sein des nuages.

### 1-1 Processus physiques au sein des nuages

A l'échelle macroscopique, plusieurs processus physiques permettent la formation d'un nuage et notamment :

- La convection : par action de la chaleur, l'air des basses couches se dilate, devient plus léger et s'élève dans l'atmosphère en se refroidissant jusqu'au niveau de condensation, altitude à laquelle se forme la base du nuage par condensation de la vapeur d'eau sur des noyaux de condensation, puis jusqu'au niveau d'équilibre thermique, altitude du sommet du nuage.
- Le soulèvement orographique : l'air s'élève dans l'atmosphère non plus sous l'effet de la chaleur mais par la rencontre d'un relief (comme une chaîne de montagne par exemple).
- La rencontre de deux masses d'air : la rencontre entre deux masses d'air de température et d'humidité différentes entraîne la formation d'un nuage au voisinage de la surface de contact de ces deux masses d'air.

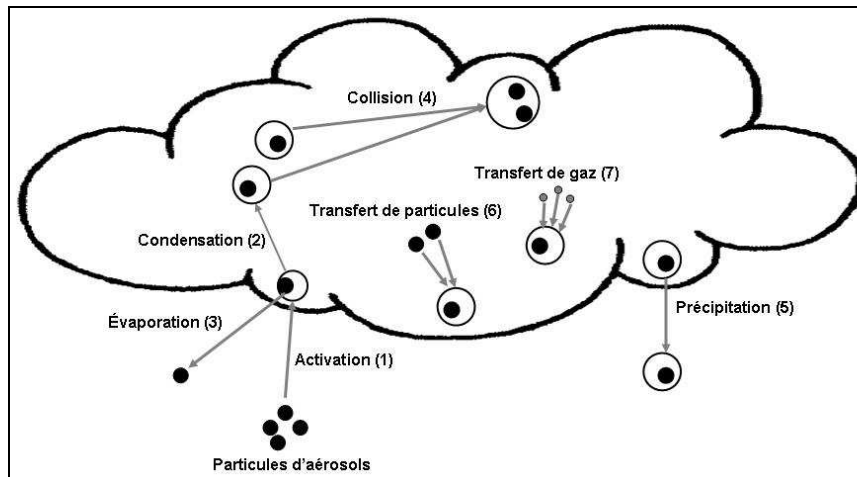
A l'échelle microscopique, un nuage est constitué d'un ensemble de gouttelettes d'eau formées par condensation sur des particules solides préexistantes (particules d'aérosol) appelées aussi noyaux de condensation (de l'anglais Cloud Condensation Nuclei (CCN)) (Pruppacher *et al.* (1998)).

Les aérosols sont définis comme étant des particules solides ou liquides en suspension dans une masse d'air (à l'exception des gouttelettes de nuage qui sont appelées hydrométéores). Les particules d'aérosols jouent un rôle important sur le système climatique et ont un impact sanitaire majeur sur la population. Ces particules diffusent et absorbent les rayonnements solaire et terrestre, modifiant à la fois le bilan radiatif terrestre et les processus de formation des nuages. Parmi les particules d'aérosols, on distingue les aérosols primaires et secondaires. Les aérosols primaires sont des particules émises directement dans l'atmosphère à partir de l'érosion des sols, des sels de mer, des cendres volcaniques, de la combustion ou des fumées d'échappement de voitures par exemple (Hallett *et al.* (1989) ; Weingartner *et al.* (1997) ; Després *et al.* (2007) ; Andreae *et al.* (2008) ; Monks *et al.* (2009)). Les aérosols secondaires, quant à eux, sont formés directement dans l'atmosphère et notamment après réactivité chimique. De manière générale, les aérosols sont de taille et de nature très variées et



peuvent aussi bien être composés d'espèces organiques, inorganiques ou de métaux lourds (Chester *et al.* (2000) ; Allen *et al.* (2001) ; Sellegri *et al.* (2003c) ; Decesari *et al.* (2005) ; Sun *et al.* (2006)). Récemment, il a été également démontré l'existence de bioaérosols capables de se comporter comme des noyaux de condensation (Sun *et al.* (2006) ; Deguillaume *et al.* (2008) ; Delort *et al.* (2010)). Ces particules peuvent être des microorganismes viables (c'est-à-dire métaboliquement actifs), des cellules mortes ou des fragments de cellules (Möhler *et al.* (2007)).

Une fois émises dans l'atmosphère, ces particules peuvent s'activer en gouttelettes de nuage (processus (1) de la figure 1). Une bonne connaissance des propriétés physiques et chimiques des aérosols est nécessaire car ces deux variables agissent en premier lieu sur leur activation en gouttelettes de nuages (Kohler (1936)). Ainsi, la présence de composés solubles (tels que des sels inorganiques ou organiques par exemple) permet d'abaisser la pression de vapeur saturante et par conséquent de diminuer la sursaturation nécessaire à la formation des gouttelettes de nuage (Saxena *et al.* (1995)). Ensuite, les processus thermodynamiques de condensation/évaporation entrent en jeu, modifiant ainsi la taille des gouttelettes de nuage (processus (2) et (3) de la figure 1). Si l'humidité relative continue d'augmenter, la condensation de l'eau à la surface de la particule d'aérosol augmente le volume de la particule alors que si l'humidité relative diminue, l'eau s'évapore. Des phénomènes microphysiques de collision/coalescence (processus (4) de la figure 1) peuvent également avoir lieu jusqu'à ce que les gouttelettes deviennent suffisamment grosses pour tomber sous forme de pluie ou de glace, en fonction de la température interne du nuage (processus (5) de la figure 1). Pendant leur durée de vie, les gouttelettes de nuage peuvent capter ou désorber des espèces chimiques par des échanges avec les phases particulaire et gazeuse (processus (6) et (7) de la figure 1), puis les transporter sur de longues distances et les transformer via différents processus avant de les déposer à la surface de la Terre par des phénomènes de précipitations (Fowler *et al.* (2009)). L'ensemble de ces processus (de l'activation en gouttelettes jusqu'à la dissipation du nuage par évaporation ou précipitation) gère la durée de vie du nuage.



**Figure 1 :** Procédés microphysiques majeurs se produisant au sein des nuages

## 1-2 Processus chimiques au sein des nuages

Nous venons de voir qu'il existe une multitude de processus physiques qui contrôlent la formation des nuages. Additionnellement, divers processus chimiques (comme l'oxydation, l'oligomérisation, ...) et photochimiques (comme la photolyse ou les réactions radicalaires) interviennent au cours de la formation des nuages mais également tout au long de leur durée de vie, gérant ainsi la composition chimique des différentes phases des nuages et la transformation des espèces chimiques en présence (Fowler *et al.* (2009)).

Les constituants chimiques des gouttelettes de nuage peuvent provenir de la dissolution d'espèces contenues dans les particules d'aérosols. Pour certaines espèces (comme le fer par exemple), la dissolution de particules d'aérosols représente leur unique source dans la phase aqueuse des nuages (Deguillaume *et al.* (2005b)). La composition chimique des gouttelettes de nuage est également gérée par le transfert de gaz solubles. La quantité maximale de gaz capté par la phase aqueuse dépend des valeurs de constantes de Henry de chaque espèce. Parallèlement, les transformations chimiques ayant lieu au sein des gouttelettes de nuage peuvent former de nouvelles espèces qui vont modifier les propriétés physico-chimiques des particules d'aérosols lors de l'évaporation des gouttelettes et conduire à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) (Fowler *et al.* (2009) ; Hallquist *et al.* (2009)).

La composition chimique des gouttelettes de nuages est donc de nature très variée et sa réactivité dépend de nombreux paramètres comme le pH de la gouttelette, la température ou encore le rayonnement solaire. Plusieurs campagnes de mesures réalisées sur différents sites se sont penchées sur la caractérisation de la composition chimique des gouttelettes de nuage. Le rôle des nuages sur la transformation d'espèces inorganiques soufrées et azotées a été

largement étudié (Penkett *et al.* (1979) ; Hegg *et al.* (1981) ; Richards *et al.* (1983) ; Kawa *et al.* (1992)), alors que ce n'est que récemment que des équipes de chercheurs se sont intéressées au devenir des composés organiques présents dans les gouttelettes de nuages en fonction des conditions environnementales, et plus particulièrement à la formation et à la transformation des acides carboxyliques (Hegg *et al.* (2002) ; Löflund *et al.* (2002) ; Decesari *et al.* (2005) ; Van Pinxteren *et al.* (2007)). Cependant, la compréhension de l'ensemble des interactions complexes entre les processus physiques et chimiques nécessite le développement de modèles numériques à partir des mesures de terrain et des données de laboratoire. Ainsi, des modèles numériques de chimie multiphasique ont été développés au cours de ces dernières années (Herrmann *et al.* (2000) ; Ervens *et al.* (2003b) ; Ervens *et al.* (2004) ; Herrmann *et al.* (2005) ; Leriche *et al.* (2007) ; Deguillaume *et al.* (2010)). Ces modèles permettent d'interpréter les mesures de terrain et d'expliquer les interactions chimiques et physiques ayant lieu entre les composés présents dans les différentes phases.

L'étude de la composition chimique des gouttelettes de nuage est donc primordiale afin de comprendre sa variabilité en fonction des conditions environnementales. La réactivité des composés chimiques est ensuite étudiée en laboratoire. Les mesures *in situ* et en laboratoire serviront alors de support pour le développement de modèles permettant la prédiction du devenir des espèces chimiques dans ce milieu complexe.

### **1-3 Composition chimique des gouttelettes de nuages**

Comme souligné précédemment, la composition chimique des gouttelettes de nuages est la résultante de différents processus physiques et chimiques étroitement liés. Par exemple, à travers les processus microphysiques des nuages, la composition chimique peut être modifiée par des phénomènes de dilution/concentration. Le transfert des espèces volatiles dans la phase aqueuse des nuages dépend de la taille des hydrométéores et de la solubilité de ces espèces chimiques (qui dépend fortement de leur nature chimique). Une fois en solution aqueuse, ces espèces vont réagir les unes avec les autres suivant une réactivité complexe (notamment par des réactions d'oxydation). Enfin, il a été démontré récemment que des processus microbiologiques ont également lieu au sein des gouttelettes de nuage et que les microorganismes de la phase aqueuse des nuages sont capables de dégrader certains composés chimiques (Vaitilingom *et al.* (2009)).

La phase aqueuse des nuages est constituée d'une multitude d'espèces organiques, inorganiques et de métaux dont les sources peuvent varier en fonction de l'origine de la masse d'air nuageuse et donc de son histoire. La composition chimique des gouttelettes de nuage

relevée lors de différentes campagnes de mesures est présentée dans les paragraphes suivants. Les structures chimiques des acides carboxyliques et des aldéhydes décrits ci-après sont rappelées dans l'annexe 1.

Afin de comprendre l'origine des différentes espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse des nuages, leurs sources dans les différentes phases de l'atmosphère ainsi que leurs puits majoritaires au sein des gouttelettes de nuage sont présentés. Enfin, pour montrer toute la complexité de la composition chimique des nuages et notamment de la matière organique, la présence de composés tels que des pesticides ou des composés de masse moléculaire plus élevée sera discutée et le rôle du nuage dans la formation d'aérosols organiques secondaires sera abordé.

### ***1-3-1 La matière organique***

Il a été estimé que plus de  $10^4$  composés organiques différents existeraient dans la phase gazeuse de l'atmosphère (Goldstein *et al.* (2007)). L'oxydation des composés organiques primaires (c'est-à-dire issus d'émissions d'origine naturelle ou anthropique) produit des espèces secondaires plus solubles qui peuvent ensuite être transférées dans la phase aqueuse en fonction de leur constante de Henry. La matière organique présente dans la phase aqueuse des nuages est constituée d'alcools (Blando *et al.* (2000) ; Ervens *et al.* (2003a)), d'acides carboxyliques (Vong *et al.* (1997) ; Watanabe *et al.* (2001) ; Hegg *et al.* (2002) ; Löflund *et al.* (2002) ; Decesari *et al.* (2005) ; Van Pinxteren *et al.* (2007)), de peroxydes (Sauer *et al.* (1996) ; Blando *et al.* (2000) ; Watanabe *et al.* (2001)), d'aldéhydes (Munger *et al.* (1995) ; Blando *et al.* (2000) ; Straub *et al.* (2007) ; Li *et al.* (2008) ; Houdier *et al.* (2011)), de cétones (Blando *et al.* (2000) ; Li *et al.* (2008) ; Houdier *et al.* (2011)), de composés aromatiques (Lüttke *et al.* (1997)) et d'autres composés de masses molaires plus importantes comme les HULIS (HUMic-Like Substances) (Decesari *et al.* (2002) ; Feng *et al.* (2004)) ou les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) (Li *et al.* (2010)). Les composés organiques sont interconnectés les uns aux autres en raison de la réactivité qui a lieu au sein des gouttelettes de nuage. Dans les paragraphes suivants, nous allons focaliser notre discussion sur les composés organiques majeurs présents dans des concentrations significatives, à savoir les acides carboxyliques et les aldéhydes. Afin de montrer toute la complexité de la phase aqueuse des nuages, une dernière partie concerne la présence de pesticides, d'HULIS et de HAP ainsi que la formation des aérosols organiques secondaires au sein des nuages.

### 1-3-1-1 Les acides carboxyliques

Les acides carboxyliques sont les composés organiques majeurs de la phase aqueuse des nuages. Ce sont les premiers composés organiques à avoir été mesurés dans la phase aqueuse des nuages du fait de leur forte abondance dans les différents compartiments de l'environnement mais également afin de comprendre leur rôle potentiel dans l'acidité de certaines masses d'air.

Les acides carboxyliques présents dans les différentes phases de l'atmosphère ont plusieurs sources, comme les émissions anthropiques et biogéniques, les transformations chimiques à partir d'autres composés organiques présents en phases gazeuse et aqueuse ou encore les transferts entre les différentes phases du nuage (Khare *et al.* (1999)). Ils ont été identifiés dans les brouillards (Facchini *et al.* (1992) ; Herckes *et al.* (2006)), dans l'eau de pluie (Kumar *et al.* (1993) ; Brooks Avery *et al.* (2006)), dans la neige (Legrand *et al.* (1995) ; Kippenberger *et al.* (2008)) et dans le nuage (phase gazeuse (Khwaja (1995) ; Sellegri *et al.* (2003b)), phase particulaire (Khwaja (1995) ; Sellegri *et al.* (2003b) ; Gilardoni *et al.* (2007)) et phase aqueuse (Weathers *et al.* (1988) ; Marinoni *et al.* (2004))). Dans la phase aqueuse des nuages, les acides carboxyliques majoritairement présents sont les acides acétique, formique, succinique, malonique et oxalique et ils représentent en moyenne 10 % du carbone organique (Khwaja (1995) ; Collett Jr *et al.* (1998) ; Löflund *et al.* (2002)). Leurs concentrations dans la phase aqueuse des nuages varient généralement de quelques dizaines de nM jusqu'à quelques centaines de  $\mu\text{M}$  pour les plus concentrés (tableau 1) (Munger *et al.* (1989) ; Brantner *et al.* (1994) ; Leaitch *et al.* (1996) ; Watanabe *et al.* (2001)).

Composés	Concentration ( $\mu\text{M}$ )	Références
Acétate	4,0 - 37,8	Löflund <i>et al.</i> (2002)
	< 0,7 - 14,4	Weathers <i>et al.</i> (1988)
	5,1 - 14,7	Khwaja <i>et al.</i> (1995)
	28,3 - 79,0	Decesari <i>et al.</i> (2005)
	30,0 - 84,0	Watanabe <i>et al.</i> (2001)
	< 0,9 - 4,3	Leaitch <i>et al.</i> (1996)
	2,9	Vong <i>et al.</i> (1997)
	13,1 - 71,4	Brantner <i>et al.</i> (1994)
	3,0 - 173,0	Munger <i>et al.</i> (1989)
Formiate	1,3 - 34,3	Löflund <i>et al.</i> (2002)
	2,1 - 35,5	Weathers <i>et al.</i> (1988)
	13,9 - 39,9	Khwaja <i>et al.</i> (1995)
	36,0 - 51,2	Decesari <i>et al.</i> (2005)
	43,0 - 167,0	Watanabe <i>et al.</i> (2001)
	< 3,0 - 8,4	Leaitch <i>et al.</i> (1996)
	6,4	Vong <i>et al.</i> (1997)
	1,0 - 11,4	Brantner <i>et al.</i> (1994)
	12,0 - 103,0	Munger <i>et al.</i> (1989)
Succinate	0,85 - 2,55	Löflund <i>et al.</i> (2002)
Malonate	0,70 - 2,85	Löflund <i>et al.</i> (2002)
	1,95 - 7,3	Khwaja <i>et al.</i> (1995)
Oxalate	0,65 - 12,65	Löflund <i>et al.</i> (2002)
	1,95 - 9,65	Khwaja <i>et al.</i> (1995)
	0,02 - 1,90	Leaitch <i>et al.</i> (1996)
	0,05 - 15,20	Decesari <i>et al.</i> (2005)

**Tableau 1 : Concentrations des acides carboxyliques majeurs de la phase aqueuse des nuages mesurées lors de différentes campagnes de mesures**

### Les sources d'acides carboxyliques

Les acides carboxyliques, comme la majorité des acides monocarboxyliques, peuvent être directement émis dans la phase gazeuse de l'atmosphère à partir de sources anthropiques et biogéniques avant d'être dissous dans les gouttelettes de nuage. Pour les acides dicarboxyliques, et notamment pour les acides succinique et malonique, leur présence en phase aqueuse est exclusivement due à leur dissolution depuis la phase particulaire. A ce jour, aucune réaction de production des acides succinique et malonique en phase aqueuse ou gazeuse n'est connue ((Deguillaume *et al.* (2009))).

Les acides carboxyliques peuvent également être produits dans la phase gazeuse par oxydation de leurs précurseurs puis être dissous dans les gouttelettes de nuage. Des oxydations directes de leurs précurseurs en phase aqueuse permettent également la production d'acides carboxyliques dans ce milieu. Une fois dans la phase gazeuse, ils peuvent être transférés en phase aqueuse grâce à leur constante de Henry élevée (cf tableau 2) (Saxena *et al.* (1996) ; Staudinger *et al.* (1996)).

Composés	$K_H$ (M.atm <sup>-1</sup> ) à 25 °C	Références
Acide acétique	$5,5 \times 10^3$	Staudinger et Roberts (1996)
Acide formique	$5,4 \times 10^3$	Staudinger et Roberts (1996)
Acide succinique	$3,0 \times 10^8$	Saxena et Hildemann (1996)
Acide malonique	$4,0 \times 10^8$	Saxena et Hildemann (1996)
Acide oxalique	$5,0 \times 10^8$	Saxena et Hildemann (1996)

**Tableau 2 : Constantes de Henry des acides carboxyliques majeurs de la phase aqueuse des nuages**

Les sources anthropiques des acides carboxyliques dans les phases gazeuse et particulaire de l'atmosphère sont nombreuses et variées. Cependant, comme la plupart de ces sources n'ont qu'une influence locale, seules les sources ayant une contribution importante seront présentées dans ce paragraphe :

- les feux de biomasse : il a été démontré que les feux de biomasse génèrent de fortes concentrations d'acides carboxyliques (Gaeggeler *et al.* (2008) ; Wang *et al.* (2009) ; Kundu *et al.* (2010)) et qu'il s'agit de la source la plus importante d'acides acétique et formique dans l'atmosphère (Talbot *et al.* (1988)), avec une contribution de 4 à 10 fois plus élevée pour l'acide acétique (Khare *et al.* (1999)).
- la combustion incomplète du fuel et de ses additifs : il a été mis en évidence que la distribution des acides carboxyliques dans les fumées d'échappement des voitures est similaire à celle observée dans des échantillons d'air prélevés en ville (Kawamura *et al.* (2002)), montrant la forte contribution de cette source dans les zones urbanisées. D'autres études ont également montré qu'il s'agit d'une source importante d'acides acétique et formique (Khare *et al.* (1999) ; Grosjean (2002)).

Les émissions anthropiques d'acides carboxyliques représentent donc la source majeure de ces composés dans les zones urbanisées, avec des émissions plus importantes en acide acétique qu'en acide formique. Cependant, les sources biogéniques ne sont pas négligeables. Les acides acétique et formique ont été détectés dans l'air au-dessus de zones très boisées (Enders *et al.* (1992)). Dans les précipitations, les concentrations en acides acétique et formique les plus élevées ont été relevées pendant le printemps et l'été (correspondant aux saisons de croissance de la végétation) (Keene *et al.* (1983)). Ainsi, les sources biogéniques contribuent à l'émission des acides carboxyliques notamment dans les zones tropicales. Dans les zones urbanisées, leur contribution est moins importante que pour les sources anthropiques, particulièrement en dehors des saisons de croissance de la végétation. De la

même façon que les sources anthropiques, les sources biogéniques émettent plus d'acide acétique que d'acide formique (Chebbi *et al.* (1996)).

Il existe également une source indirecte d'acides carboxyliques correspondant à leur formation par voie photochimique :

- En phase gazeuse : les hydrocarbures ainsi que leurs produits de dégradation représentent les principaux précurseurs d'acides carboxyliques. L'oxydation d'alcènes par l'ozone est l'une des sources majeures d'acides carboxyliques (Chebbi *et al.* (1996) ; Khare *et al.* (1999) ; Atkinson *et al.* (2006)). Les alcènes (l'isoprène étant un des alcènes majoritairement émis) proviennent aussi bien de sources biogéniques que de sources anthropiques.
- En phase aqueuse : en 1983, il a été démontré que l'acide formique peut être produit lors de la réaction entre le formaldéhyde et les radicaux hydroxyles (Chameides *et al.* (1983)). Cependant, il semble que l'oxydation du méthanol par les radicaux hydroxyles soit la principale source d'acide formique (Deguillaume *et al.* (2009)). L'acide acétique et l'acide oxalique sont produits par oxydation de divers alcools comme l'éthanol, l'éthylène glycol ou encore l'isopropanol. Il a également été démontré que des composés tels que le glyoxal ou le méthylglyoxal, mesurés dans les nuages (Igawa *et al.* (1989) ; Munger *et al.* (1995)) et dans les brouillards (Gunz *et al.* (1990)), sont des précurseurs d'acides acétique, formique et oxalique (Carlton *et al.* (2007)).

### **Les puits d'acides carboxyliques**

Les puits des acides carboxyliques présents dans la phase aqueuse des nuages restent encore mal caractérisés puisque différents paramètres tels que les équilibres de solubilité avec la phase gazeuse interstitielle (régit par la loi de Henry) (Sorooshian *et al.* (2006)), mais aussi le pH, la température ou encore la conductivité du milieu peuvent influencer leur transformation (Khan *et al.* (1995)). Les acides carboxyliques majoritairement présents dans les phases aqueuses atmosphériques peuvent réagir avec de nombreux radicaux tels que  $\text{NO}_3^\bullet$ ,  $\text{SO}_4^\bullet$  ou  $\text{Cl}_2^\bullet$ . Mais le radical qui est à l'origine d'une grande partie des transformations des acides carboxyliques est le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ), dont les constantes de réactivité avec les acides carboxyliques majoritairement présents dans les gouttelettes de nuage sont plus élevées et comprises entre  $1,4 \times 10^6$  et  $3,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (pour l'acide oxalique et l'acide formique respectivement) (Buxton *et al.* (1988)) (cf tableau 3). Ainsi, ces réactions représentent l'un



des puits les plus importants d'acides carboxyliques dans l'atmosphère (Tilgner *et al.* (2010)). Les dépôts humides (par l'intermédiaire de la pluie ou des brouillards) représentent également un puits important pour les acides carboxyliques de la phase aqueuse des nuages (Khare *et al.* (1997) ; Herckes *et al.* (2006)).

		k (M <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )			
		HO <sup>•</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>•</sup>	Cl <sub>2</sub> <sup>•-</sup>
Acide acétique (pKa = 4,76)	Acide	1,6 x 10 <sup>7a</sup>	8,8 x 10 <sup>4a</sup>	4,6 x 10 <sup>4a</sup>	< 1,0 x 10 <sup>4a</sup>
	Mono-anion	8,5 x 10 <sup>7a</sup>			
Acide formique (pKa = 3,75)	Acide	1,3 x 10 <sup>8a</sup>	1,6 x 10 <sup>6a</sup>	2,1 x 10 <sup>5a</sup>	6,7 x 10 <sup>3a</sup>
	Mono-anion	3,2 x 10 <sup>9a</sup>	1,7 x 10 <sup>8a</sup>		1,9 x 10 <sup>6a</sup>
Acide succinique (pKa <sub>1</sub> = 4,16 et pKa <sub>2</sub> = 5,61)	Acide	1,1 x 10 <sup>8c</sup>		5,0 x 10 <sup>3b</sup>	8,0 x 10 <sup>2a</sup>
	Mono-anion	5,0 x 10 <sup>8c</sup>		1,1 x 10 <sup>7b</sup>	
	Di-anion	1,1 x 10 <sup>8d</sup>	7,1 x 10 <sup>6a</sup>	1,8 x 10 <sup>7b</sup>	
Acide malonique (pKa <sub>1</sub> = 2,83 et pKa <sub>2</sub> = 5,69)	Acide	2,0 x 10 <sup>7a</sup>	2,7 x 10 <sup>6b</sup>	5,1 x 10 <sup>4b</sup>	
	Mono-anion	3,6 x 10 <sup>8c</sup>	1,5 x 10 <sup>6b</sup>	5,6 x 10 <sup>6b</sup>	
	Di-anion	8,0 x 10 <sup>7c</sup>	5,1 x 10 <sup>6b</sup>	2,3 x 10 <sup>7b</sup>	
Acide oxalique (pKa <sub>1</sub> = 1,2 et pKa <sub>2</sub> = 4,3)	Acide	1,4 x 10 <sup>6a</sup>	1,1 x 10 <sup>6b</sup>	2,4 x 10 <sup>4b</sup>	
	Mono-anion	1,9 x 10 <sup>8c</sup>	1,7 x 10 <sup>6b</sup>	4,4 x 10 <sup>7b</sup>	
	Di-anion	1,6 x 10 <sup>8c</sup>	1,3 x 10 <sup>6b</sup>	2,2 x 10 <sup>8b</sup>	

**Tableau 3 : Constantes de réactivité des acides carboxyliques majoritairement présents dans la phase aqueuse des nuages avec différents radicaux (<sup>a</sup> : Buxton *et al.* (1988), <sup>b</sup> : Herrmann *et al.* (2010), <sup>c</sup> : Herrmann (2003), <sup>d</sup> : Ervens *et al.* (2003))**

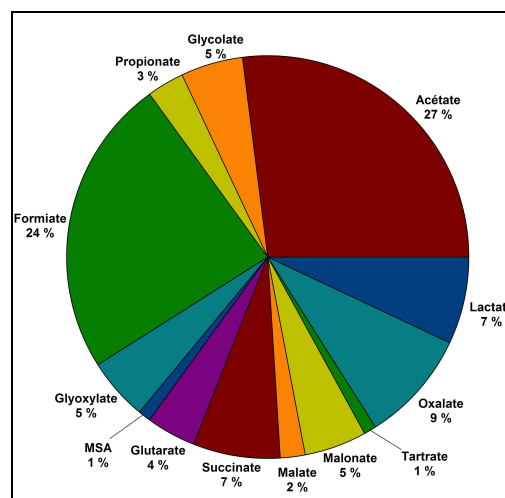
### Leurs répartitions entre les différentes phases de l'atmosphère

Les acides monocarboxyliques sont essentiellement présents en phase gazeuse alors que la majorité des acides dicarboxyliques ont été identifiés dans la phase particulaire. En effet, à cause de leur faible pression de vapeur, les acides dicarboxyliques ont tendance à s'adsorber à la surface des particules d'aérosols. Les acides carboxyliques semblent donc se répartir entre les différentes phases de l'atmosphère de la façon suivante :

- En phase gazeuse : des acides monocarboxyliques et quelques acides dicarboxyliques ont été identifiés en phase gazeuse. Les acides carboxyliques majoritaires sont les acides acétique et formique et en plus faible quantité l'acide oxalique (Khwaja (1995) ; Souza *et al.* (1999)). La réactivité des acides carboxyliques en phase gazeuse est faible et leur solubilisation en phase aqueuse constitue leur principal puits (Chebbi *et al.* (1996) ; Kawamura *et al.* (1996)).

- En phase particulaire : les acides carboxyliques identifiés sont essentiellement des acides dicarboxyliques. L'acide oxalique est majoritaire mais les acides succinique, malonique, maléique, adipique, glutarique et phthalique ont également été identifiés dans cette phase (Khwaja (1995) ; Chebbi *et al.* (1996) ; Souza *et al.* (1999) ; Sellegri *et al.* (2003b) ; Sun *et al.* (2006) ; Legrand *et al.* (2007)). Il est important de noter que la présence d'acides dicarboxyliques à la surface des particules d'aérosols facilite leur activation en noyau de condensation et donc la formation de gouttelettes (Prenni *et al.* (2001)).
- En phase aqueuse : les acides acétique et formique sont majoritaires, notamment dans les zones exemptes de toute pollution où ce sont souvent les seuls acides détectés (Khwaja (1995) ; Chebbi *et al.* (1996) ; Khare *et al.* (1999) ; Löflund *et al.* (2002) ; Marinoni *et al.* (2004)). On retrouve également en plus faibles proportions les acides glycolique, propionique, lactique, glyoxylique, oxalique, succinique, malique, tartrique, malonique et glutarique (Khwaja (1995) ; Kawamura *et al.* (1996) ; Marinoni *et al.* (2004)).

Même si une multitude d'acides ont été mesurés dans les gouttelettes de nuage, les acides majoritaires sont les acides acétique et formique pour les acides monocarboxyliques et l'acide oxalique pour les acides dicarboxyliques. D'après des études réalisées précédemment au sommet du puy de Dôme, les proportions de chaque acide dans la phase aqueuse des nuages sont : 24 % d'acide formique, 27 % d'acide acétique et 9 % d'acide oxalique. Les 40 % restants sont répartis entre les différents acides évoqués précédemment (cf figure 2) (Marinoni *et al.* (2004)).



**Figure 2 :** Contribution des différents acides carboxyliques dans la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme (d'après Marinoni *et al.* (2004))

### 1-3-1-2 Les aldéhydes

Les aldéhydes majoritairement présents dans l'atmosphère, en plus du formaldéhyde, sont l'acétaldéhyde, l'hydroxyacétaldéhyde, le glyoxal et le méthylglyoxal (Igawa *et al.* (1989) ; Altshuller (1993) ; Munger *et al.* (1995) ; Possanzini *et al.* (2002) ; Zhang *et al.* (2002)). Ces composés ont été mesurés dans les différents compartiments de l'atmosphère. Par exemple, le formaldéhyde, qui est le plus abondant, a été mesuré dans l'eau de pluie (Economou *et al.* (2002)), dans la neige (Perrier *et al.* (2002)), dans les brouillards (Collett Jr *et al.* (2002)), dans les phases gazeuse (Grosjean (1982) ; De Serves (1994) ; Munger *et al.* (1995) ; Possanzini *et al.* (1996)) et particulaire (Grosjean (1982) ; Grutter *et al.* (2005)) ainsi que dans la phase aqueuse des nuages (Igawa *et al.* (1989) ; Collett Jr *et al.* (1990) ; Munger *et al.* (1995) ; Richards (1995) ; Parazols *et al.* (2006)). Dans les gouttelettes de nuage, les concentrations maximales en aldéhydes peuvent atteindre quelques dizaines de  $\mu\text{M}$  (tableau 4) (Igawa *et al.* (1989) ; Munger *et al.* (1995) ; Richards (1995)).

Composés	Concentration ( $\mu\text{M}$ )	Références
Formaldéhyde	8,0 - 14,0	Collett <i>et al.</i> (1990)
	< 0,1 - 33,0	Munger <i>et al.</i> (1995)
	0,1 - 14,3	Parazols <i>et al.</i> (2006)
	3,0 - 38,0	Munger <i>et al.</i> (1989)
	13,6 - 61,5	Igawa <i>et al.</i> (1989)
	6,0 - 73,0	Richards (1995)
Acétaldéhyde	1,2 - 5,1	Igawa <i>et al.</i> (1989)
	0,7 - 55,0	Richards (1995)
Glyoxal	< 0,15 - 27,0	Munger <i>et al.</i> (1995)
	1,2 - 31,0	Igawa <i>et al.</i> (1989)
Méthylglyoxal	< 0,3 - 7,0	Munger <i>et al.</i> (1995)
	3,7 - 26,9	Igawa <i>et al.</i> (1989)

**Tableau 4 : Concentrations des aldéhydes majeurs de la phase aqueuse des nuages mesurées lors de différentes campagnes de mesures**

Depuis quelques années, les aldéhydes présents dans la phase aqueuse des nuages ont attiré l'attention des scientifiques pour leur rôle dans la formation des aérosols organiques secondaires (AOS) à travers la formation d'oligomères (cf paragraphe 1-3-1-4 de la partie bibliographique). De plus, les aldéhydes absorbent la lumière et peuvent ainsi générer des radicaux qui vont réagir avec la matière organique présente dans les gouttelettes de nuage (Grosjean (1982) ; Finlayson-Pitts *et al.* (1999) ; Moortgat (2001) ; Smith *et al.* (2002)). Ces deux procédés, relativement peu connus, peuvent jouer un rôle important sur la composition chimique des gouttelettes de nuage.

### Les sources d'aldéhydes

Les aldéhydes présents en phase gazeuse, et notamment le formaldéhyde qui est le plus abondant, ont des sources primaires telles que les fumées d'échappement de voitures, la combustion du fuel et les activités industrielles (Carlier *et al.* (1986) ; Altshuller (1993) ; Hoekman (2002) ; Possanzini *et al.* (2002)). Des transformations chimiques et photochimiques de composés organiques peuvent également être à l'origine de la formation d'aldéhydes en phase gazeuse. En effet, ces composés peuvent être directement produits dans cette phase lors de l'oxydation de composés organiques volatils par les radicaux hydroxyles ou l'ozone (Altshuller (1993) ; Atkinson *et al.* (2003)). Par exemple, la source la plus importante de formaldéhyde dans la phase gazeuse est l'oxydation du méthane et des hydrocarbures non-méthaniques (comme l'isoprène qui est d'origine biogénique) (Martin *et al.* (1991) ; Altshuller (1993)). Le glyoxal et le méthylglyoxal peuvent provenir de l'oxydation d'hydrocarbures anthropiques tels que le toluène, l'acétylène ou l'isoprène (Dumdei *et al.* (1988) ; Baltaretu *et al.* (2008)). Les voies photochimiques semblent être plus importantes que les sources primaires dans le processus de formation des aldéhydes en phase gazeuse et notamment pour le formaldéhyde, dont la principale source semble être l'oxydation photochimique (Altshuller (1993)). Une fois en phase gazeuse, les aldéhydes, de part leurs constantes de Henry (tableau 5) (Betterton *et al.* (1988)), peuvent se dissoudre très efficacement dans les phases aqueuses de l'atmosphère.

Composés	$K_H$ (M.atm <sup>-1</sup> ) à 25 °C
Formaldéhyde	$2,97 \times 10^3$
Acétaldéhyde	$1,14 \times 10^1$
Hydroxyacétaldéhyde	$4,14 \times 10^4$
Glyoxal	$> 3 \times 10^5$
Méthylglyoxal	$3,71 \times 10^3$

**Tableau 5 : Constantes de Henry pour les aldéhydes les plus abondants de la phase aqueuse des nuages (d'après Betterton et Hoffmann (1988))**

### Les puits d'aldéhydes

En phase gazeuse, la photolyse des aldéhydes est importante, leurs temps de demi-vie variant entre 1,9 heures pour le glyoxal jusqu'à trois jours pour l'acétaldéhyde (tableau 6) (Plum *et al.* (1983) ; Kraus *et al.* (1998) ; Moortgat (2001)). De plus, en phase gazeuse comme en phase aqueuse, leur forte réactivité avec les radicaux hydroxyles constitue leur principal puits (tableau 7).

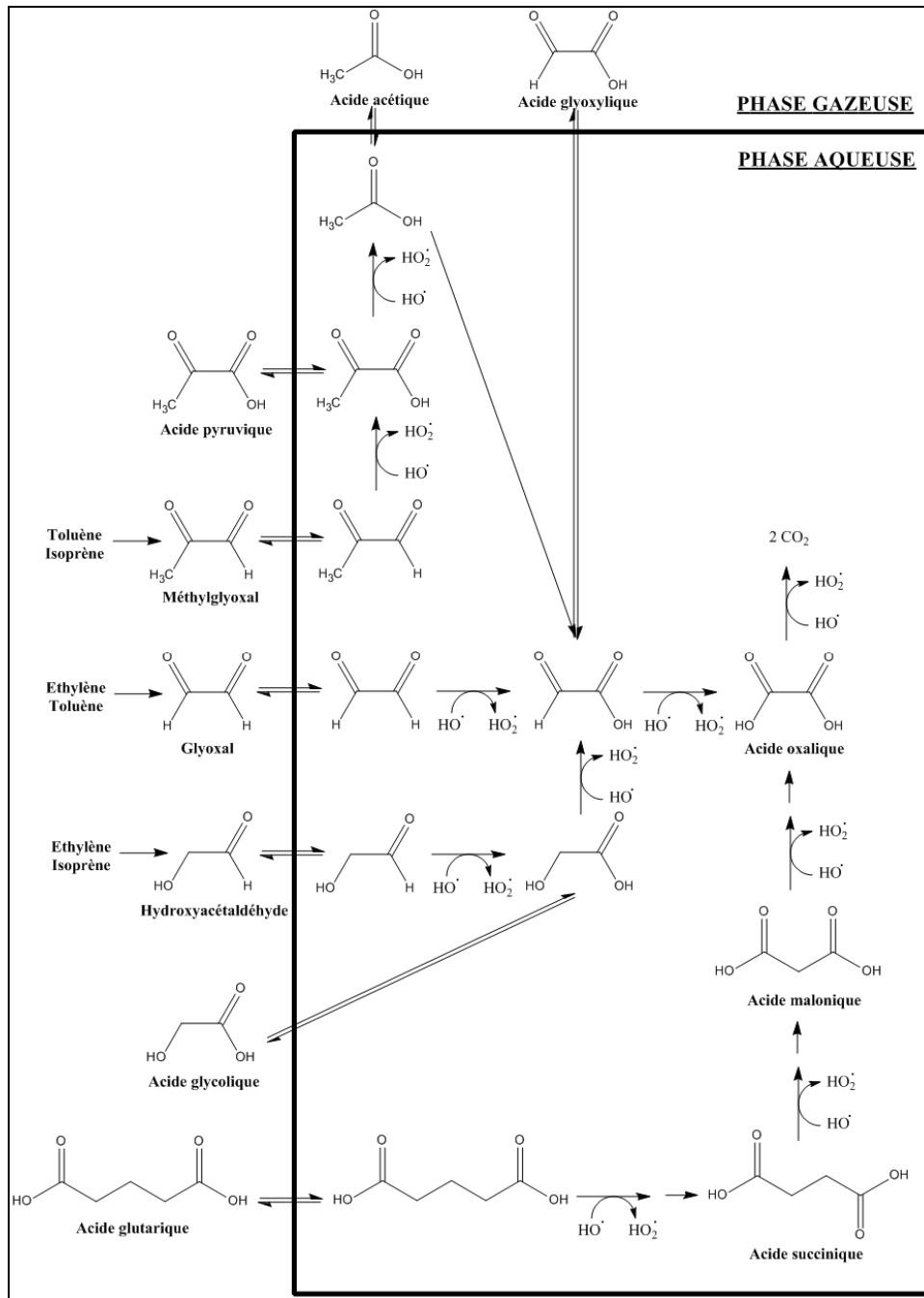
Composés	$k_{\text{photolyse}} \text{ (s}^{-1}\text{) à 25}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{demi-vie}} \text{ à 25}^{\circ}\text{C}$	Références
Formaldéhyde	$1,9 - 3,4 \times 10^{-5}$	5,7 - 10,1 heures	Kraus et Hofzumahaus (1998)
Acétaldéhyde	$2,9 \times 10^{-6}$	3 jours	Moortgat (2001)
Hydroxyacétaldéhyde	$1,4 \times 10^{-5}$	14 heures	Moortgat (2001)
Glyoxal	$1,0 \times 10^{-4}$	1,9 heures	Moortgat (2001)
Méthylglyoxal	$2,7 \times 10^{-5}$	7,1 heures	Plum <i>et al.</i> (1983)

**Tableau 6 : Constantes de photolyse et temps de demi-vie du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, de l'hydroxyacétaldéhyde, du glyoxal et du méthylglyoxal en phase gazeuse**

Composés	Phase aqueuse	Références	Phase gazeuse	Références
	$k_{\text{HO}^{\bullet}} \text{ (M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{) à 25}^{\circ}\text{C}$		$k_{\text{HO}^{\bullet}} \text{ (M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{) à 25}^{\circ}\text{C}$	
Formaldéhyde	$1,0 \times 10^9$	Buxton <i>et al.</i> (1988)	$5,1 \times 10^9$	Atkinson <i>et al.</i> (2006)
Acétaldéhyde	$3,6 \times 10^9$	Herrmann (2003)	$9,0 \times 10^9$	Atkinson <i>et al.</i> (2006)
Hydroxyacétaldéhyde			$6,6 \times 10^9$	Atkinson <i>et al.</i> (2006)
Glyoxal	$6,6 \times 10^7$	Buxton <i>et al.</i> (1988)	$6,6 \times 10^9$	Atkinson <i>et al.</i> (2006)
Méthylglyoxal	$1,1 \times 10^9$	Ervens <i>et al.</i> (2003)	$9,0 \times 10^9$	Atkinson <i>et al.</i> (2006)

**Tableau 7 : Constantes de réactivité des aldéhydes majoritairement présents dans la phase aqueuse des nuages avec les radicaux hydroxyles**

En phase aqueuse, le principal puits des aldéhydes est leur oxydation en acides carboxyliques. Par exemple, le méthylglyoxal gazeux est capté par les gouttelettes de nuages puis oxydé par les radicaux hydroxyles pour former successivement les acides pyruvique et acétique. Le glyoxal et l'hydroxyacétaldéhyde peuvent être oxydés pour former de l'acide oxalique. L'ensemble de ces réactions sont résumées dans le schéma suivant issu de la campagne Carbosol (figure 3) (Legrand *et al.* (2007)). Cependant, de part leur forte réactivité, peu de mesures existent dans la phase aqueuse du nuage (Igawa *et al.* (1989) ; Munger *et al.* (1989) ; Collett Jr *et al.* (1990) ; Munger *et al.* (1995) ; Richards (1995) ; Parazols *et al.* (2006)). Le formaldéhyde est l'aldéhyde le plus mesuré dans la phase aqueuse des nuages, contrairement à l'acétaldéhyde, au glyoxal et au méthylglyoxal qui ont été très peu recherchés (cf tableau 1).



**Figure 3 :** Réactions d'oxydation se produisant entre les aldéhydes et les acides carboxyliques en milieu multiphasique à partir de précurseurs d'origine biogénique (isoprène) et anthropique (toluène et éthylène) (d'après Legrand *et al.* (2007))

### 1-3-1-3 Les autres composés organiques

Outre les acides carboxyliques et les aldéhydes, la matière organique de la phase aqueuse des nuages peut également être constituée de composés d'origine anthropique ayant des structures chimiques plus complexes tels que des pesticides, des HULIS (HUmic-Like Substances) ou des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). Ces composés, difficiles à caractériser, peuvent influencer la composition chimique globale des gouttelettes

de nuage et également jouer un rôle sur différents paramètres microphysiques tels que l'hygroscopicité ou l'activation des aérosols en CCN par exemple. Ils peuvent également absorber les radiations solaires et initier des réactions photosensibilisées capables de modifier la capacité oxydante de la phase aqueuse des nuages.

Une première partie est consacrée aux pesticides, en expliquant leurs processus de transfert, de transport et d'élimination dans l'atmosphère. La deuxième partie concerne les composés organiques à haut poids moléculaire, et plus particulièrement les HULIS et les HAP. Peu d'études concernant la réactivité de ces espèces ayant été réalisées dans la phase aqueuse des nuages, l'un de nos objectifs a consisté à étudier le devenir d'un pesticide (la mésotrione) et d'un HAP (le 1-nitronaphtalène) dans la phase aqueuse des nuages sous irradiation photochimique.

### **Les pesticides**

Il a été estimé qu'environ 4 millions de tonnes de pesticides en formulation sont appliqués chaque année à travers le monde, et que moins de 1 % des pesticides appliqués atteignent leur cible (Zhang *et al.* (2004)). Au cours des processus d'épandage, les pesticides gagnent différents compartiments de l'environnement (sol, nappes phréatiques, eaux de surface, atmosphère...) par écoulement ou par volatilisation. La présence des pesticides a été démontrée dans différents compartiments de l'environnement comme la phase gazeuse (White *et al.* (2006) ; Bailey *et al.* (2007)), la phase particulaire (Scheyer *et al.* (2005) ; Sauret *et al.* (2008) ; Yao *et al.* (2008)), les sols (Meijer *et al.* (2003) ; Ren *et al.* (2007)), la neige (Hageman *et al.* (2006)), les brouillards (Glotfelty *et al.* (1987) ; Glotfelty *et al.* (1990)), l'eau de pluie (Kumari *et al.* (2007) ; Scheyer *et al.* (2007)) et la phase aqueuse des nuages (Trautner *et al.* (1992)) (cf tableau 8). Leurs concentrations dans les eaux de pluie varient généralement de quelques  $\text{ng.L}^{-1}$  à quelques  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (Scheyer *et al.* (2007)). Dans les brouillards, ces concentrations peuvent parfois être plus élevées, atteignant parfois quelques dizaines de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (Glotfelty *et al.* (1987) ; Glotfelty *et al.* (1990)). Dans les phases gazeuse et particulaire de l'atmosphère, les concentrations en pesticides sont généralement plus faibles (de l'ordre de quelques  $\text{pg.m}^{-3}$  à quelques  $\text{ng.m}^{-3}$ ) (Yusà *et al.* (2009)). Le tableau 8 non exhaustif présente quelques mesures de pesticides dans les différents compartiments de l'environnement.

Pesticides	Concentrations	Références
<b>Air</b>		
Metalaxyl	10,9 - 26,7 ng.m <sup>-3</sup>	White <i>et al.</i> (2006)
Metribuzin	0,74 ng.m <sup>-3</sup>	
Endosulfan	15,1 ng.m <sup>-3</sup>	
Methamidophos	10,5 ng.m <sup>-3</sup>	
Captan	0,03 - 4,8 ng.m <sup>-3</sup>	Bailey <i>et al.</i> (2007)
Folpet	0,02 - 4,9 ng.m <sup>-3</sup>	
Diazinon	0,04 - 28,5 ng.m <sup>-3</sup>	
Chlorpyrifos	0,01 - 0,26 ng.m <sup>-3</sup>	
α-HCH	0,01 - 3,7 ng.m <sup>-3</sup>	Scheyer <i>et al.</i> (2005)
γ-HCH	0,02 - 0,63 ng.m <sup>-3</sup>	
Aldrin	0,03 - 0,18 ng.m <sup>-3</sup>	
Dieldrin	0,02 - 0,06 ng.m <sup>-3</sup>	
α-Endosulfan	0,007 - 0,07 ng.m <sup>-3</sup>	
<b>Particules</b>		
α-HCH	0,02 - 0,67 ng.m <sup>-3</sup>	Scheyer <i>et al.</i> (2005)
γ-HCH	0,02 - 0,48 ng.m <sup>-3</sup>	
Aldrin	0,01 - 0,29 ng.m <sup>-3</sup>	
Dieldrin	0,008 - 0,07 ng.m <sup>-3</sup>	
α-Endosulfan	0,01 - 0,1 ng.m <sup>-3</sup>	
Atrazine	0,06 - 0,25 ng.m <sup>-3</sup>	Sauret <i>et al.</i> (2008)
Alachlor	0,01 - 3,8 ng.m <sup>-3</sup>	
Metolachlor	0,05 - 0,7 ng.m <sup>-3</sup>	
Fenoxaprop- <i>p</i> -ethyl	1,1 - 16,3 ng.m <sup>-3</sup>	
<b>Neige</b>		
Chlorpyrifos	10 - 2800 ng.m <sup>-3</sup>	Hageman <i>et al.</i> (2006)
Endosulfan	< 4,0 - 1500 ng.m <sup>-3</sup>	
γ-HCH	< 12,0 - 210 ng.m <sup>-3</sup>	
Dieldrin	< 2,0 - 4800 ng.m <sup>-3</sup>	
<b>Brouillards</b>		
Diazinon	0,3 - 18 µg.L <sup>-1</sup>	Glotfelty <i>et al.</i> (1990)
Parathion	2,7 - 39 µg.L <sup>-1</sup>	
Chlorpyrifos	0,4 - 7,7 µg.L <sup>-1</sup>	
Diazoxon	0,4 - 28 µg.L <sup>-1</sup>	
Paraoxon	0,07 - 34 µg.L <sup>-1</sup>	
<b>Pluie</b>		
MCPA	79 - 746 ng.L <sup>-1</sup>	Scheyer <i>et al.</i> (2007)
MCPP	56 - 904 ng.L <sup>-1</sup>	
2,4-D	13 - 527 ng.L <sup>-1</sup>	
α-HCH	0,1 - 0,2 µg.L <sup>-1</sup>	Kumari <i>et al.</i> (2007)
γ-HCH	0,03 - 0,2 µg.L <sup>-1</sup>	
α-Endosulfan	0,02 - 0,4 µg.L <sup>-1</sup>	
Cypermethrin	0,2 - 1,1 µg.L <sup>-1</sup>	
Chlorpyrifos	1,0 - 3,0 µg.L <sup>-1</sup>	
<b>Phase aqueuse des nuages</b>		
Atrazine	24,0 - 260,0 ng.L <sup>-1</sup>	Trautner <i>et al.</i> (1992)

**Tableau 8 : Concentrations des pesticides dans différents milieux environnementaux.**  
 α-HCH et γ-HCH sont deux isomères du lindane, MCPA = acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique, MCPP = acide méthylchlorophénoxypropionique, 2,4-D = acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.

La présence de pesticides dans l'atmosphère dépend de leur utilisation mais aussi de facteurs physico-chimiques et météorologiques qui influencent leur dégradation, leur transport et leur répartition dans les différents compartiments de l'environnement. De nombreux



processus de dégradations chimiques, photochimiques ou biologiques permettent ensuite la transformation de ces composés (Gavrilescu (2005)). Cependant, lors de ces étapes de dégradations, des produits dont la toxicité ou la persistance dans l'atmosphère est parfois plus importante que celle du produit de départ peuvent être formés (Konwick *et al.* (2005) ; Lin *et al.* (2008)). Désormais, les industries phytosanitaires tentent de produire des pesticides efficaces à faible dose et moins persistants dans l'environnement. Pour toutes ces raisons, l'étude de la dégradation des pesticides dans l'environnement est primordiale avant leur mise sur le marché.

En fonction de leurs propriétés physico-chimiques (solubilité dans l'eau, adsorption sur les sols, absorption des photons...), les pesticides peuvent s'accumuler dans un des compartiments de l'environnement (sol, végétaux, eaux de surface...) et se volatiliser dans l'atmosphère. Ils peuvent également se fixer sur des particules avant d'être transportés dans l'atmosphère. Certaines études ont démontré le transport sur de grandes distances des pesticides. Par exemple, des traces d'endosulphane ont été relevées dans l'air en Crète (où il est pourtant interdit d'utilisation) et il a été démontré que ce pesticide avait été transporté dans l'atmosphère après adsorption sur des particules minérales en provenance d'Afrique (Balayiannis *et al.* (2009)). Au Danemark, un certain nombre de pesticides interdits d'utilisation dans ce pays mais autorisés dans d'autres pays d'Europe ont été mesurés dans les précipitations, prouvant ainsi leur transport dans l'atmosphère (Asman *et al.* (2005)). D'autres mesures ont également souligné la présence de pesticides dans l'air en Arctique et en Antarctique, montrant la possibilité pour ces derniers d'être transportés sur des distances de plusieurs milliers de kilomètres (Kallenborn *et al.* (1998) ; Su *et al.* (2008)). Le transport des pesticides dans l'atmosphère n'est donc plus à prouver car ils ont été détectés dans l'air mais également dans les eaux de pluie. Tout cela implique donc leur présence dans les nuages et plus particulièrement dans la phase aqueuse des nuages. Cependant, à notre connaissance, très peu d'études ont montré leur présence dans ce milieu (Trautner *et al.* (1992)).

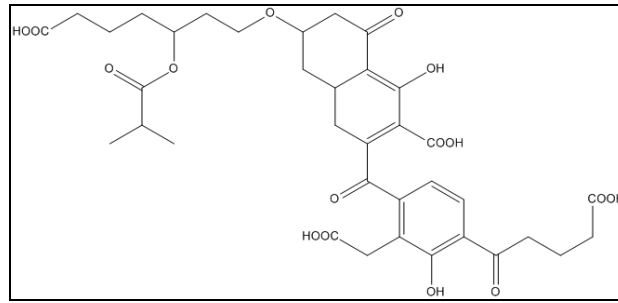
L'élimination des pesticides des phases aqueuses atmosphériques peut se faire de différentes façons, et notamment par transformations photochimiques. La dégradation photochimique des pesticides est l'une des voies majoritaires d'élimination de ces composés de l'atmosphère, conduisant à leur minéralisation totale ou partielle. Lors d'une minéralisation totale, le composé est directement dégradé en dioxyde de carbone et en eau. Lors d'une minéralisation partielle, de nouveaux produits appelés photoproduits, dont la toxicité et la persistance peuvent parfois être supérieures au composé de départ, vont être formés. Par

exemple, le fenoxaprop-P-éthyle, un herbicide très utilisé en Europe, se photolyse en un composé environ trois fois plus toxique (le 4-[(6-chloro-2-benzoxazolyl)oxy] phénol), qui a tendance à s'accumuler dans les eaux de surface de part sa photopersistance (Lin *et al.* (2008)). Le fipronil, un insecticide, forme après irradiation un photoproduit (le désulfinyle fipronil) qui est environ 20 fois plus toxique (Konwick *et al.* (2005)).

Deux types de réactions photochimiques peuvent avoir lieu : la photochimie directe (photolyse) et indirecte. La photolyse ne concerne que les pesticides absorbant à des longueurs d'onde supérieures à 290 nm. De plus, elle est souvent moins efficace que la photochimie indirecte (par réaction avec des photosensibilisateurs comme l'acétone ou des espèces oxydantes telles que les radicaux nitrate et nitrite ou les radicaux hydroxyles) (Lin *et al.* (2008) ; Chelme-Ayala *et al.* (2010) ; Sanches *et al.* (2010)). Par exemple, la vitesse de dégradation du trifluraline dans l'eau augmente de 63 % en présence de 10 mg.L<sup>-1</sup> d'ions nitrates (qui est une source photochimique de radicaux hydroxyles) (Dimou *et al.* (2004)). La photodégradation d'un insecticide (le lindane) en présence et en absence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été étudiée et sa constante de photodégradation varie de  $7,3 \times 10^{-5}$  à  $2,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  lors de l'ajout de 20 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Nienow *et al.* (2008)). La photodégradation du fenoxaprop-P-éthyle sous irradiation a été étudiée en présence d'acétone, un bon sensibilisateur qui peut absorber des photons, passer à l'état excité et transférer cette énergie au pesticide : 38 % de dégradation sont observés en 72 heures alors qu'en présence d'acétone, le fenoxaprop-P-éthyle est dégradé à 88 % en seulement 3,5 heures (Lin *et al.* (2008)).

### **Les HULIS (HUmic-LIke Substances)**

Les HULIS sont un ensemble hétérogène de composés qui ont été quantifiés dans les particules d'aérosols et qui représentent un peu plus de 10 % du carbone organique total mesuré dans ce milieu (Havers *et al.* (1998) ; Feczko *et al.* (2007)). La caractérisation de cette fraction de haut poids moléculaire a montré la présence de fonctions chimiques similaires à celles rencontrées dans les substances humiques des eaux de surface et des sols (principalement des fonctions carbonyles, carboxyliques et hydroxyles). Toutefois, contrairement aux substances humiques, les proportions de ces fonctions chimiques dans les HULIS sont différentes (Graber *et al.* (2006)). Une structure hypothétique des HULIS a été proposée à partir d'études RMN (figure 4) (Decesari *et al.* (2006)).



**Figure 4 : Structure hypothétique des HULIS proposée par Decesari *et al.* (2006)**

L'intérêt pour les HULIS est croissant puisqu'ils peuvent jouer un rôle sur l'activation des aérosols en CCN ou encore sur la propriété d'absorption de la lumière dans le domaine UV/Visible par certains aérosols, en contribuant ainsi à la modification du bilan radiatif global de la Terre (Hallquist *et al.* (2009)). Ces macromolécules peuvent être directement émises dans l'atmosphère sous forme particulaire à partir des feux de biomasse par exemple. Mais l'oxydation de composés organiques volatils ou semi-volatils de faibles poids moléculaires en présence de radicaux hydroxyles ainsi que les mécanismes de polycondensation qui peuvent avoir lieu sont les principales sources des composés de type HULIS dans la phase aqueuse des nuages (Graber *et al.* (2006)). Cependant, l'ensemble des mécanismes de formation des HULIS dans la phase aqueuse des nuages et la caractérisation chimique de ces macromolécules restent encore peu connus.

### **Les HAP (Hydrocarbure Aromatique Polycyclique)**

Les HAP constituent un groupe de composés comportant plusieurs noyaux benzéniques fusionnés entre eux. Ces composés peuvent être émis naturellement (feux de forêt, éruptions volcaniques) mais ils proviennent principalement des activités humaines (combustion, produits pétroliers, fumées d'échappement) (Yunker *et al.* (2002)). Les HAP, et plus particulièrement les nitro-HAP (comme les nitronaphtalènes par exemple), sont des composés aromatiques mutagènes. Il a été démontré que les nitro-HAP, comme les 1- et 2-nitronaphtalène par exemple, contribuent à environ 10 % du potentiel mutagène des particules inhalées dans les régions polluées (Albinet *et al.* (2007)). C'est pourquoi leur réactivité et leur transformation dans l'atmosphère doivent être étudiées.

Les 1- et 2-nitronaphtalène peuvent être soit directement émis dans l'atmosphère par combustion ou lors de feux de biomasse (Albinet *et al.* (2007) ; Gross *et al.* (2008)), soit produits en phase gazeuse par nitration du naphtalène puis transférés dans les gouttelettes de nuages (Vione *et al.* (2004) ; Vione *et al.* (2005)). Une fois en phase aqueuse, ils peuvent

s'adsorber à la surface des particules d'aérosols (Tang *et al.* (2005) ; Saarnio *et al.* (2008) ; Minero *et al.* (2010)). Les 1- et 2-nitronaphtalène ont d'ailleurs été mesurés dans des particules prélevées en Antarctique (Vincenti *et al.* (2001)). L'une des explications possibles permettant d'expliquer leur présence dans cette région serait la nitration du naphthalène en phase gazeuse (probablement à partir des radicaux nitrates et nitrites) suivi de leur transfert en phase particulaire sous l'effet des basses températures des pôles (Minero *et al.* (2010)). Cependant, l'ensemble des processus de formation et de dégradation de ces composés sont encore mal caractérisés.

#### 1-3-1-4 La formation d'aérosols organiques secondaires (AOS)

Il a été démontré récemment que des composés organiques présents en phase particulaire, appelés aérosols organiques secondaires (AOS) et représentant entre 10 et 50 % du total des aérosols organiques (Altieri *et al.* (2006)), peuvent être formés dans la phase aqueuse des nuages lorsque ceux-ci s'évaporent. La modification des propriétés chimiques des particules pré-existantes ainsi que la formation de nouvelles particules par le milieu nuageux influencent leur capacité à agir en tant que CCN en modifiant leurs propriétés hygroscopiques (Hallquist *et al.* (2009)).

La première étape pour la formation des AOS est l'oxydation en phase gazeuse (par les radicaux hydroxyles, l'ozone, ...) de différents composés organiques volatils comme l'isoprène ou des monoterpènes (Kanakidou *et al.* (2005)) aboutissant à des composés organiques présentant des groupements fonctionnels polaires oxygénés (aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, alcools, peroxydes, alcènes...) (Blando *et al.* (2000)). Les composés formés sont moins volatils, plus solubles et donc plus efficacement incorporés dans la phase aqueuse des nuages. Ces composés semi-volatils conduisent à la production d'AOS par nucléation et/ou condensation sur des aérosols préexistants (Seinfeld *et al.* (2003)). Au sein de la phase aqueuse, la matière organique peut s'oxyder ou subir des processus de polycondensation, déplaçant ainsi les équilibres d'évaporation/condensation des composés organiques semi-volatils dans le sens de la condensation. Lors de l'évaporation des gouttelettes de nuage, ces composés restent dans la phase particulaire où ils peuvent ensuite se transformer pour former de nouvelles particules organiques.

Ainsi, il a été démontré que la formation d'oligomères à partir de l'irradiation du méthylglyoxal (Altieri *et al.* (2008) ; De Haan *et al.* (2009) ; Tan *et al.* (2010)), de l'hydroxyacétaldéhyde (Perri *et al.* (2009)) et du glyoxal (Carlton *et al.* (2007) ; De Haan *et al.* (2009) ; Ervens *et al.* (2010)) est un procédé efficace en phase aqueuse pour la formation

d'AOS. Récemment, des études en laboratoire ont montré que la formation des AOS est également possible sans transformation photochimique, par exemple par l'oligomérisation du méthylglyoxal suivant des réactions de condensation aldolique (Yasmeen *et al.* (2010)). Tout ceci montre bien la complexité de l'étude de ces particules qui ont pourtant une importance majeure dans la chimie multiphasique.

Aujourd'hui, la principale difficulté est d'identifier la structure chimique des AOS. En effet, pour les alcanes à 10 carbones par exemple, 100 isomères différents peuvent être formés (Goldstein *et al.* (2007)), montrant ainsi la difficulté à prédire mais aussi à analyser ce type de composés étant donné la complexité de la composition chimique des nuages. De plus, il a été démontré que les AOS pouvaient aussi être composés par des HULIS (Graber *et al.* (2006)).

### ***1-3-2 Les composés inorganiques***

Additionnellement aux composés organiques, une multitude de composés inorganiques sont également présents à des concentrations plus ou moins importantes. Les ions inorganiques majeurs de la phase aqueuse des nuages sont les ions chlorure, nitrate, nitrite, sulfate, sodium, ammonium, potassium, magnésium et calcium (Löflund *et al.* (2002) ; Marinoni *et al.* (2004) ; Moore *et al.* (2004) ; Aleksic *et al.* (2009)). Ces composés ont une forte importance sur la composition chimique globale des gouttelettes de nuage puisqu'ils gèrent en grande partie le pH des gouttelettes de nuage à travers par exemple la présence d'acides forts tels que l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) ou l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) par exemple. Les sources et puits des composés inorganiques présents dans l'atmosphère étant multiples, une brève description est donnée ci-dessous.

Les ions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) sont principalement issus des aérosols marins et notamment des cristaux de  $\text{NaCl}$ . D'autres sources particulières ( $\text{KCl}$  émis lors des feux de biomasse) et gazeuses d'origine naturelle (principalement volcanique ( $\text{HCl}$ ) et marine ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ )) ou anthropique ( $\text{HCl}$  émis par les industries par exemple) existent également (McCulloch *et al.* (1999) ; Shapiro *et al.* (2007)) mais la source marine des ions  $\text{Cl}^-$  reste cependant la plus importante, représentant environ 35 % des émissions globales de  $\text{Cl}^-$  dans l'atmosphère (Seinfeld *et al.* (2006)).

La source la plus importante d'ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) dans la phase aqueuse des nuages est l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) qui provient de différentes sources. Il existe une production de cet acide fort en phase aqueuse à travers par exemple la réaction entre l'acide pernitrique ( $\text{HNO}_4$ ) et un ion sulfite ( $\text{HSO}_3^-$ ) ou encore l'hydrolyse de  $\text{N}_2\text{O}_5$  (Leriche *et al.* (2003)). Il peut

également être transféré de la phase gazeuse dans la phase aqueuse par transfert de masse, en raison de sa forte solubilité. En phase gazeuse, l'acide nitrique provient de l'oxydation des  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ ) qui a lieu selon les réactions (1) et (2) pendant le jour et selon les réactions (3) à (5) pendant la nuit (Elliott *et al.* (2007)).



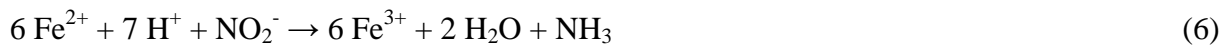
Les ions nitrates présents dans les gouttelettes de nuage peuvent également provenir de la dissolution de la fraction soluble de la phase particulaire. Par exemple, des particules de nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) peuvent se dissocier rapidement dans la phase aqueuse des nuages en ions nitrates et ammoniums (Lin *et al.* (2006)). Une fois dans la phase aqueuse des nuages, les ions nitrates peuvent être réduits en nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) par de nombreux processus photochimiques et/ou microbiologiques (Mellor *et al.* (1992)).

De la même façon que les ions chlorures, les ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ont une source particulaire marine à partir des cristaux de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Mais contrairement aux ions chlorures, cette source n'est pas majoritaire. En effet, l'oxydation de gaz tels que le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) et le diméthylsulfure ( $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ) suivi de leur transfert en phase aqueuse est la source anthropique majeure des ions sulfates présents dans les gouttelettes de nuages (Chin *et al.* (1996)). Les ions sulfates peuvent également être produits directement dans la phase aqueuse des nuages par oxydation des ions sulfites (produits lors de la dissolution du dioxyde de soufre dans les gouttelettes) et en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de  $\text{HNO}_4$  ou d'ozone (Deguillaume *et al.* (2004)). Ils peuvent également être produits par catalyse indirecte des ions sulfites par des métaux de transitions (Deguillaume *et al.* (2004)).

La majorité du sodium ( $\text{Na}^+$ ) émis dans l'atmosphère sous forme particulaire provient de la mer (cristaux de  $\text{NaCl}$ ). Cette source compte pour 45 % des émissions de  $\text{Na}^+$  (Ooki *et al.* (2002)). Une autre source naturelle de  $\text{Na}^+$  est l'érosion des sols, qui contribue jusqu'à 26 % des émissions totales de sodium (Ooki *et al.* (2002)). Des sources anthropiques de sodium existent également, dont la principale est l'incinération des ordures ménagères (26 % des

émissions totales) (Ooki *et al.* (2002)). Une fois dans la phase particulaire, le sodium peut être solubilisé en  $\text{Na}^+$  dans les gouttelettes de nuage.

Les ions ammoniums ( $\text{NH}_4^+$ ) présents dans la phase aqueuse des nuages proviennent principalement de la dissolution de l'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ) qui provient de la dissolution de la fraction soluble des particules de nitrate ou de sulfate d'ammonium. Les sources d'ammoniaque sont majoritairement anthropiques (volatilisation de fertilisants agricoles, feux de biomasse, décomposition bactérienne de la matière organique) (Bouwman *et al.* (1997) ; Asman *et al.* (1998) ; Walker *et al.* (2004)). L'ammoniaque peut également être formé lors de la réduction des ions nitrites par  $\text{Fe}^{2+}$  en milieu acide (réaction 6) (Summers (1999)).



Les ions potassium ( $\text{K}^+$ ), magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) et calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) sont naturellement émis sous forme de cristaux de  $\text{KCl}$ , de  $\text{MgCl}_2$  ou de  $\text{CaCl}_2$  d'origine marine. Ces ions peuvent également être émis à partir de sources anthropiques telles que la combustion de carburants fossiles, les feux de biomasse ou les industries (Lee *et al.* (1999)). Le calcium présent dans les gouttelettes de nuage peut aussi provenir de la dissolution de particules émises lors de l'érosion des sols comme  $\text{CaSO}_4$  ou  $\text{CaCO}_3$  (Yoboué *et al.* (2005)).

### ***1-3-3 Les métaux de transition***

On trouve dans la phase aqueuse atmosphérique des concentrations significatives en métaux de transition (comme le chrome, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le cadmium, le manganèse, le mercure, le zinc...). Les métaux de transition sont définis comme étant les éléments qui forment au moins un ion avec une sous-couche d partiellement remplie. Ces composés possèdent donc de nombreux états d'oxydation, sont de bons catalyseurs et peuvent former de nombreux complexes. Ces éléments sont émis dans l'atmosphère sous la forme de particules d'aérosols et ils se retrouvent dans les gouttelettes de nuage après dissolution de la fraction soluble de ces particules (Hoffmann *et al.* (1997) ; Desboeufs *et al.* (2005) ; Valavanidis *et al.* (2006)).

Les métaux de transition les plus abondants de la phase aqueuse des nuages sont le fer ou encore le cuivre (Moore *et al.* (2004) ; Deguillaume *et al.* (2005b) ; Desboeufs *et al.* (2005) ; Hutchings *et al.* (2009)). Leurs concentrations dans les gouttelettes de nuage (variant de quelques nM à quelques  $\mu\text{M}$  (tableau 9) (Sedlak *et al.* (1997) ; Wilkinson *et al.* (1999) ; Ghauri *et al.* (2001) ; Cini *et al.* (2002) ; Hutchings *et al.* (2009))) dépendent principalement

de leur solubilité, du pH ou encore de la force ionique des gouttelettes de nuage (Hoffmann *et al.* (1997) ; Chester *et al.* (2000) ; Desboeufs *et al.* (2005) ; Chen *et al.* (2006)). Du fait de leur capacité à former des complexes avec l'eau ainsi qu'avec de nombreux composés organiques (Pehkonen *et al.* (1993) ; Hirose (2007)), ils jouent un rôle de catalyseur dans les cycles d'oxydoréduction de certains composés organiques (Feng *et al.* (2000)). Ils peuvent aussi influencer la composition chimique des gouttelettes et notamment le pouvoir oxydant de la phase aqueuse du nuage de part leur réactivité importante avec des espèces oxydantes de type  $H_xO_y$  telles que  $H_2O_2$  ou les radicaux  $HO_2^*/O_2^*$  (Sedlak *et al.* (1997)).

Composés	Concentration ( $\mu M$ )	Références
Fer dissous	0,5 - 5,4	Cini <i>et al.</i> (2002)
	0,08 - 0,50	Hutchings <i>et al.</i> (2009)
	0,05 - 1,60	Sedlak <i>et al.</i> (1997)
	0,1 - 9,1	Parazols <i>et al.</i> (2006)
Fer total	0,6 - 24,0	Sedlak <i>et al.</i> (1997)
	0,7 - 41,8	Wilkinson <i>et al.</i> (1999)
	0,3 - 20,7	Moore <i>et al.</i> (2004)
Cuivre dissous	0,3 - 1,2	Cini <i>et al.</i> (2002)
	0,1 - 0,9	Hutchings <i>et al.</i> (2009)
	0,02 - 0,11	Ghuri <i>et al.</i> (2001)
Cuivre total	0,004 - 0,110	Sedlak <i>et al.</i> (1997)
	0,001 - 6,700	Wilkinson <i>et al.</i> (1999)

**Tableau 9 : Concentrations en fer et cuivre dissous dans les gouttelettes de nuages ou totales (correspondant à la somme des concentrations en espèce dissoutes et du fer particulaire) mesurées lors de différentes campagnes de mesures**

Dans les paragraphes suivants, uniquement la réactivité du fer et du cuivre est abordée puisqu'il s'agit des métaux de transition retrouvés en plus forte concentration dans la phase aqueuse des nuages et que leur réactivité, étudiée depuis plusieurs années, joue un rôle important sur la composition chimique des gouttelettes de nuages.

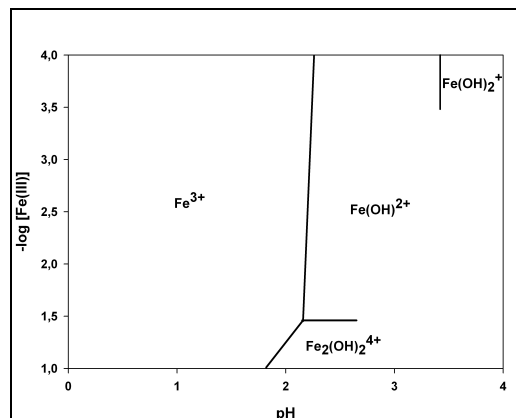
### Le fer

Parmi les métaux de transition, le fer est considéré comme le plus abondant et le plus réactif dans la phase aqueuse de l'atmosphère (Deguillaume *et al.* (2005b)). Il est issu de la dissolution de particules provenant de sources minérales (poussières de sol, volcanisme...) (Lafon *et al.* (2004)) mais également de sources anthropiques comme les émissions des moteurs, des industries et des centres d'incinération (Allen *et al.* (2001) ; Desboeufs *et al.* (2005) ; Ledoux *et al.* (2006) ; Sedwick *et al.* (2007) ; Pacyna *et al.* (2009)). Le fer particulaire est présent sous différentes formes d'oxydes et d'oxyhydroxydes comme l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), la goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) et la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) qui sont des espèces



cristallines ou sous forme d'oxydes de fer moins cristallisés comme la ferrihydrite par exemple ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) (Kopcewicz *et al.* (2001)). Les oxydes de fer moins cristallisés sont plus solubles que les espèces cristallines et leur photoréduction permet le transfert du fer de la phase particulaire vers la phase aqueuse des nuages. Dans les gouttelettes de nuage, la concentration en fer dissous varie de  $10^{-8}$  à  $10^{-6}$  M (Cini *et al.* (2002) ; Parazols *et al.* (2006) ; Hutchings *et al.* (2009)) et la concentration en fer total (correspondant à la somme du fer dissous et du fer particulaire) peut atteindre  $10^{-5}$  M (Sedlak *et al.* (1997) ; Wilkinson *et al.* (1999)) (tableau 1).

En phase aqueuse, le fer est essentiellement présent sous deux états d'oxydation,  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  (le plus soluble) et  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ . Dans les gouttelettes de nuages,  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  est majoritairement présent sous forme de cation libre ( $\text{Fe}^{2+}$ ) alors que  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  peut former différents complexes avec l'eau dont les plus fréquents sont :  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ . Leur répartition dépend du pH, de la concentration initiale en  $\text{Fe}^{3+}$  ainsi que de la force ionique (figure 5) (Flynn (1984)). Dans la phase aqueuse des nuages, certaines de ces molécules d'eau peuvent être remplacées par d'autres ligands inorganiques (tels que les ions sulfate, nitrate et chlorure) ou par des composés organiques (comme les acides acétique, formique et oxalique par exemple) en fonction de la concentration en ligands ainsi que des constantes de complexation entre  $\text{Fe}^{3+}$  et les différents ligands. Cependant, la réactivité du fer en phase aqueuse est extrêmement dépendante de la spéciation entre  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  et  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ , puisque ces deux états d'oxydation ont une réactivité et une photoréactivité complètement différentes.



**Figure 5 :** Distribution des espèces de  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  en fonction du pH et de la concentration en  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  pour une force ionique égale à 1 (d'après Flynn (1984))

$\text{Fe}^{2+}$  présent dans les gouttelettes de nuage provient essentiellement de la photoréduction des complexes de  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ . Ces processus sont aussi connus pour générer des espèces radicalaires ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ ).  $\text{Fe}^{2+}$  peut être oxydé en  $\text{Fe}^{3+}$  par réaction avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou

d'autres peroxydes organiques (réactions de Fenton (7) et (8)) ou par certaines espèces radicalaires comme le couple  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$  (réactions (9) et (10)).



Avec -  $k_7 = 60 - 80 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Bossmann *et al.* (1998))

-  $k_8 = 16 \pm 5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\text{R} = \text{CH}_3$  ou  $k_8 = 24 \pm 9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  (Chevallier *et al.* (2004))

-  $k_9 = 1,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Jayson (1973))

-  $k_{10} = 1,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Rush *et al.* (1985))

### **Le cuivre**

Après le fer, le cuivre est l'un des métaux de transition les plus réactifs de la phase aqueuse des nuages où sa concentration varie entre  $10^{-9}$  et  $10^{-5}$  M (tableau 1) (Sedlak *et al.* (1997) ; Wilkinson *et al.* (1999) ; Ghauri *et al.* (2001) ; Cini *et al.* (2002) ; Hutchings *et al.* (2009)). De la même manière que le fer, le cuivre peut réagir selon une réaction de type Fenton (réaction (11)) et avec le couple  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$  (réactions (12) et (13)) mais avec des constantes de réactivité plus élevées. En effet, sa réactivité avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  et avec le couple  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$  est environ 100 fois plus importante que celle du fer. Ceci montre bien l'importance du cuivre dans les processus de destruction et de formation des composés du type  $\text{H}_x\text{O}_y$ .



Avec -  $k_{11} = 7,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Berdnikov (1973))

-  $k_{12} = 1,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Rabani *et al.* (1973))

-  $k_{13} = 9,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Von Piechowski *et al.* (1993))

## **2- La chimie radicalaire dans le milieu nuageux**

La dégradation des composés organiques en phase aqueuse atmosphérique est généralement initiée par des réactions avec des radicaux comme HO<sup>•</sup>, NO<sub>3</sub><sup>•</sup>, SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup> ou avec des espèces non radicalaires comme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou l'ozone. Le radical hydroxyle (HO<sup>•</sup>), appelé également « détergent de l'atmosphère », est l'oxydant principal de l'atmosphère durant la journée. En effet, nous avons vu dans le paragraphe 1-3-1-1 que le radical hydroxyle est considéré comme étant le puits majeur des acides carboxyliques présents en phase aqueuse atmosphérique (Faust *et al.* (1993a) ; Anastasio *et al.* (2001)). Ainsi, la capacité oxydante de la troposphère est gérée principalement par la concentration de ce radical. Le radical hydroxyle est très réactif avec la plupart des composés présents dans l'atmosphère (en particulier les composés organiques, le monoxyde de carbone et les NO<sub>x</sub> en phase gazeuse) et de nombreuses études ont été réalisées sur les mécanismes de transformations des composés organiques en phase aqueuse atmosphérique (Blando *et al.* (2000) ; Warneck (2003) ; Tilgner *et al.* (2005) ; Carlton *et al.* (2007)).

Dans cette partie, les sources et les puits majeurs des radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse des nuages sont présentés ainsi que quelques mesures des vitesses de formation de ces radicaux dans différents compartiments de l'environnement.

### **2-1 Les sources et les puits majeurs des radicaux hydroxyles**

Une multitude de sources de radicaux hydroxyles existe dans les différentes phases du nuage, ces sources étant essentiellement photochimiques. Dans cette partie, les sources les plus importantes, à savoir l'acide nitreux, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, les complexes de fer, les ions nitrates et nitrites, sont présentées. En ce qui concerne les puits, nous avons vu que la matière organique constitue le puits majeur de radicaux hydroxyles. Ce point ayant déjà été largement abordé auparavant, d'autres puits, comme les ions halogénures et les ions nitrites, seront présentés.

#### **2-1-1 L'ozone et l'acide nitreux**

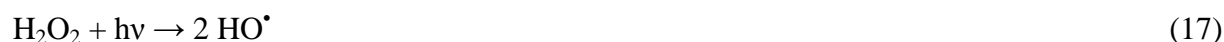
En phase gazeuse, les principales sources des radicaux hydroxyles sont la photodissociation de l'ozone selon les réactions (14) et (15) (Finlayson-Pitts *et al.* (1999)) ainsi que la photodissociation de l'acide nitreux (HONO) selon la réaction (16) (avec un rendement quantique égal à 1 (Finlayson-Pitts *et al.* (1999))). Une fois produit dans la phase gazeuse, le radical hydroxyle peut être transféré dans la phase aqueuse des nuages ( $K_H = 3,0 \pm 0,2 \text{ M.atm}^{-1}$  (Berdnikov *et al.* (1970) ; Hanson *et al.* (1992) ; Mozurkewich (1995))).



où  $\text{O}({}^1\text{D})$  est un atome d'oxygène dans un état électronique excité.

### **2-1-2 Le peroxyde d'hydrogène**

Les radicaux hydroxyles peuvent également être produits directement en phase aqueuse par des réactions photochimiques ou thermiques. L'une des sources importantes de radicaux hydroxyles dans l'atmosphère est la photolyse du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Il se photolyse directement selon la réaction (17) pour donner  $\text{HO}^\bullet$  avec un rendement quantique variant dans la littérature entre 0,8 et 1,2 pour des longueurs d'onde comprises entre 200 et 400 nm (Yu *et al.* (2003) ; Herrmann *et al.* (2010)).



### **2-1-3 Les complexes de fer**

La réactivité du fer joue un rôle important dans la production des radicaux hydroxyles. Dans la phase aqueuse des nuages, le cycle d'oxydoréduction entre  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  et  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  se met en place en quelques minutes (Faust (1994)) et il dépend de nombreux paramètres comme la concentration en agents oxydants, réducteurs et complexants ainsi que l'intensité du flux actinique. L'importance de cette espèce dans la photoproduction des radicaux hydroxyles semble significative mais encore difficile à quantifier.

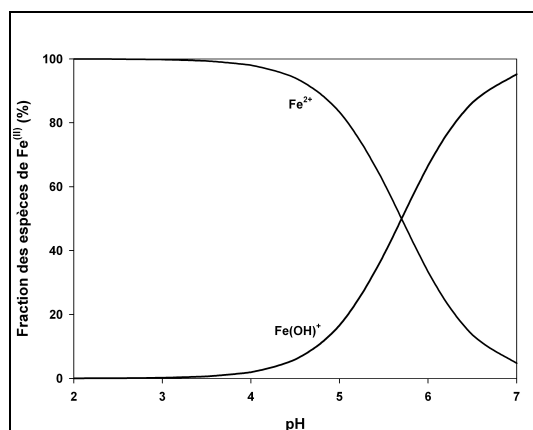
La photolyse des complexes de  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  produit des radicaux hydroxyles (Faust *et al.* (1990) ; Deguillaume *et al.* (2005b) ; Parazols *et al.* (2006)). Pour des pH compris entre 2,5 et 5,0,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  est le complexe de  $\text{Fe}^{3+}$  dominant (cf figure 5) et il se photolyse selon la réaction (18) pour former des  $\text{HO}^\bullet$ . La réaction de Fenton est également une source importante de  $\text{HO}^\bullet$  dans l'atmosphère. Le  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  peut exister sous différentes formes, bien que la forme libre soit majoritaire pour des pH inférieurs à 5,7 (cf figure 6). Le  $\text{Fe}^{2+}$  sous forme libre (réaction (7)), hydroxylée (réaction (19)) ou sous forme complexée (réaction (20) pour le complexe avec un seul ligand oxalate) est oxydé en  $\text{Fe}^{3+}$  par le peroxyde d'hydrogène suivant des réactions de type Fenton.



Avec -  $\Phi_{18} = 0,04$  à 313 nm (Faust *et al.* (1990))

-  $k_{19} = 5,9 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Millero *et al.* (1991))

-  $k_{20} = 3,1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Sedlak *et al.* (1993))



**Figure 6 :** Distribution des complexes de Fe<sup>(III)</sup> en fonction du pH à 25°C

Cependant, la production de radicaux hydroxyles à partir des réactions de type Fenton a été controversée par certaines études qui proposent la formation de l'ion ferryle (Fe<sup>(IV)</sup>) sous la forme FeO<sup>2+</sup> au lieu du radical hydroxyle (réaction (21) (Bray *et al.* (1932) ; Loegager *et al.* (1992))). Plus récemment, des études ont montré que la réaction de Fenton produit l'ion ferryle selon la réaction (21) mais les auteurs ont également observé la production de radicaux hydroxyles pour des pH acides inférieurs à 2 (Baltaretu *et al.* (2008)). En effet, l'ion ferryle, considéré comme un acide faible (pKa = 2), est en équilibre avec sa base conjuguée selon la réaction (22). Pour des pH très acides, l'équilibre est donc déplacé vers la formation de Fe(OH)<sup>3+</sup> qui se photolyse pour donner du Fe<sup>3+</sup> libre et HO<sup>•</sup> (réaction 23).



Une étude de modélisation a montré que la prise en compte de ces deux voies de la réaction de type Fenton (avec la formation soit de radicaux hydroxyles, soit de l'ion ferryle)

aboutit à des écarts significatifs dans les valeurs de concentrations simulées en radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse (Deguillaume *et al.* (2005a)).

#### **2-1-4 Les ions nitrates et nitrites**

Les nitrates produisent des radicaux hydroxyles par voie photochimique : 90 % des radicaux hydroxyles sont produits par la réaction (24) et 10 % par les réactions (25) et (26) (Daniels *et al.* (1968) ; Warneck *et al.* (1988)). De plus, la formation d'ions nitrites peut également conduire à la production de radicaux hydroxyles (réaction (27)). Il a été démontré récemment que les ions nitrites, souvent sous-estimés, représentent une source de radicaux hydroxyles aussi importante que les ions nitrates car leur réactivité photochimique, plus importante que celle des ions nitrates due à une absorption de la lumière plus élevée (les coefficients d'absorption à 313 nm pour les ions nitrates et nitrites respectivement sont 7,2 et 15,2 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), compense leur plus faible concentration (Vione *et al.* (2006)).



où O(<sup>3</sup>P) est un atome d'oxygène dans son état fondamental.

#### **2-1-5 Les puits des radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse des nuages**

Les puits de radicaux hydroxyles sont très nombreux puisque, comme nous l'avons vu précédemment, la plupart des composés organiques présents dans les nuages réagissent avec ces radicaux. En plus de la matière organique, certains composés inorganiques peuvent également réagir avec les radicaux hydroxyles. C'est le cas notamment des ions nitrates. En effet, nous venons de voir que les ions nitrates produisent des radicaux hydroxyles selon les réactions (24) à (26). Cependant, les ions nitrates constituent également un puits pour les radicaux hydroxyles puisqu'ils se photolysent pour former des radicaux nitrites NO<sub>2</sub><sup>•</sup> et des ions nitrites NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (réactions (24) et (25)), ces derniers pouvant ensuite réagir avec HO<sup>•</sup> selon les réactions (28) et (29) avec des constantes de réactivité élevées.



Avec  $-k_{28} = 1,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Buxton *et al.* (1988))

$-k_{29} = 1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Buxton *et al.* (1988))

Les ions halogénures, et majoritairement les ions bromures et chlorures, réagissent avec les radicaux hydroxyles pour former les radicaux  $\text{X}^\bullet/\text{X}_2^{\bullet-}$  (réactions (30) à (32)).



Avec  $k_{30} = 4,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\text{X} = \text{Br}$  ou  $k_{30} = 2,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\text{X} = \text{Cl}$  (Herrmann *et al.* (2010))

Une multitude de puits de radicaux hydroxyles existe dans les gouttelettes de nuage. Cependant, d'après un modèle numérique utilisant le mécanisme explicite CAPRAM, le puits majeur est la matière organique et notamment les acides carboxyliques en  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_2$ , (Herrmann *et al.* (2005)).

## 2-2 Vitesses de formation photochimique et concentrations des radicaux hydroxyles dans différents compartiments de l'environnement

Peu d'études se sont intéressées à la mesure des vitesses de formation et des concentrations photostationnaires en radicaux hydroxyles dans des milieux environnementaux (cf tableau 10). Les vitesses de formation des radicaux hydroxyles sont très variables en fonction du milieu étudié, allant de 0,26 à  $360 \times 10^{-11} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$  (Anastasio *et al.* (2001) ; Nakatani *et al.* (2007a)). Quelques études ont estimé leur concentration photostationnaire mais on peut remarquer qu'elles sont généralement comprises entre  $10^{-16}$  et  $10^{-15} \text{ M}$ . De façon générale, les vitesses de formation des radicaux hydroxyles dans des milieux plus concentrés tels que les brouillards et les nuages sont plus élevées que dans des milieux plus dilués comme la pluie et les eaux de surface. Dans les brouillards, les vitesses de formation sont comprises entre 0,88 et  $36 \times 10^{-10} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$  (Faust *et al.* (1993a) ; Anastasio *et al.* (2001) ; Zuo (2003)) et dans les nuages, elles varient de 0,27 à  $8,3 \times 10^{-10} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$  (Faust *et al.* (1993a) ; Arakaki *et al.* (1998)).

Dans la pluie et les eaux de surface, les vitesses de formation des radicaux hydroxyles mesurées sont comprises entre  $0,26$  et  $56,1 \times 10^{-11} \text{ M.s}^{-1}$  (Arakaki *et al.* (1998) ; Vione *et al.* (2006) ; Nakatani *et al.* (2007a) ; Albinet *et al.* (2010) ; Ryan *et al.* (2011)). Ces vitesses seront comparées aux vitesses mesurées dans la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme (cf paragraphe 2-1-3 de la partie « Résultats »)

	$R_{HO^{\cdot}}$ ( $\text{M.s}^{-1}$ )	$[HO^{\cdot}]$ (M)	Condition d'irradiation	Références
Brouillard	$0,88 - 6,94 \times 10^{-10}$	$1,7 - 7,2 \times 10^{-16}$	313 nm	Faust et Allen (1993)
	$0,24 - 3,6 \times 10^{-9}$		Polychromatique	Anastasio et McGregor (2001)
	$8,3 \times 10^{-10}$		Soleil	Zuo (2003)
Lac	$0,69 - 5,9 \times 10^{-11}$	$0,35 - 3,4 \times 10^{-16}$	365 nm	Vione <i>et al.</i> (2006)
	$0,96 - 2,3 \times 10^{-11}$		365 nm	Vione <i>et al.</i> (2006)
Eaux usées		$1,5 \times 10^{-15}$	Polychromatique	Ryan <i>et al.</i> (2011)
Rivière	$0,78 - 56,1 \times 10^{-11}$		Polychromatique	Nakatani <i>et al.</i> (2007)
Pluie	$2,5 - 11,8 \times 10^{-11}$	$0,87 - 1,5 \times 10^{-15}$	Polychromatique	Nakatani <i>et al.</i> (2007)
	$0,33 - 6,5 \times 10^{-11}$		365 nm	Albinet <i>et al.</i> (2010)
Mer	$0,26 - 0,8 \times 10^{-11}$		Polychromatique	Nakatani <i>et al.</i> (2007)
	$0,9 - 2,7 \times 10^{-11}$		313 nm	Arakaki et Faust (1998)
Nuage	$0,27 - 5,19 \times 10^{-10}$		313 nm	Arakaki et Faust (1998)
	$1,3 - 8,3 \times 10^{-10}$		313 nm	Faust et Allen (1993)

**Tableau 10 : Vitesses de formation des  $HO^{\cdot}$  ainsi que leurs concentrations mesurées dans différents compartiments de l'environnement. Les concentrations en radicaux hydroxyles sont déterminées selon l'hypothèse de l'équilibre photostationnaire.**

### **3- Etudes précédemment réalisées au puy de Dôme**

Différentes études concernant les phases particulaire, gazeuse et aqueuse du nuage ont été réalisées au puy de Dôme durant ces 10 dernières années. Leurs principaux résultats sont rappelés dans cette partie afin de situer mes travaux de thèse dans le cadre des activités de recherche menées sur ce site.

#### **3-1 La phase particulaire**

Des études ont montré que les facteurs déterminant l'habilité d'un aérosol à devenir un CCN sont son diamètre ainsi que sa nature chimique, les espèces inorganiques formant plus facilement des CCN que les espèces organiques (Sellegrì *et al.* (2003a)). La variabilité de la taille et de la concentration en aérosols a également été étudiée afin de mieux comprendre les processus de nucléation (Venzac *et al.* (2009)). La concentration en aérosols est plus élevée vers midi et elle est maximale en été et minimale en hiver, en raison des différences de températures essentiellement. En effet, des températures élevées favorisent les émissions biogéniques des aérosols, les procédés photochimiques impliqués dans leur formation ainsi que leurs transports jusqu'au sommet du puy de Dôme.



La caractérisation de la matière organique contenue dans les aérosols a été étudiée par la campagne CARBOSOL. Plus de 200 composés différents ont été identifiés dans les aérosols, comme des alcanes, des aldéhydes, des cétones, des alcools ou encore des acides carboxyliques, représentant environ 2 % de la quantité de matière organique totale (Oliveira *et al.* (2007)). Des cycles saisonniers ont été observés au niveau de la concentration en matière organique des aérosols, avec un maximum en hiver pour les sites de faibles altitudes et un maximum en été pour les sites de montagne comme le puy de Dôme (Pio *et al.* (2007)). De plus, les auteurs ont montré que la majeure partie du carbone organique contenu dans les aérosols (de 50 à 80 %) est soluble dans l'eau (Water Soluble Organic Carbon (WSOC)), que ce soit en été ou en hiver. Les sources de la matière organique contenue dans les aérosols sont diverses mais elles sont essentiellement d'origine biogénique (à partir des feux de biomasse par exemple) (Gelencsér *et al.* (2007)). Pour finir, il a été démontré qu'en hiver, les diacides allant du C<sub>2</sub> au C<sub>5</sub> sont produits directement dans les fumées de bois brûlé et que l'acide oxalique est produit par oxydation du toluène ou de l'éthylène émis par les voitures alors qu'en été, les diacides proviennent essentiellement de précurseurs biogéniques (comme l'isoprène), d'acides gras insaturés ou encore de COV (Legrand *et al.* (2007)).

En ce qui concerne la matière inorganique contenue dans les aérosols, une variabilité due au type de masse d'air échantillonnée a été observée (Sellegrì *et al.* (2003c)). Pour des masses d'air océaniques, les aérosols sont caractérisés par de faibles concentrations en nitrate et en sulfate et de fortes concentrations en sodium alors que pour des masses d'air anthropiques, les aérosols sont majoritairement composés de sulfate, de nitrate et d'ammonium. Il a été démontré que les ions nitrates, ayant la plus forte augmentation de leur concentration entre les masses d'air océaniques et anthropiques, sont de bons représentants des masses d'air anthropiques.

### **3-2 La phase aqueuse**

La composition chimique de la phase aqueuse des nuages prélevée au puy de Dôme a été quantifiée (Marinoni *et al.* (2004)). Les ions nitrate, sulfate et ammonium sont les ions les plus abondants. Une autre étude a montré que des concentrations importantes en ions nitrates caractérisent les masses d'air anthropiques (Sellegrì *et al.* (2003b)). En ce qui concerne la matière organique, les acides acétique et formique sont les acides monocarboxyliques majoritaires et l'acide oxalique est l'acide dicarboxylique le plus abondant. De plus, les masses d'air polluées ont un contenu total en ions (TIC) plus élevé. La spéciation du fer a également été réalisée dans la phase aqueuse des nuages et les concentrations en fer,

comprises entre 0,1 et 9,1  $\mu\text{M}$ , varient en fonction de l'origine de la masse d'air, de son pH et de sa composition organique (Parazols *et al.* (2006)). Cependant, aucun facteur n'a pu être mis en avant afin d'expliquer la spéciation  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ , ce rapport étant constant ( $0,75 \pm 0,24$ ) quel que soit le type de masse d'air.

La microbiologie de la phase aqueuse des nuages a été également étudiée et une identification détaillée des différents types de bactéries, champignons et levures isolés de la phase aqueuse des nuages prélevée au puy de Dôme a été réalisée, montrant qu'une grande majorité des microorganismes provient des sols, des environnements aquatiques ou encore de la végétation (Amato *et al.* (2007b)). Les auteurs ont remarqué que certaines bactéries isolées au puy de Dôme sont psychrophiles (c'est-à-dire capables de se développer à des températures basses) et pigmentées. Ainsi, les bactéries présentes dans la phase aqueuse des nuages sont métaboliquement actives, capables de dégrader des composés organiques et donc de jouer un rôle dans la chimie atmosphérique. La quantité de bactéries et de champignons présents dans la phase aqueuse des nuages prélevée au puy de Dôme est respectivement de  $8,1 \times 10^4$  et  $5,9 \times 10^3$  cellules.mL<sup>-1</sup> (Amato *et al.* (2007c)). Ces valeurs varient en fonction de la composition chimique du nuage. Par exemple, la concentration en bactéries augmente avec la concentration en sodium ainsi qu'avec le pH des gouttelettes, montrant que les microorganismes provenant des océans sont préférentiellement intégrés dans les gouttelettes de nuages par rapport à ceux issus de sources continentales.

Une fois que les microorganismes présents dans la phase aqueuse ont été identifiés, d'autres études se sont intéressées à l'influence de ces microorganismes sur la transformation de composés organiques dans la phase aqueuse des nuages. Les bactéries isolées de la phase aqueuse des nuages sont capables de dégrader des composés tels que l'acétate, le formiate, le lactate, le succinate, le méthanol ou encore le formaldéhyde (Amato *et al.* (2005) ; Amato *et al.* (2007a)). De plus, le milieu nuageux peut servir de milieu nutritif à la communauté microbienne présente dans le nuage. Des métabolites tels que le pyruvate (produit par l'oxydation du lactate) et le fumarate (provenant de la dégradation du succinate) ont été détectés lors d'expériences de biodégradation et ont également été mis en évidence dans la phase aqueuse des nuages (Amato *et al.* (2007a)). Les microorganismes peuvent alors être considérés à la fois comme des sources et des puits de composés organiques. Pour finir, il a été démontré que la biodégradation de composés tels que l'acétate, le formiate, le lactate ou encore le succinate dans des conditions environnementales semblables à celle du nuage (basse température et pH légèrement acide) est possible (Vaitilingom *et al.* (2009)). Les auteurs ont également remarqué que les voies métaboliques de biodégradation des composés organiques

étudiés sont semblables aux voies photochimiques, montrant que les transformations chimiques qui ont lieu dans le nuage peuvent être à la fois d'origine photochimique et biologique.

### 3-3 Interactions entre les différentes phases du nuage

Les mécanismes de transfert de composés tels que HCl, HNO<sub>3</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH et NH<sub>3</sub> entre les phases gazeuse et aqueuse ont été identifiés, montrant une forte influence du pH sur la répartition de ces composés entre ces deux phases (Voisin *et al.* (2000)). Les acides carboxyliques de faible poids moléculaire sont majoritaires dans la phase gazeuse, alors que les ions Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sont essentiellement présents dans la phase liquide. Les composés soufrés sont présents à la fois en phase gazeuse (sous forme de SO<sub>2</sub>) et en phase liquide (principalement sous forme d'ions sulfates). Les auteurs ont également montré que la présence de glace dans les nuages ne modifie pas la répartition des espèces. Une autre étude s'est penchée sur la contribution de la phase gazeuse et de la phase particulaire dans la composition de la phase aqueuse des nuages (Sellegrì *et al.* (2003b)). Dans la phase aqueuse, les ions sulfate, ammonium et nitrate représentent plus de 80 % du contenu total en ion (de l'anglais Total Ionic Content (TIC)), alors que Cl<sup>-</sup> et les acides carboxyliques comptent respectivement pour 8 % et 9 % du TIC. La même tendance a été observée en ce qui concerne les particules contenues dans les gouttelettes. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> représentent plus de 90 % du TIC, alors que Cl<sup>-</sup> et les acides carboxyliques représentent respectivement 5 % et 2 % du TIC. Dans la phase gazeuse interstitielle, les espèces les plus concentrées sont les acides formique et acétique ainsi que NH<sub>3</sub> (dont la concentration varie en fonction de l'intensité de l'activité agricole). Les auteurs ont montré que Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et l'oxalate sont principalement présents dans la phase aqueuse alors que l'acétate, le formiate et NH<sub>3</sub> se trouvent préférentiellement dans la phase gazeuse interstitielle. Les autres espèces inorganiques sont majoritairement présentes dans la phase aqueuse du nuage.

## Objectifs

---

Le nuage est donc un milieu complexe, présentant une composition chimique et une réactivité hautement variable. Afin de mieux comprendre les facteurs qui influencent la distribution de toutes les espèces chimiques dans la phase aqueuse des nuages ainsi que leurs réactivités, deux grandes études basées sur deux approches très différentes mais complémentaires (mesures *in situ* et études en laboratoire) ont été réalisées.

La première concerne la caractérisation chimique de la phase aqueuse des nuages. Pour cela, des prélèvements de la phase aqueuse des nuages ont été réalisés au sommet du puy de Dôme et permettent ainsi de compléter la base de données existante. Les concentrations des composés organiques et inorganiques majeurs ont été mesurées et reliées à certains paramètres physico-chimiques ainsi qu'à l'origine géographique des masses d'air. De nouvelles mesures développées au cours de ma thèse ont été réalisées, comme la mesure des ions nitrites ainsi que la quantification de certains aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, hydroxyacétaldéhyde, glyoxal et méthylglyoxal) en collaboration avec le Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement de Grenoble (LGGE).

La seconde partie concerne l'étude de la réactivité chimique au sein des gouttelettes de nuages. Comme nous venons de le voir, les radicaux hydroxyles gèrent en grande partie la réactivité de la phase aqueuse des nuages ainsi que leur capacité photooxydante. Afin de pouvoir quantifier ces effets, les vitesses de photoformation des radicaux hydroxyles ont été mesurées dans la phase aqueuse des nuages. Pour cela, une technique de détection a été mise en œuvre et validée avant de pouvoir l'utiliser pour mesurer les vitesses de formation des radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme. Ensuite, la photodégradation d'un pesticide (la mésotrione) et la photoréactivité d'un HAP (le 1-nitronaphtalène) ont été étudiées dans la phase aqueuse des nuages. Ceci avait pour but de montrer l'influence de l'origine de la masse d'air sur la dégradation d'un composé organique comme un pesticide par exemple. De plus, la photoréactivité du 1-nitronaphtalène nous a permis de mettre en évidence la formation d'espèces oxydantes (comme les radicaux hydroxyles, les radicaux nitrites et l'oxygène singulet) qui ont directement un impact sur le devenir des composés chimiques au sein des gouttelettes de nuages. Dans le but de valider voire d'améliorer le modèle de chimie multiphasique développé par le Laboratoire de Météorologie Physique de Clermont-Ferrand (LaMP), des expériences de photodégradation de solutions simples (composées de peroxyde d'hydrogène et de fer) puis de plus en plus

complexes (avec l'ajout de différents composés organiques) jusqu'à l'irradiation de la phase aqueuse des nuages ont été réalisées. Les cinétiques de photodégradation des différents composés ont été comparées à celles obtenues par le modèle et de nouvelles données ont été ajoutées au modèle pour mieux correspondre aux résultats de laboratoire. Pour finir, en collaboration avec le laboratoire Synthèse Et Etude de Systèmes à Intérêt Biologique de Clermont-Ferrand (SEESIB), nous avons voulu estimer la contribution des microorganismes présents dans la phase aqueuse des nuages dans la dégradation totale des composés organiques des gouttelettes de nuages, dans le but d'estimer la part attribuable à la biodégradation par rapport à la photodégradation dans la dégradation totale de ces composés.

La description de la procédure de prélèvements de la phase aqueuse des nuages, de l'instrumentation utilisée ainsi que de l'ensemble des techniques mises en œuvre tout au long de mes travaux de thèse sont détaillés dans la partie « Matériel et méthodes ». La présentation des résultats s'effectuera dans la partie suivante.

# Matériel et méthodes

---

## **1- Prélèvements**

### **1-1 Site de prélèvement**

La station du puy de Dôme (figure 7) est un site essentiel du dispositif national d'observation de l'atmosphère tant sur le plan du contrôle de la qualité de l'air (pollution longue distance) que sur le plan de la recherche sur le climat (nuages, particules, gaz à effet de serre). Il fait partie du réseau d'excellence européen ACCENT (Atmospheric Composition Change : the European Network) et du réseau européen d'infrastructure ACTRIS (Aerosols, Clouds and Trace gases Research InfraStructure Network). Le puy de Dôme est reconnu comme site national d'observation des systèmes nuageux, labellisé par l'Institut National des Sciences de l'Univers (INSU) en 2002 et il fait partie du site instrumenté CO-PDD. Actuellement, les activités de surveillance du milieu atmosphérique s'inscrivent sur le long terme dans les Systèmes d'Observation et d'Expérimentation pour la Recherche en Environnement (SOERE) ORAURE : « Observations en Réseaux des Aérosols à Usage de Recherches Environnementales » et ROSEA : « Réseau d'Observatoires pour la Surveillance et l'Exploration de l'Atmosphère ».



**Figure 7 : Station du puy de Dôme**

Le puy de Dôme est l'un des sites les mieux instrumentés d'Europe pour suivre les différentes composantes atmosphériques (gaz, particules et eau atmosphérique) sur le long terme à travers des services d'observations mais également dans le cadre de campagnes de mesures intensives. Des mesures en continu de la concentration de gaz atmosphériques ( $O_3$ ,  $NO_x$ ,  $SO_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ), du carbone élémentaire, du nombre de particules (de 10 nm à 3  $\mu m$ )

ainsi que de leur spectre dimensionnel permettent d'avoir des informations sur la variabilité chimique des masses d'air. Des paramètres météorologiques sont également mesurés, comme la vitesse et la direction du vent, la température, la pression et l'humidité relative. Enfin, la station du puy de Dôme est aussi équipée pour la mesure des paramètres microphysiques du nuage (rayon effectif, contenu en eau (LWC), surface spécifique des gouttes) et des propriétés physico-chimiques de l'aérosol (nombre, spectre dimensionnel et composition chimique). L'ensemble des données est disponible sur le site internet <http://www.obs.univ-bpclermont.fr/SO/mesures/>.

La montagne du puy de Dôme (1465 mètres d'altitude) se situe dans la chaîne des puys (Massif Central, France) et fait partie du premier massif montagneux rencontré par les masses d'air en provenance de l'océan Atlantique. Les nuages sont fréquemment formés au sommet du puy de Dôme soit par advection de systèmes frontaux, soit par soulèvement orographique d'air humide. Le puy de Dôme, de par son altitude et son relief, constitue donc un site privilégié pour le prélèvement de la phase aqueuse des nuages. Son sommet se trouvant dans la troposphère libre notamment en hiver et au printemps, le puy de Dôme est exempt de toutes pollutions locales la plupart du temps. L'agglomération de Clermont-Ferrand se situe à une vingtaine de kilomètres à l'est du puy de Dôme et les vents provenant de cette direction sont rares et ne contiennent souvent pas assez d'humidité pour former des nuages. De plus, la route permettant l'accès au puy de Dôme est contrôlée et le trafic est limité aux personnes autorisées.

Depuis 2001, dans le cadre du Service d'Observation BEAM (Biophysico-chimie de l'Eau Atmosphérique et Modification anthropique), les propriétés chimiques, biologiques et microphysiques des nuages prélevés au puy de Dôme ont été suivies et 73 événements nuageux ont été échantillonnés. Les mesures réalisées dans le cadre de ma thèse ainsi que les activités en laboratoire s'inscrivent dans ce service d'observation et participe à son développement. L'ensemble des mesures du service d'observation, à la fois chimiques, microbiologiques et microphysiques, est reporté dans le tableau 11.

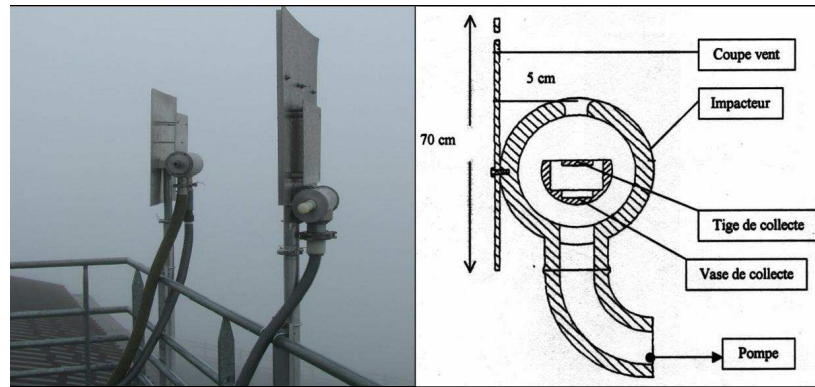
Paramètres mesurés	Techniques de mesures	Début des observations	Informations sur :
<b>Chimie de la phase aqueuse du nuage</b>			
pH	pHmètre	février-01	Réactivité – solubilité des gaz et des solides
Potentiel d'oxydoréduction	Multimètre	janvier-04	Capacité oxydante
Conductivité	Conductimètre	janvier-04	Concentration ionique
Spéciation Fe <sup>(II)</sup> / Fe <sup>(III)</sup>	Dosage spectrophotométrique	février-01	Oxydants majeurs de l'atmosphère
Carbone organique total	Analyseur Shimadzu model TOC-5050A	avril-01	Concentration en matière organique dissoute
Peroxyde d'hydrogène	Dosage spectrophotométrique	avril-01	Oxydant majeur
Composition ionique	Chromatographie ionique (détection par conductivité)	février-01	Anions et cations majeurs
Formaldéhyde	Analyseur formaldéhyde	avril-03	Oxydation de la matière organique
<b>Biologie de la phase aqueuse du nuage</b>			
Nombre total de microorganismes	Marquage au DAPI et comptage	mars-03	Population – lien avec la climatologie
Bactéries et champignons cultivables	Isolément sur milieu gélosé + identification	mars-03	Biodiversité microbienne/Banque de souches disponible pour les expériences en laboratoire
Microorganismes métaboliquement actifs	Mesure de l'ATP	mars-03	% de microorganismes viables
<b>Physique de la phase aqueuse du nuage</b>			
Rayon effectif	PVM gerber	juin-03	Microphysique du nuage
Surface totale des gouttes	PVM gerber	septembre-03	Microphysique du nuage
Contenu en eau liquide (LWC)	PVM gerber	juin-03	Microphysique du nuage
<b>Météorologie de la phase aqueuse du nuage</b>			
Vitesse de vent <sup>+</sup>	Vaisala	octobre-95	
Direction du vent <sup>+</sup>	Vaisala	octobre-95	
Humidité relative <sup>+</sup>	Vaisala	juin-95	
Température <sup>+</sup>	Vaisala	juin-95	
Pression <sup>+</sup>	Vaisala	juin-95	
Taux de précipitation <sup>+</sup>	Pluviomètre	juillet-94	
<sup>s</sup> effectué également sur l'eau de pluie (sur les sites du puy de Dôme, Cézéaux, Opme). <sup>+</sup> mesuré également à Opme et aux Cézéaux.			

**Tableau 11 : Mesures chimiques, biologiques, physiques et météorologiques réalisées dans le cadre du Service d'Observation BEAM**

### 1-2 Impacteurs à nuage

Les prélèvements de la phase aqueuse des nuages sont effectués à l'aide d'un impacteur à étage unique construit selon un modèle décrit dans la littérature (figure 8) (Brantner *et al.* (1994)). La partie inférieure de l'impacteur est équipée d'une pompe de débit de pompage de 86 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> permettant d'aspirer les gouttelettes de nuages à travers la fente de l'impacteur avec un rayon de coupure estimé de 7 µm. Les gouttelettes viennent ensuite s'impacter sur la tige de collecte avant d'être récupérées dans le vase de collecte. Cet impacteur, grâce à son écran de protection, permet de travailler même lorsque la vitesse du vent est élevée. Avant chaque prélèvement, l'impacteur est lavé à l'eau ultra-pure et isolé de toute contamination par une gaine en plastique. Il est également important de noter que les prélèvements ne se font que pour des nuages non précipitants.



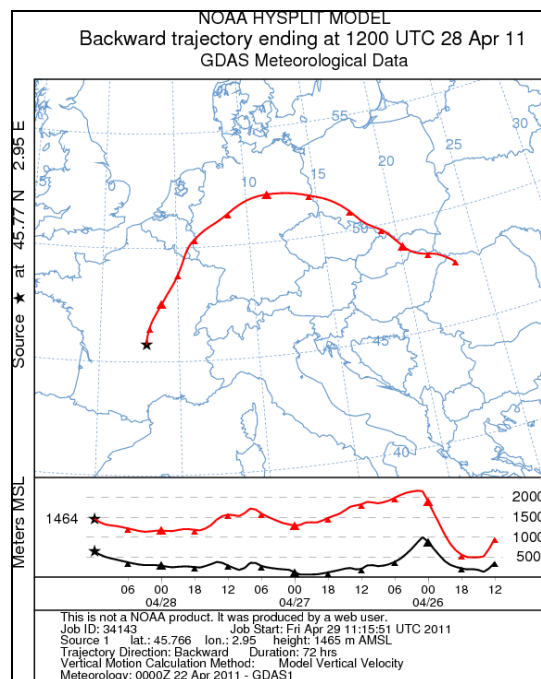


**Figure 8 :** Dispositif d'installation des impacteurs à nuages sur le toit du chalet d'observation (à gauche) et schéma de coupe des impacteurs à nuages (à droite)

## 2- Analyses des prélèvements

### 2-1 Rétrotrajectoires

Les rétrotrajectoires des masses d'air échantillonnées sont déterminées grâce au modèle HYSPLIT (HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) mis en libre accès sur internet par le NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) Air Resources Laboratory ([www.ready.noaa.gov/ready.html](http://www.ready.noaa.gov/ready.html)). La figure 9 montre la rétrotrajectoire sur 72 heures d'un événement nuageux échantillonné au puy de Dôme et obtenu avec le modèle HYSPLIT.



**Figure 9 :** Rétrotrajectoire sur 72 heures d'un événement nuageux obtenu avec le modèle HYSPLIT

## 2-2 Paramètres physico-chimiques

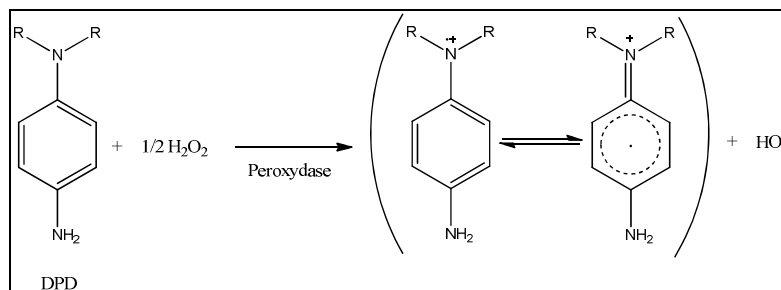
Les mesures de pH, conductivité et potentiel rédox sont réalisées à l'aide d'un Consort multiparamètre C830.

## 2-3 Chromatographie ionique

La chromatographie ionique utilisée pour les analyses de la phase aqueuse des nuages est composée d'un dispositif Dionex DX320 équipé d'une colonne AS11 pour les anions (éluant : KOH) et d'un dispositif Dionex ICS1500 équipé d'une colonne CS16 pour les cations (éluant : HMSA). Les analyses par chromatographie ionique nous permettent de déterminer la concentration des composés organiques et inorganiques majeurs de la phase aqueuse des nuages, à savoir l'acide acétique, formique, succinique, malonique et oxalique, ainsi que les ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . La méthode analytique est basée sur un gradient d'éluant permettant la séparation des composés présents dans la phase aqueuse des nuages avec une bonne sensibilité (quelques dizaines de nM) (Jaffrezo *et al.* (1998)).

## 2-4 Dosage du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

La concentration en peroxyde d'hydrogène est déterminée par une méthode spectrophotométrique basée sur l'oxydation de la N,N-diéthyl-p-phénylènediamine (DPD) par  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour former des radicaux cationiques stables par résonance et présentant un maximum d'absorption à 551 nm ( $\epsilon_{551 \text{ nm}} = 21000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (figure 10) (Bader *et al.* (1988)). L'ajout de la peroxydase (POD) permet de catalyser cette réaction.



**Figure 10 :** Réaction entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la DPD en présence de peroxydase

Le dosage de  $\text{H}_2\text{O}_2$  présent dans la phase aqueuse des nuages s'effectue à 551 nm dans une cellule UV de 10 cm de trajet optique afin d'obtenir une meilleure précision sur la mesure. Pour cela, 4 mL d'échantillon de la phase aqueuse des nuages sont mélangés à 0,5

mL de tampon phosphate à pH = 7,2 ainsi qu'à 10 µL d'une solution de DPD (0,1 g de DPD dans 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,1 N) et à 10 µL d'une solution de POD (10 mg de POD dans 10 mL d'eau milli-q). Connaissant le coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon_{551 \text{ nm}}$ ) des radicaux cationiques du DPD à 551 nm, il est donc possible de déterminer la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> présent dans l'échantillon en mesurant l'absorbance de la solution selon l'équation [1] :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{(\text{DO}_{\text{mesurée}} - \text{DO}_{\text{blanc}})}{\epsilon_{551\text{nm}} \times l \times V_{\text{échantillon}}} \times V_{\text{total}} \quad [1]$$

Avec - DO<sub>mesurée</sub> l'absorbance de la solution

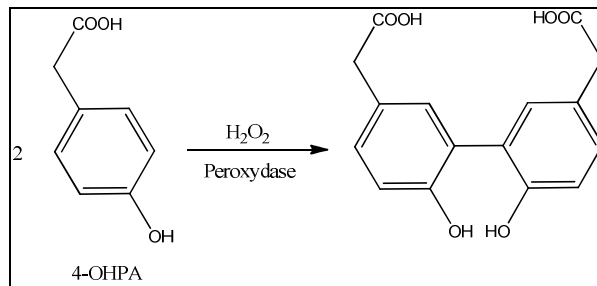
- DO<sub>blanc</sub> l'absorbance de la même solution mais en remplaçant les 4 mL d'échantillon de nuage par 4 mL d'eau milli-q

- l la longueur du trajet optique de la cellule UV (10 cm)

- V<sub>échantillon</sub> le volume d'échantillon utilisé (4 mL)

- V<sub>total</sub> le volume total de la solution (4,52 mL)

Cette technique est facile à mettre en œuvre mais ne présente pas de sélectivité envers le peroxyde d'hydrogène puisque tous les peroxydes organiques sont mesurés simultanément. Ainsi, une autre méthode permettant de mesurer uniquement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été utilisée afin de pouvoir discriminer la mesure de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par rapport aux autres peroxydes organiques (Lazrus *et al.* (1985)). Cette technique est basée sur la réduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence d'un donneur d'hydrogène (l'acide 4-hydroxyphénylacétique (4-OHPA)) et catalysée par une peroxydase. Cette réaction forme le dimère du 4-OHPA (figure 11) qui est facilement détectable par fluorescence ( $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 400 \text{ nm}$ ) avec une bonne sensibilité (quelques dizaines de nM). De plus, le dimère formé est stable pendant au moins 24 h.

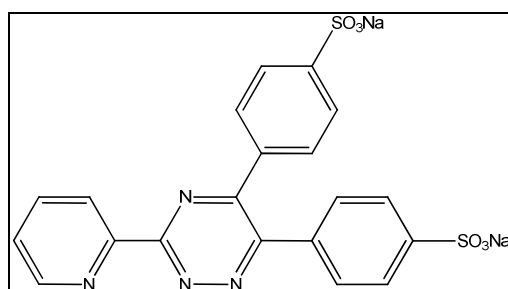


**Figure 11 :** Réaction entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et 4-OHPA en présence de peroxydase

Une solution contenant 1 mL de tampon phosphate à pH = 7,4 ainsi que 2 mL d'une solution de 4-OHPA à  $10^{-3}$  M et 30  $\mu$ L d'échantillon est préparée et analysée par fluorescence ( $\lambda_{\text{ex}} = 320$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 400$  nm) dans une cellule de 1 cm de trajet optique. Cette mesure nous permet de déterminer la concentration totale en peroxydes RO<sub>2</sub>. En ajoutant 5  $\mu$ L de catalase (1 mg de catalase dans 1 mL d'eau milli-q) au mélange précédent, le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> présent dans l'échantillon est détruit et on peut alors accéder à la concentration en peroxydes organiques uniquement. Par différence, on détermine la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'échantillon.

## 2-5 Spéciation du fer

Les concentrations en Fe<sup>(II)</sup> et Fe<sup>(III)</sup> sont déterminées grâce à une méthode spectrophotométrique utilisant la ferrocine en tant que complexant du Fe<sup>(II)</sup> (figure 12) (Stookey (1970)).



**Figure 12 :** Structure chimique de la ferrocine

La vitesse de complexation entre Fe<sup>(II)</sup> et la ferrocine est élevée et le complexe formé est soluble dans l'eau pour des pH compris entre 4 et 8, ce qui rend cette technique applicable pour des échantillons environnementaux (Thompsen *et al.* (1984)). Pour la mesure de Fe<sup>(II)</sup>, une solution contenant 3 mL d'échantillon de la phase aqueuse des nuages, 0,3 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 3,6 M, 0,3 mL d'une solution de ferrocine (0,9849 g de ferrocine dans 100 mL d'eau milli-q) et 0,3 mL de tampon ammonium à pH = 7 est préparée et analysée à 562 nm dans une cellule UV de 10 cm de trajet optique afin d'obtenir une meilleure précision. Le coefficient d'absorption molaire du complexe entre la ferrocine et Fe<sup>(II)</sup> étant connu ( $\epsilon_{562 \text{ nm}} = 27900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (Stookey (1970)), il est donc possible de déterminer la concentration en Fe<sup>(II)</sup> présent dans l'échantillon selon l'équation [2] :

$$[\text{Fe}^{(\text{II})}] = \frac{(\text{DO}_{\text{mesurée}} - \text{DO}_{\text{blanc}})}{\epsilon_{562\text{nm}} \times l \times V_{\text{échantillon}}} \times V_{\text{total}} \quad [2]$$

Avec -  $\text{DO}_{\text{mesurée}}$  l'absorbance de la solution

-  $\text{DO}_{\text{blanc}}$  l'absorbance de la même solution mais en remplaçant les 3 mL d'échantillon de nuage par 3 mL d'eau milli-q

-  $l$  la longueur du trajet optique de la cellule UV (10 cm)

-  $V_{\text{échantillon}}$  le volume d'échantillon utilisé (3 mL)

-  $V_{\text{total}}$  le volume total de la solution (3,9 mL)

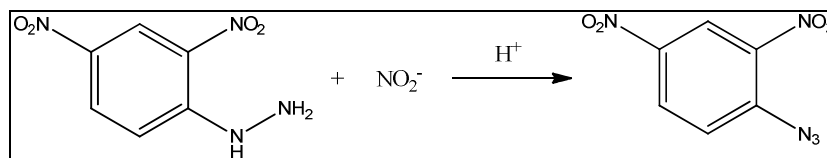
Pour la mesure du fer total, l'acide sulfurique est remplacé par 0,3 mL de chlorhydrate d'hydroxylamine à 0,4 M et un contact préalable de 20 minutes entre l'échantillon à analyser et le chlorhydrate d'hydroxylamine est nécessaire afin de convertir tous les ions  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  en  $\text{Fe}^{(\text{II})}$ . Après ajout de la ferrocine et du tampon ammonium, l'absorbance de la solution est mesurée à 562 nm et la relation [2] est utilisée pour calculer la concentration en fer total. Par différence, il est possible d'accéder à la concentration en  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  dans la phase aqueuse des nuages. La limite de détection de cette technique est de l'ordre de 0,1  $\mu\text{M}$ .

## 2-6 Mesure du carbone organique total (TOC)

Cette analyse s'effectue grâce à l'analyseur TOC 5050A développé par Shimadzu qui permet de mesurer le carbone total (TC) ainsi que le carbone inorganique (IC). La mesure du TC se fait par voie sèche. L'échantillon est injecté dans un four chauffé à 680 °C avant d'être converti en  $\text{CO}_2$  par combustion. La mesure de l'IC se fait par voie humide. L'échantillon est injecté dans une solution d'acide phosphorique à 25 %, ce qui permet de convertir les carbonates et les hydrogénocarbonates en  $\text{CO}_2$ . Dans les deux cas, le  $\text{CO}_2$  émis est analysé grâce à une cellule NDIR (Non Dispersive Infra-Red gaz). En soustrayant la valeur de l'IC à celle du TC, on obtient alors la concentration en carbone organique total. La limite de détection de l'appareil est de l'ordre du  $\text{mg.L}^{-1}$ , avec une précision de l'ordre de 0,1  $\text{mg.L}^{-1}$ .

## 2-7 Dosage des ions nitrites

La méthode utilisée pour la détection des ions nitrites repose sur la réaction entre les ions nitrites et la DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) pour former un azoture (figure 13) (Kieber *et al.* (1995)).



**Figure 13 :** Réaction entre la DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) et les ions nitrites

50  $\mu\text{L}$  d'une solution de DNPH à 5 mM sont ajoutés à 1,5 mL d'échantillon de la phase aqueuse des nuages. Cette solution est gardée à l'obscurité à température ambiante pendant 10 minutes pour permettre la dérivation complète de tous les ions nitrites présents dans l'échantillon. La stabilité du produit formé lors de cette réaction a été vérifiée sur 48 h. Le dosage des ions nitrites s'effectue ensuite par HPLC/UV-Visible selon les conditions suivantes :

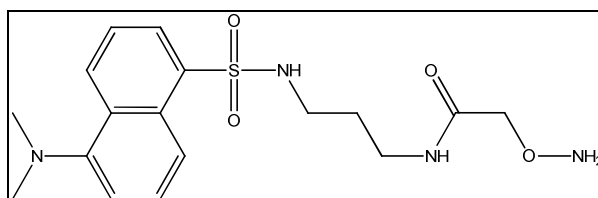
- Colonne Zorbax C18, 4,6 x 250 mm, 5  $\mu\text{m}$
- Débit : 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Volume d'injection : 50  $\mu\text{L}$
- Longueur d'onde d'analyse : 307 nm
- Temps de rétention de l'azoture : 7 minutes
- Mode isocratique : 60/40 eau milli-q/acétonitrile

## 2-8 Dosage des aldéhydes

Le dosage des aldéhydes a été réalisé au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement de Grenoble (LGGE) dans le cadre d'une collaboration mise en place grâce au projet LEFE-CHAT « Transformation des composés organiques dans la phase aqueuse des nuages : rôle de la lumière et des microorganismes ».

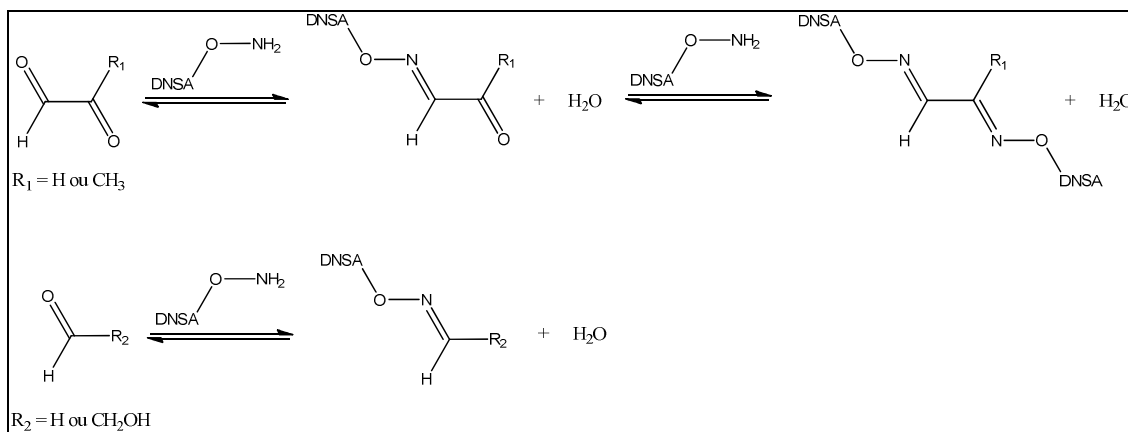
Les aldéhydes sont généralement mesurés par des méthodes indirectes, impliquant leur dérivation par une molécule sonde, la plus utilisée étant la DNPH (Lipari *et al.* (1982) ; Cordis *et al.* (1998)). Cependant, l'utilisation de la DNPH pour la quantification des aldéhydes a quelques limitations. Cette méthode est peu sensible (préconcentration de l'échantillon souvent requise, large volume d'échantillon nécessaire). L'ajout d'acide est impératif pour quantifier les aldéhydes (mais insuffisant pour la détection des cétones), il faut introduire un fort excès de sonde et le temps de réaction permettant la dérivation complète est assez long (Houdier *et al.* (2011)). Pour pallier ces limitations, une autre molécule sonde a été proposée pour la détection des aldéhydes, la DNSAOA (dansylacétamidooxyamine) (Houdier *et al.* (2000)) (figure 14). L'étude de la réactivité de la DNSAOA avec les aldéhydes

a donné lieu à un article présenté en annexe et dont les conclusions majeures sont récapitulées ci-dessous intitulé « Sensitive determination of glyoxal, methylglyoxal and hydroxyacetaldehyde in environmental water samples by using dansylacetamidooxyamine derivatization and liquid chromatography/fluorescence ».



**Figure 14 : Structure chimique de la DNSAOA**

Cette sonde, grâce à sa fonction oxyamino ( $\text{ONH}_2$ ) plus réactive que la fonction hydrazine ( $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ ) de la DNPH, permet non seulement la quantification d'aldéhydes mais également la quantification des cétones. Cependant, les seuls aldéhydes mesurés jusqu'à présent avec cette sonde étaient des aldéhydes linéaires (allant de  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ ) (Houdier *et al.* (2000) ; Houdier *et al.* (2002) ; Perrier *et al.* (2002) ; Domine *et al.* (2010)). Dans le but de quantifier également des aldéhydes comme le glyoxal, le méthylglyoxal et l'hydroxyacétaldéhyde, la méthode a été modifiée pour permettre une meilleure identification et une meilleure séparation de tous les adduits formés avec la sonde. Pour cela, une méthode analytique basée sur un gradient a été mise en œuvre. La sensibilité de cette technique a été étudiée plus particulièrement afin de montrer qu'elle est adaptable à la mesure des composés carbonylés dans des échantillons peu concentrés, comme la neige par exemple. La limite de détection pour le glyoxal, le méthylglyoxal et l'hydroxyacétaldéhyde est de 0,1 à 0,3 nM et de 0,8 nM pour le formaldéhyde. De plus, cette méthode a été appliquée à l'analyse de la phase aqueuse des nuages, de pluie, de neige polaire et alpine ou dans les fleurs de sel (cristaux de glace se formant à la surface des banquises) (Houdier *et al.* (2011)). La figure 15 décrit les réactions ayant lieu entre les différents aldéhydes étudiés et la sonde.



**Figure 15 : Réaction entre le glyoxal (R<sub>1</sub> = H), le méthylglyoxal (R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>), l'hydroxyacétaldéhyde (R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>OH) et le formaldéhyde (R<sub>2</sub> = H) avec la DNSAOA**

La procédure de préparation des échantillons pour leur dérivation est la suivante : 5 à 20 µL de solution de DNSAOA (en fonction de la concentration de la sonde et des concentrations en aldéhydes dans l'échantillon naturel) sont ajoutés à 1,5 mL d'échantillon à analyser en présence de 2 µL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 10 %. L'ajout d'acide permet de catalyser la réaction. Le mélange est stocké à l'obscurité et à température ambiante pendant 36 h avant l'analyse par HPLC pour permettre une dérivation totale de tous les aldéhydes présents dans l'échantillon. Pour réaliser les droites d'étalonnage, 1,5 mL d'une solution contenant tous les aldéhydes à analyser (formaldéhyde, acétaldéhyde, glyoxal, méthylglyoxal et hydroxyacétaldéhyde) en différentes concentrations sont ajoutés à la place des 1,5 mL d'échantillons naturels. L'analyse se fait par HPLC et la détection par fluorescence ( $\lambda_{\text{ex}} = 330$  nm et  $\lambda_{\text{em}} = 530$  nm). Le gradient est le suivant : de 68/32 à 43/57 H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN en 8 minutes, puis stabilisation à 43/57 pendant 8 minutes avant de revenir à l'état initial en 3 minutes.

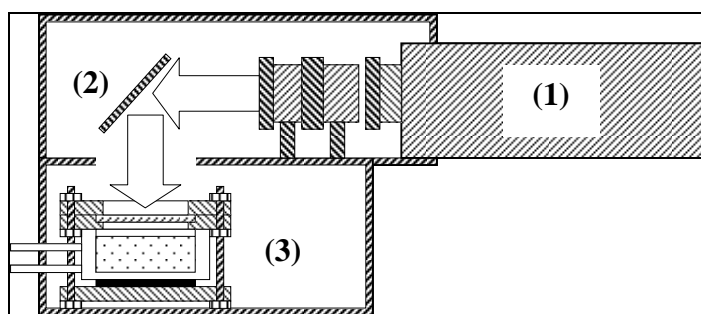
### **3- Expériences de photodégradation**

#### **3-1 Enceintes d'irradiation**

Différentes enceintes d'irradiation polychromatique ont été utilisées. L'enceinte d'irradiation n°1 est composée d'une lampe xénon de 1000 W (1) dont le faisceau horizontal est réfléchi verticalement par un miroir (2) dans un réacteur de 50 mL (3) qui est continuellement réfrigéré par une circulation d'eau à l'aide d'un cryostat (figure 16). La partie supérieure du réacteur est recouverte d'un verre en pyrex coupant les longueurs d'ondes inférieures à 285 nm, permettant ainsi de simuler parfaitement le spectre solaire et d'éviter la photolyse à plus courte longueur d'onde des composés utilisés lors de nos études.

L'enceinte d'irradiation n°2, similaire à l'enceinte décrite précédemment mais de plus faible puissance, est équipée d'une lampe xénon de 200 W.



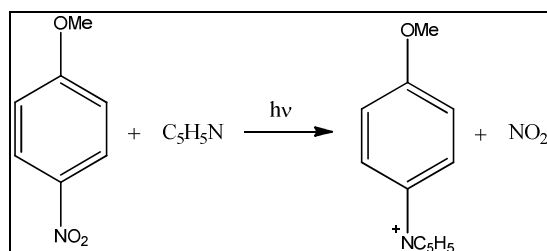


**Figure 16 : Schéma des enceintes d'irradiation n°1 et n°2**

L'enceinte d'irradiation n°3 du SEESIB est équipée de douze tubes fluorescents Philips Actinic BL 15W avec une émission centrée sur 365 nm et situés sur la partie supérieure d'un incubateur à bactéries. Le réacteur de 50 mL est agité par rotation du plateau de l'incubateur et la température peut être fixée à l'intérieur de l'incubateur. Cette enceinte a été utilisée uniquement pour les expériences de photo-biodégradation afin que les bactéries soient correctement oxygénées grâce à la rotation du plateau de l'incubateur.

### 3-2 Actinométrie

Afin de calculer le flux photonique des différents systèmes d'irradiation utilisés, nous avons utilisé la méthode basée sur la photolyse du para-nitroanisole (PNA) en présence de pyridine (figure 17) (Dulin *et al.* (1982)).



**Figure 17 : Photolyse du PNA en présence de pyridine**

Des irradiations de solutions de PNA à  $10^{-5}$  M et de pyridine à  $10^{-4}$  M sont réalisées pendant 20 minutes avec des prélèvements réguliers toutes les 2 minutes. Afin de suivre la disparition du PNA en fonction du temps, les prélèvements sont analysés par HPLC/UV-Visible selon les conditions suivantes :

- Colonne Zorbax C18, 4,6 x 250 mm, 5  $\mu\text{m}$
- Débit : 0,5 mL.min<sup>-1</sup>
- Volume d'injection : 50  $\mu\text{L}$
- Longueur d'onde d'analyse : 254 nm
- Temps de rétention du PNA : 17 minutes
- Mode isocratique : 60/40 méthanol/eau milli-q

La vitesse de photolyse du PNA dépend de la concentration en pyridine (Dulin *et al.* (1982)). Le rendement quantique de la disparition du PNA ( $\Phi_{\text{PNA/Pyr}}$ ) en présence de pyridine s'exprime selon la relation [3] :

$$\Phi_{\text{PNA/pyr}} = 0,44 \times [\text{pyridine}] + 0,00028 \quad [3]$$

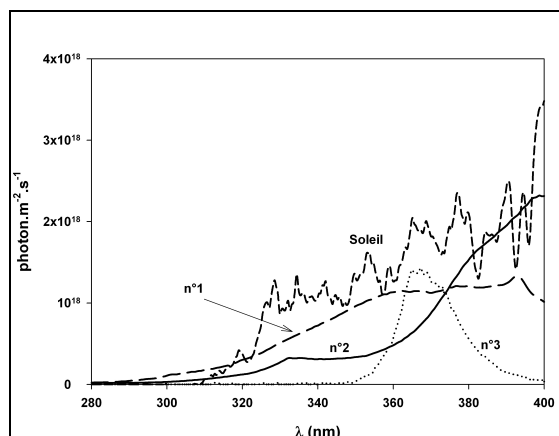
Connaissant la vitesse de disparition du PNA d'après l'analyse par HPLC, on peut déterminer  $\Delta N_{\text{PNA}}$  qui est le nombre de molécules de PNA disparues par unité de surface et de temps (en molécules.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>). Selon la relation [4], on peut alors connaître le nombre de photons absorbés ( $I_a$ ) par la solution en photon.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> :

$$I_a = \frac{\Delta N_{\text{PNA}}}{\Phi_{\text{PNA/pyr}}} \quad [4]$$

La valeur de  $I_a$  correspondant à une somme sur l'ensemble du spectre d'absorption du PNA, les intensités du flux photonique pour chaque longueur d'onde ( $I_o(\lambda)$ ) sont déterminées à partir de la relation [5] :

$$I_a = \sum_{\lambda} I_o(\lambda) \times (1 - 10^{-\text{DO}_{\lambda}}) \quad [5]$$

Avec  $I_o(\lambda)$  l'intensité réelle du flux photonique pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée en photon.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> et  $\text{DO}_{\lambda}$  l'absorbance de la solution de PNA à 10<sup>-5</sup> M à la longueur d'onde  $\lambda$ . Cette expérience nous a permis de calculer l'énergie du flux photonique reçue dans les trois enceintes d'irradiation utilisées. La forme du spectre d'émission des lampes est obtenue à l'aide d'une fibre optique (Ocean Optics SD 2000). Ces spectres d'émission sont ensuite normalisés en énergie à partir des résultats obtenus lors de l'actinométrie chimique au PNA/pyridine. La figure 18 représente les spectres d'émission des 3 enceintes d'irradiation utilisées.



**Figure 18 :** Spectres d'émission (en  $\text{photon.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) des différents systèmes d'irradiation et du soleil

### 3-3 Solutions synthétiques de nuage

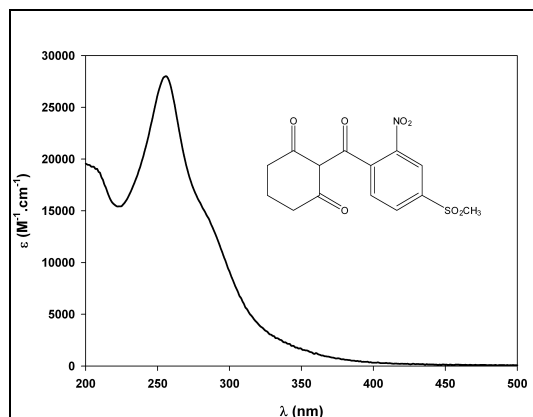
Les volumes prélevés de la phase aqueuse de nuages étant faibles (environ 30 mL par heure), des solutions synthétiques de nuage ont été élaborées par Mickaël Vaïtilingom (doctorant au laboratoire SEESIB) (tableau 12). Ces solutions miment les différentes influences des masses d'air échantillonnées au puy de Dôme et les concentrations des espèces chimiques ont été estimées à partir de la base de données existante depuis 2001. Ces solutions ont été utilisées pour réaliser différents tests préliminaires. La solution de nuage organique n'existe pas dans la réalité mais nous a permis de tester l'influence des espèces inorganiques sur la détection des radicaux hydroxyles (voir paragraphe 2-1-2-4 de la partie « Résultats »).

Composés	Concentrations ( $\mu\text{M}$ )		
	Océanique	Anthropique	Organique
Acétate	20,0	20,0	20,0
Formiate	14,5	14,5	14,5
Succinate	1,5	1,5	1,5
Oxalate	3,0	3,0	3,0
$\text{Cl}^-$	320,0	320,0	0,0
$\text{NO}_3^-$	70,0	200,0	0,0
$\text{SO}_4^{2-}$	34,8	50,0	0,0
$\text{Na}^+$	311,4	250,7	0,0
$\text{NH}_4^+$	70,0	200,0	0,0
$\text{K}^+$	10,0	10,0	0,0
$\text{Mg}^{2+}$	10,0	10,0	0,0
$\text{Ca}^{2+}$	40,0	40,0	0,0
pH	6,0 ~ 6,5	4,7 ~ 5,5	5,0

**Tableau 12 :** Composition chimique (en  $\mu\text{M}$ ) et pH des solutions synthétiques de nuage océanique, anthropique et organique

### 3-4 Irradiation de la mésotrione

La mésotrione a été choisie en tant que pesticide modèle pour l'étude de la photodégradation d'un pesticide dans l'eau de nuage puisque cette molécule absorbe la lumière au-delà de 300 nm, ce qui rend l'étude de sa photodégradation intéressante (figure 19).



**Figure 19 :** Coefficient d'absorption molaire de la mésotrione (en M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)

Les irradiations de la mésotrione ont été réalisées dans l'enceinte d'irradiation n°1. Des prélèvements réguliers sont effectués et conservés à 5°C jusqu'au moment de l'analyse qui se fait par HPLC/UV-Visible selon les conditions suivantes :

- Colonne Zorbax C18, 4,6 x 150 mm, 5 μm
- Débit : 0,5 mL.min<sup>-1</sup>
- Volume d'injection : 50 μL
- Longueur d'onde d'analyse : 254 nm
- Temps de rétention de la mésotrione : t<sub>r</sub> = 22 minutes
- Gradient : de 0 à 5 minutes : 25/75 acétonitrile (A)/eau milli-q acidifiée avec 3 ‰ d'acide formique (B) ; de 5 à 14 minutes : passage à 45/55 A/B ; composition maintenue constante jusqu'à 24 minutes ; de 24 à 30 minutes : retour à 25/75 A/B.

### 3-5 Détection de l'oxygène singulet

La détection de l'oxygène singulet est réalisée en présence d'alcool furfurylique. L'alcool furfurylique est connu pour réagir avec l'oxygène singulet avec une constante de réactivité de 1,2 x 10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (Haag *et al.* (1984)). Le suivi de la vitesse de dégradation de l'alcool furfurylique est réalisé par HPLC/UV-Visible selon les conditions suivantes :

- Colonne Zorbax C18, 4,6 x 150 mm, 5  $\mu\text{m}$
- Débit : 1 mL.min<sup>-1</sup>
- Volume d'injection : 50  $\mu\text{L}$
- Longueur d'onde d'analyse : 220 nm
- Temps de rétention de FA : 10 min
- Isocratique : 10/90 acétonitrile/eau milli-q

La réaction entre l'alcool furfurylique et l'oxygène singulet étant sélective (c'est-à-dire que la dégradation de l'alcool furfurylique n'est due qu'à sa réactivité avec l'oxygène singulet), la vitesse de dégradation de l'alcool furfurylique est égale à la vitesse de formation de l'oxygène singulet.

### **3-6 Expériences d'irradiation de solutions synthétiques de nuage et de la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme**

Afin de valider le modèle M2C2 (Model of Multiphase Cloud Chemistry) développé par le LaMP, les cinétiques de dégradation et de formation obtenues par irradiation photochimique et par simulation avec le modèle M2C2 des composés majeurs de la phase aqueuse des nuages ont été comparées. Pour cela, diverses expériences de photodégradation ont été réalisées, en partant de solutions simples (uniquement composées de peroxyde d'hydrogène et de fer) pour atteindre des solutions plus représentatives de la phase aqueuse des nuages, jusqu'à l'irradiation de la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme. Ces expériences de photodégradation ont été réalisées avec le système d'irradiation n°2 à 5°C. L'enceinte d'irradiation n°2, moins puissante que l'enceinte n°1, a été choisie afin d'être en mesure de suivre les évolutions des espèces de fer et du peroxyde d'hydrogène qui sont très rapides. L'ensemble des manipulations qui ont été réalisées est décrit dans le tableau 13.

Expériences	Concentration (µM)							pH	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>(II)</sup>	Fe <sup>(III)</sup>	Oxalate	Acétate	Formiate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
1	20	20						≈ 4,0	
2	20		20					≈ 4,0	
3	20	20	6					≈ 4,0	
4	20	20	6	3				≈ 4,0	
5	20	20	6	30				≈ 4,0	
6	20	20	6	3			200	≈ 4,0	
7	20					14,5		≈ 4,0	
8	20	20	6			14,5		≈ 4,0	
9	20	20	6			14,5	200	≈ 4,0	
10	20				20			≈ 4,0	
11	20	20	6		20			≈ 4,0	
12	20	20	6		20		200	≈ 4,0	
13	20				20	14,5		≈ 4,0	
14	20	20	6		20	14,5		≈ 4,0	
15	20	20	6	3	20	14,5		≈ 4,0	
16	20			3	20	14,5		≈ 4,0	
17	20	20	6	3	20	14,5	200	≈ 4,0	
18	20	20	6	30				≈ 4,0	
19	20		6					≈ 4,0	
20	20		20					≈ 4,0	
21	20			3				≈ 4,0	
22	20	20	6	3				7,5	
Phase aqueuse des nuages	23	0,8	0,8	0,9	0,1	0,5	0,1	3,4	5,3
	24	5	0,9	1,6	2,2	7	4,1	6,6	5,9
	25	20,8	0,4	0,8	1,8	16,5	12,7	26	7
	26	7,3	2,4	0,1	5,8	14,6	48,5	368,4	4,1
	27	4	0,4	0,4	27,1	5,6	3,3	9,9	5,5

**Tableau 13 : Description de l'ensemble des expériences réalisées**

Les expériences d'irradiation durent 45 minutes, des prélèvements sont réalisés à t = 0, 5, 10, 20, 30 et 45 minutes. Pour chaque prélèvement, le pH est contrôlé et une analyse par chromatographie ionique permet de connaître les concentrations des diverses espèces présentes en solution. Les concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et en fer sont déterminées en utilisant les techniques décrites précédemment. Pour l'instant, seulement les expériences n°1 à n°5 ont été simulées par le modèle M2C2 mais les simulations suivantes sont en cours de réalisation.

## **4- Expériences de biodégradation**

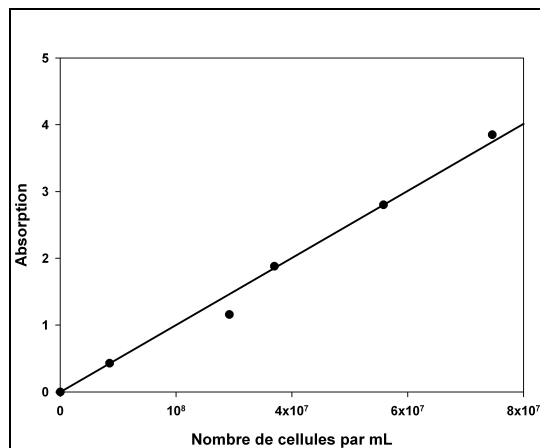
### **4-1 Culture des bactéries**

Les souches utilisées ont été isolées de la phase aqueuse des nuages et font partie de la collection de souches du laboratoire SEESIB (Université Blaise Pascal). Elles sont conservées sous forme d'aliqots de 3 mL à -80°C en présence de 10 % de glycérol (agent cryoprotecteur). Un aliqot est décongelé pour ensemercer le milieu de culture qui est soit du TS (trypcase-soja), soit du R2A en fonction de la souche utilisée (TS : 15 g de bio-trypcase, 5 g de bio-soyase, 5 g de NaCl, 2,5 g de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> et 2,5 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; R2A : 0,5 g d'amidon soluble, 0,5 g d'extrait de levure, 0,5 g de glucose, 0,5 g d'acide casaminique, 0,5 g de protéose peptone 3, 0,3 g de pyruvate de sodium, 0,3 g de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> et 0,05 g de MgSO<sub>4</sub>). Le milieu de culture TS est un milieu très nutritif qui permet une croissance rapide des

microorganismes mais qui peut leur provoquer un stress lorsqu'ils sont ensuite incubés dans des milieux plus pauvres pour les expériences de biodégradation (comme la phase aqueuse des nuages par exemple). Pour ces microorganismes, le milieu de culture R2A, moins riche en nutriment, a été utilisé. L'incubation des souches est réalisée à différentes températures (5°C, 17°C ou 27°C), ces températures représentant des conditions allant du plus défavorable au plus favorable pour la croissance des microorganismes. La croissance des microorganismes est arrêtée en fin de phase exponentielle.

#### 4-2 Calibration des souches

Pour effectuer les expériences de biodégradation en présence de bactéries, il est important de connaître parfaitement leur croissance, c'est-à-dire le nombre de bactéries par mL en fonction de la valeur de l'absorption du milieu de culture. Pour cela, les souches sont incubées dans un milieu de culture et l'absorption de ce milieu est mesurée régulièrement. Ceci nous permet de savoir au bout de combien de temps la solution atteint son absorption maximale, correspondant au développement maximal en nombre de bactéries. Ensuite, la souche est de nouveau cultivée et des dilutions successives de la culture sont réalisées à intervalles réguliers entre l'absorption à  $t = 0$  et l'absorption maximale puis étalées sur boîtes de Pétri. Ceci nous permet ensuite de comptabiliser le nombre de cellules ayant poussées sur la boîte et donc de connaître le nombre de cellules présentes par mL en fonction de l'absorption du milieu de culture (figure 20).



**Figure 20 :** Corrélation entre l'absorption du milieu de culture et le nombre de cellules par mL pour la souche *anthrobacter rhombi* (3b7) cultivée dans le milieu TS à 17°C

### **4-3 Expériences de biodégradation**

Dans la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme, il y a en moyenne environ  $10^5$  cellules.mL<sup>-1</sup> (Amato *et al.* (2005)). Cependant, il est difficile d'obtenir cette concentration avec précision (du fait de l'absorption très basse du milieu de culture pour de telles concentrations en bactéries) et ceci pourrait poser des problèmes pour la reproductibilité de ces expériences. Nous avons donc décidé de travailler avec  $10^6$  cellules.mL<sup>-1</sup> dans des solutions de nuage synthétique qui sont dix fois plus concentrées en espèces organiques et inorganiques que celles présentées dans le tableau 12, ceci afin de respecter les proportions rencontrées dans les nuages. La proportionnalité entre la concentration en bactéries et les vitesses de biodégradation a été préalablement vérifiée (Vaitilingom *et al.* (2009)).

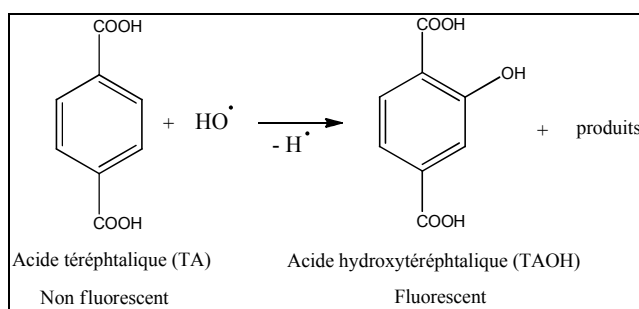
Les souches sont tout d'abord cultivées dans leur milieu de culture (TS ou R2A). Après avoir mesuré l'absorbance du milieu de culture, les bactéries sont centrifugées pendant 15 minutes à 4000 rpm. Le surnageant est éliminé puis un volume de NaCl 8 ‰ égal au volume de surnageant éliminé est ajouté au culot de bactérie. Après avoir bien homogénéisé l'ensemble par vortex, les bactéries sont de nouveau centrifugées pendant 15 minutes à 4000 rpm. Le surnageant est éliminé et la même opération est répétée encore deux fois : une fois avec NaCl 8 ‰ et une fois avec la solution de nuage synthétique utilisée par la suite pour la biodégradation. Après le dernier lavage, le surnageant est éliminé et un volume de milieu de nuage synthétique égal au volume de surnageant éliminé est ajouté, puis l'ensemble est homogénéisé par vortex. Grâce à la courbe de calibration préalablement réalisée (figure 20) et grâce à la mesure de l'absorbance, il est possible de connaître le volume exact de ce mélange à ajouter au milieu nuageux synthétique afin d'obtenir le nombre de cellules souhaité. La biodégradation des acides carboxyliques étudiés est suivie par chromatographie ionique.

## **5- Détection des radicaux hydroxyles**

### **5-1 Système d'irradiation**

La sonde choisie pour déterminer la formation des radicaux hydroxyles ainsi que leurs concentrations est l'acide téréphtalique (TA) (ce point sera développé en détail dans le paragraphe 2-1-1 de la partie « Résultats »). L'acide téréphtalique, non fluorescent, réagit avec les radicaux hydroxyles pour former l'acide hydroxytéréphtalique (TAOH) qui est fluorescent et d'autres produits (figure 21) (Fang *et al.* (1996)).





**Figure 21 : Réaction entre l'acide téréphtalique (TA) et les radicaux hydroxyles (HO•) produisant de l'acide hydroxytéréphtalique (TAOH)**

Le système d'irradiation utilisé est une lumière monochromatique à 313 nm obtenue avec une lampe au mercure haute pression (Osram HBO 200 W) équipée d'un monochromateur (Lot Oriol group). Le faisceau est parallèle et le réacteur est une cellule de fluorescence (4 faces polies et un trajet optique de 10 mm). La solution est continuellement agitée pendant l'irradiation. Le temps d'irradiation est de 20 minutes et les mesures sont faites toutes les 2 minutes. Dans un premier temps, il a été vérifié que la photolyse directe de TA et de TAOH n'avait pas lieu dans nos conditions (au niveau de l'intensité lumineuse et du temps d'irradiation).

## 5-2 Technique d'analyse

### 5-2-1 La détection de la formation des radicaux hydroxyles

TAOH étant fluorescent, le suivi de cette réaction se fait grâce à la mesure de la fluorescence avec un spectrofluorimètre Perkin-Elmer MPF 3 L. La longueur d'onde d'excitation est 320 nm et la longueur d'émission est 420 nm (ce qui correspond à la fluorescence maximale de TAOH). L'acquisition est réalisée à des longueurs d'onde d'excitation et d'émission constantes sur 1 minute, nous permettant ainsi de mesurer des concentrations en TAOH pouvant atteindre 0,1 nM.

### 5-2-2 Le rendement de la réaction

Afin de déterminer le taux de conversion de l'acide téréphtalique en acide hydroxytéréphtalique ( $Y_{\text{TAOH}}$ ), l'acide téréphtalique a été irradié dans l'enceinte d'irradiation n°1 en présence de sources de radicaux hydroxyles ( $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{NO}_3^-$ ) dans un réacteur de 50 mL pendant 8 heures minimum (temps nécessaire pour avoir une bonne précision sur la mesure de la vitesse de formation de TAOH). Les échantillons sont analysés directement après les prélèvements par HPLC équipée d'un détecteur UV et d'un détecteur de fluorescence. Les conditions utilisées sont les suivantes :

- Colonne Zorbax C18, 4,6 x 150 mm, 5  $\mu\text{m}$
- Débit : 1 mL.min<sup>-1</sup>
- Volume d'injection : 50  $\mu\text{L}$
- Longueurs d'onde d'analyse : 240 nm pour TA /  $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{em}} = 420 \text{ nm}$  pour TAOH
- $t_r(\text{TA}) = 5,2 \text{ minutes}$  ;  $t_r(\text{TAOH}) = 9,6 \text{ minutes}$
- Gradient : de 0 à 15 minutes : passage de 20/80 acétonitrile (A) / eau milli-q + tétrabutylammonium 5 mM ajusté à pH = 2,8 avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (B) à 30/70 A/B puis retour à 20/80 A/B à 16 minutes

Le rapport de la vitesse de formation de l'acide hydroxytéréphtalique et de la vitesse de disparition de l'acide téréphtalique donne le rendement de cette réaction ( $Y_{\text{TAOH}}$ ).

### 5-3 Utilisation du nitrobenzène

Pour des pH inférieurs à 3,8, l'acide téréphtalique précipite et il est alors difficile de mesurer les vitesses de formation des radicaux hydroxyyles dans la phase aqueuse des nuages. Même si les nuages ayant un pH inférieur à 3,8 sont extrêmement rares (seulement 5 sur 194 prélèvements), une autre sonde, le nitrobenzène, a été utilisée pour caractériser les vitesses de formation des radicaux hydroxyyles dans ces cas-là ( $k_{\text{nitrobenzene,HO}^\bullet} = 4,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (Buxton *et al.* (1988)). Le nitrobenzène réagit avec les radicaux hydroxyyles pour former différents nitrophénols. La vitesse de dégradation du nitrobenzène correspond directement à la vitesse de formation des radicaux hydroxyyles.

La phase aqueuse des nuages est irradiée au monochromateur à 313 nm en présence de 200  $\mu\text{M}$  de nitrobenzène. Des prélèvements réguliers sont analysés par HPLC/UV-Visible selon les conditions suivantes :

- Colonne Zorbax C18, 4,6 x 250 mm, 5  $\mu\text{m}$
- Débit : 1 mL.min<sup>-1</sup>
- Volume d'injection : 50  $\mu\text{L}$
- Longueur d'onde d'analyse : 210 nm
- Temps de rétention du nitrobenzène : 7 minutes
- Isocratique : 50/50 acétonitrile/eau milli-q

## Résultats

---

La partie « Résultats » se décompose en deux grandes sections. La première traite de la caractérisation de la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme en fonction de l'origine des masses d'air et présente l'ensemble des mesures réalisées. La deuxième section porte sur la réactivité de la phase aqueuse des nuages et notamment sur la quantification des vitesses de formation des radicaux hydroxyles et sur la dégradation des composés organiques présents dans la phase aqueuse des nuages.

### **1- Caractérisation de la phase aqueuse des nuages**

Depuis 2001, la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme est analysée et sa composition chimique est caractérisée par la mesure de paramètres physico-chimiques (pH, conductivité et potentiel d'oxydoréduction) et de la concentration des espèces organiques et inorganiques majoritaires ainsi que du carbone organique total (TOC). Ces analyses ont été effectuées dans le cadre du Service d'Observation BEAM (2002-2008) qui réunit différents laboratoires de l'Université Blaise Pascal (LaMP/OPGC, LPMM et SEESIB). Ce travail se poursuivra dans le cadre du nouveau SOERE ROSEA. Les données sont ensuite mises à la disposition de la communauté scientifique à l'adresse suivante : <http://wwwobs.univ-bpclermont.fr/SO/beam/data.php>.

Les nuages étant capables de dissoudre des composés chimiques tels que les polluants par exemple et de les transporter sur de longues distances, cette étude nous permet de mieux comprendre l'importance de l'origine de la masse d'air sur la composition chimique de la phase aqueuse des nuages et donc sur sa capacité oxydante. Le tableau 14 rapporte les mesures effectuées pour chaque prélèvement.

- Résultats : Caractérisation de la phase aqueuse des nuages -

Événement	Date	Nombre de prélèvements	Origine	pH	Conductivité	Potentiel rédox	Spéciation du fer	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TOC	Chromatographie ionique	Aldéhydes	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
1	08/02/2001	6	SO/O/NO		■		■			■		
2	13/02/2001	9	O/NO/N				■			■		
3	17/02/2001	11	N/NE	■			■			■		
4	22/02/2001	18	N	■			■			■		
5	28/02/2001	12	NO/O	■			■			■		
6	01/03/2001	8	SO	■			■		■	■		
7	08/03/2001	2	O	■			■			■		
8	05/04/2001	1	SO				■		■	■		
9	14/02/2002	1	SO	■			■	■	■	■		
10	22/02/2002	1	O	■			■			■		
11	27/02/2002	1	SO	■			■	■	■	■		
12	28/02/2002	1	O	■			■	■	■	■		
13	07/03/2002	1	NO	■			■	■	■	■		
14	26/04/2002	1	O	■			■		■			
15	03/05/2002	1	O	■			■	■	■	■		
16	11/05/2002	1	NO	■			■	■	■	■		
17	30/04/2003	1	O	■			■	■				
18	06/05/2003	1	S	■			■					
19	10/05/2003	1	O	■			■	■	■			
20	14/01/2004	9	O	■			■	■	■			
21	21/01/2004	10	NO	■			■	■	■			
22	16/02/2004	2	NE	■	■	■	■	■	■			
23	17/02/2004	4	NE/N	■	■	■	■	■	■			
24	08/03/2004	5	NE	■	■	■	■	■	■			
25	06/04/2004	5	O	■	■	■	■	■	■			
26	22/04/2004	3	SO	■	■	■	■	■	■			
27	25/06/2004	2	O	■	■	■	■	■	■			
28	08/07/2004	1	O	■	■	■	■	■	■			
29	23/09/2004	4	NO	■	■	■	■	■	■			
30	17/11/2004	3	NO	■	■	■	■	■	■	■		
31	16/12/2004	4	SO/O	■	■	■	■	■	■	■		
32	19/01/2005	4	NO	■	■	■	■	■	■	■		
33	18/04/2005	3	SO	■	■	■	■	■	■	■		
34	22/05/2005	6	O/NO	■	■	■	■	■	■	■		
35	07/06/2005	5	O/NO	■	■	■	■	■	■	■		
36	28/09/2005	4	NO	■	■	■	■	■	■	■		
37	03/10/2005	6	NE	■	■	■	■	■	■	■		
38	18/10/2005	2	S	■	■	■	■	■	■	■		
39	18/09/2006	2	O	■	■	■	■	■	■	■		
40	04/10/2006	4	O	■	■	■	■	■	■	■		
41	13/12/2007	1	NE	■	■	■	■	■	■	■		
42	17/01/2008	1	NO	■	■	■	■	■	■	■		
43	29/02/2008	1	O	■	■	■	■	■	■	■		
44	21/04/2008	1	SO	■	■	■	■	■	■	■		
45	09/10/2008	1	SO	■	■	■	■	■	■	■		
46	17/11/2008	1	N	■	■	■	■	■	■	■	■	■
47	01/12/2008	1	NE	■	■	■	■	■	■	■	■	■
48	27/01/2009	1	N	■	■	■	■	■	■	■	■	■
49	09/02/2009	1	O	■	■	■	■	■	■	■	■	■
50	17/02/2009	1	NO	■	■	■	■	■	■	■	■	■
51	24/02/2009	1	N	■	■	■	■	■	■	■	■	■
52	30/03/2009	1	NE	■	■	■	■	■	■	■	■	■
53	03/11/2009	1	O	■	■	■	■	■	■	■	■	■
54	23/11/2009	1	O	■	■	■	■	■	■	■	■	■
55	08/01/2010	1	NE	■	■	■	■	■	■	■	■	■
56	26/01/2010	1	NE	■	■	■	■	■	■	■	■	■
57	19/02/2010	1	NO	■	■	■	■	■	■	■	■	■
58	04/03/2010	1	NE	■	■	■	■	■	■	■	■	■
59	31/03/2010	1	O	■	■	■	■	■	■	■	■	■
60	31/05/2010	1	NO	■	■	■	■	■	■	■	■	■
61	01/06/2010	1	O	■	■	■	■	■	■	■	■	■
62	08/06/2010	1	S	■	■	■	■	■	■	■	■	■
63	16/06/2010	1	NE	■	■	■	■	■	■	■	■	■
64	18/06/2010	1	S	■	■	■	■	■	■	■	■	■
65	16/09/2010	1	O	■	■	■	■	■	■	■	■	■
66	19/01/2011	1	N	■	■	■	■	■	■	■	■	■
67	02/02/2011	1	O	■	■	■	■	■	■	■	■	■
68	24/02/2011	1	O	■	■	■	■	■	■	■	■	■
69	28/03/2011	1	NO	■	■	■	■	■	■	■	■	■
70	31/03/2011	1	O	■	■	■	■	■	■	■	■	■
71	12/04/2011	1	NO	■	■	■	■	■	■	■	■	■
72	28/04/2011	1	NE	■	■	■	■	■	■	■	■	■
73	20/07/2011	1	N	■	■	■	■	■	■	■	■	■

**Tableau 14 :** Tableau récapitulatif des mesures effectuées pour l'ensemble des prélèvements réalisés depuis 2001. Les prélèvements réalisés dans le cadre de ma thèse sont encadrés en rouge.

Ce travail a donné lieu à un article en cours de rédaction dont les conclusions majeures sont récapitulées ci-dessous. La méthode de classification des masses d'air entre les différentes catégories (océanique, continental et anthropique (correspondant aux masses d'air les plus polluées)) est détaillée puis la distribution des paramètres physico-chimiques ainsi que de l'ensemble des composés mesurés dans la phase aqueuse des nuages (composés inorganiques, acides carboxyliques, aldéhydes, peroxyde d'hydrogène, Fe<sup>(II)</sup> et Fe<sup>(III)</sup>) sont décrits pour chaque type de masse d'air.

### 1-1 Méthode de classification des masses d'air

Au cours de ces 3 années de thèse (2008-2011), 28 nouveaux prélèvements de la phase aqueuse des nuages ont été réalisés, renforçant ainsi la base de données existante depuis 2001. Pour chaque prélèvement, une analyse chromatographique est systématiquement réalisée, permettant ainsi de déterminer la concentration des anions et cations majeurs (acétate, formiate, chlorure, nitrate, succinate, malonate, sulfate, oxalate, sodium, potassium, ammonium, magnésium et calcium). Parallèlement, les concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en Fe<sup>(III)</sup>/Fe<sup>(II)</sup>, en NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et en aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, glyoxal, méthylglyoxal et hydroxyacétaldéhyde) sont déterminées. La quantification des aldéhydes et des ions nitrites, développée pendant ces trois années, permet de renforcer la base de données existante et d'améliorer notre connaissance de la composition chimique des gouttelettes. Enfin, des paramètres tels que le pH, la conductivité, le potentiel d'oxydoréduction et la TOC sont également mesurés. Les valeurs minimale, maximale et moyenne de toutes les mesures réalisées depuis 2001 sont présentées dans le tableau 15.

		Acétate	Formiate	Succinate	Malonate	Oxalate	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Hydroxyacétaldéhyde	Glyoxal	Méthylglyoxal
C (µg.m <sup>-3</sup> )	Minimum	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,003	0,002	0,002	0,001	n.d.
	Maximum	1,28	0,66	0,11	0,05	0,29	0,099	0,018	0,047	0,045	0,027
	Moyenne	0,15	0,12	0,02	0,01	0,04	0,022	0,005	0,010	0,007	0,020

		Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>(II)</sup>	Fe <sup>(III)</sup>
C (µg.m <sup>-3</sup> )	Minimum	0,01	0,01	0,05	0,01	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.
	Maximum	3,77	13,45	3,57	0,66	4,05	2,84	1,53	0,38	8,19	0,31	0,12	0,10
	Moyenne	0,52	1,46	0,85	0,19	0,39	0,51	0,09	0,05	0,25	0,07	0,01	0,007

		pH	E <sub>n</sub> (mV)	C (µS.cm <sup>-1</sup> )	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	LWC (g.m <sup>-3</sup> )
Minimum		3,1	-172	3,5	0,3	0,05
Maximum		7,6	222	348	25	0,85
Moyenne		5,5	34	49,5	4,8	0,29

**Tableau 15 : Valeurs minimale, maximale et moyenne de toutes les mesures de la phase aqueuse des nuages réalisées depuis 2001**

Afin de mettre en avant l'influence de l'origine de la masse d'air sur la composition chimique des gouttelettes de nuages, les événements nuageux sont classés en fonction de leurs

rétrotrajectoires suivant 4 secteurs géographiques différents (Ouest (O), Nord-Ouest/Nord (NO/N), Nord-Est (NE) et Sud/Sud-Ouest (S/SO)). Cependant, cette classification n'est pas suffisante pour décrire correctement l'influence des masses d'air et pour permettre des comparaisons avec d'autres études réalisées sur d'autres sites de mesure. Ainsi, quatre catégories, correspondant chacune à des influences de masses d'air différentes, ont été proposées (« océanique », « continental », « anthropique » et « Saharien »). Afin de compléter la classification proposée par Marinoni *et al.* (2004), une différenciation a été faite entre les masses d'air de type continental et les masses d'air de type anthropique, de façon à mettre en avant le caractère pollué de certaines masses d'air dû aux émissions anthropiques. Les évènements de type Saharien étant très rares (seulement 4 sur 194 prélèvements), la discussion portera uniquement sur les masses d'air de type océanique, continental et anthropique. La classification des masses d'air selon Marinoni *et al.* (2004) est basée sur 2 paramètres (dont les valeurs seuils sont rappelées dans le tableau 16) : le TIC (Total Ionic Content) (en  $\text{mg.L}^{-1}$  ou en  $\mu\text{eq.L}^{-1}$ ) et les concentrations massiques atmosphériques ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) (ou Cloud Water Loading CWL), calculées en multipliant le TIC par le LWC (Liquid Water Content) (en  $\text{g.m}^{-3}$ ).

	Anthropique	Continental	Océanique
TIC ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	> 40	15 < TIC < 40	< 15
TIC ( $\mu\text{eq.L}^{-1}$ )	> 550	250 < TIC < 550	< 250
CWL ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	> 15	4 < AC < 15	< 4

**Tableau 16 : Classification des masses d'air proposée par Marinoni *et al.* (2004)**

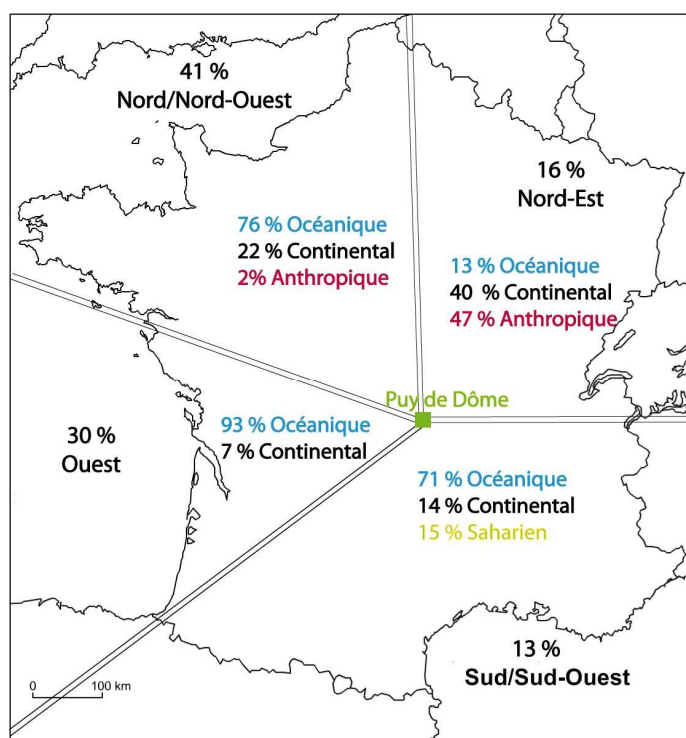
Cependant, pour certains prélèvements, les valeurs de TIC et de CWL sont en désaccord (par exemple,  $\text{TIC} > 40 \text{ mg.L}^{-1}$  alors que  $\text{CWL} < 15 \mu\text{g.m}^{-3}$ ). Pour s'affranchir de ce problème, la concentration en nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) est utilisée en tant que 3<sup>ème</sup> critère de référence, l'abondance des ions nitrates étant un marqueur de l'activité anthropique (voir le paragraphe 3-2 de la partie bibliographique). De plus, la rétrotrajectoire des masses d'air sur 3 jours est toujours contrôlée (au niveau de sa trajectoire et de son temps de résidence au-dessus des océans et des continents) afin de confirmer l'influence choisie pour chaque évènement nuageux. Ainsi, une nouvelle classification plus affinée a été proposée. Le tableau 17 récapitule les valeurs minimales, maximales et moyennes obtenues pour chaque critère de référence utilisé pour définir les différents types de masses d'air.

		Anthropique	Continental	Océanique
TIC ( $\mu\text{eq.L}^{-1}$ )	moyenne	872	600	327
	min	99	245	19
	max	1930	2504	1585
CWL ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )	moyenne	12	7	2
	min	11	4	0
	max	15	15	6
[NO <sub>3</sub> ] ( $\mu\text{eq.L}^{-1}$ )	moyenne	390	117	35
	min	229	21	1
	max	517	298	128

**Tableau 17 : Critères de sélection utilisés pour la classification des masses d'air anthropiques, continentales et océaniques**

### 1-2 Répartition des masses d'air

Les événements provenant des secteurs Ouest et Nord-Ouest/Nord sont les plus abondants, représentant 71 % des masses d'air échantillonnées au sommet du puy de Dôme depuis 2001. La majorité des événements en provenance de ces deux secteurs est sous influence océanique (figure 22).



**Figure 22 : Répartition des masses d'air en fonction des différents secteurs géographiques et de leurs influences**

Les masses d'air provenant du secteur Ouest sont majoritairement sous l'influence de l'océan Atlantique (93 % des masses d'air échantillonnées sont de type océanique), alors que

les masses d'air en provenance du secteur Nord-Ouest/Nord sont également soumises à des influences continentales provenant de la Grande-Bretagne (76 % des évènements sont de type océanique et 22 % de type continental). Le secteur Nord-Est est caractérisé par des masses d'air ayant une forte influence anthropique en raison de leur passage au-dessus de l'Europe de l'Est (40 % des évènements sont sous influence continentale et 47 % sous influence anthropique). Les masses d'air en provenance du secteur Sud-Est/Sud sont influencées par un caractère océanique marqué (71 % des évènements), par une légère influence saharienne (15 %) et par une influence continentale provenant de l'Espagne (14 %). Depuis 2001, 68 % des masses d'air échantillonnées sont de type océanique, 22 % de type continental, 8 % sous influence anthropique et seulement 2 % sous influence Saharienne.

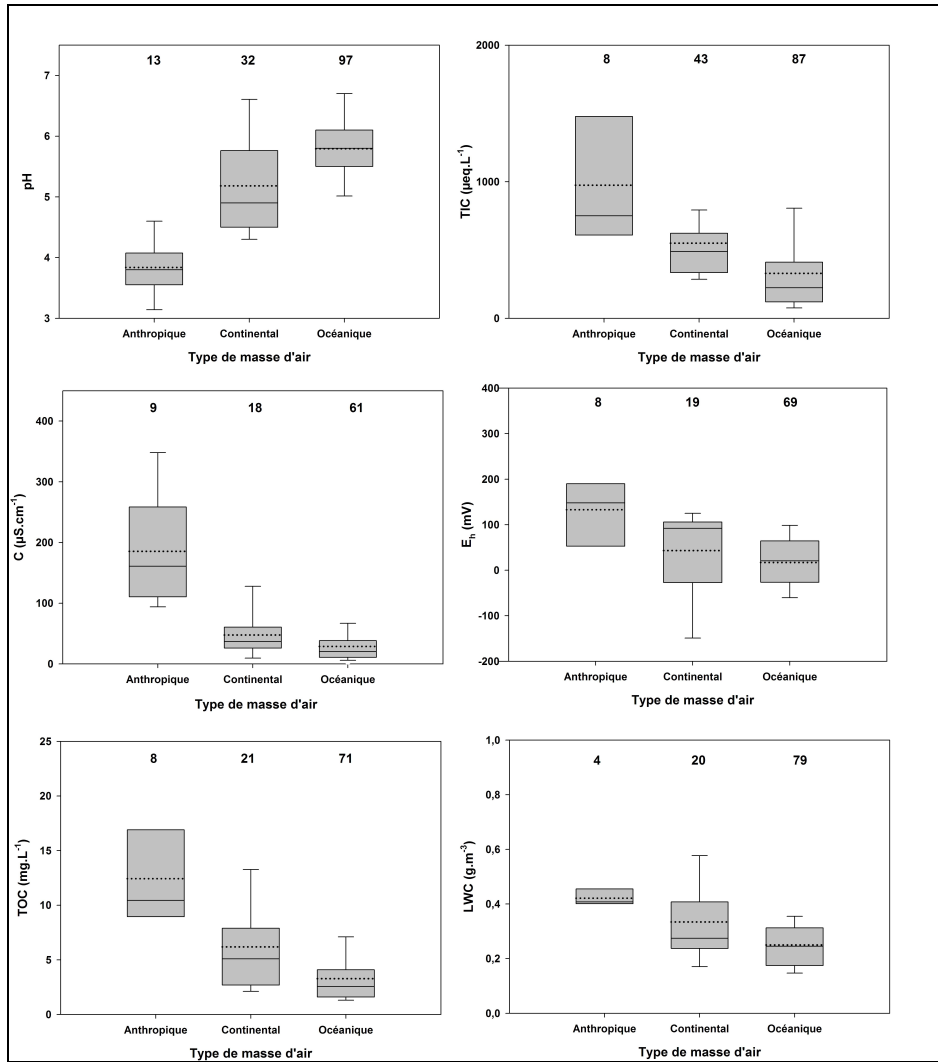
### 1-3 Etudes des paramètres physico-chimiques en fonction de l'origine des masses d'air

Dans cette partie, les paramètres physico-chimiques mesurés sont analysés statistiquement (minimum, maximum, moyenne, médiane, ...) en fonction du type de masses d'air (tableau 18 et figure 23). Les principales conclusions sont rappelées ci-dessous.

	pH	C ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	TIC ( $\mu\text{eq.L}^{-1}$ )	TOC ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	E <sub>h</sub> (mV)	LWC ( $\text{g.m}^{-3}$ )
<b>Nombre d'échantillons</b>	<b>142</b>	<b>88</b>	<b>138</b>	<b>100</b>	<b>96</b>	<b>103</b>
<b>Minimum</b>	3,1	3	19,5	0,3	-172	0,05
<b>Maximum</b>	7,6	348	3223,6	25,0	348	0,85
<b>Moyenne</b>	5,5	50	508,5	5,1	34	0,29
<b>Médiane</b>	5,7	27	344,1	3,6	28	0,28

**Tableau 18 :** Valeurs minimum, maximum, moyenne et médiane pour le pH, la conductivité, le TIC, la TOC, le potentiel d'oxydoréduction et le LWC de la phase aqueuse des nuages au puy de Dôme

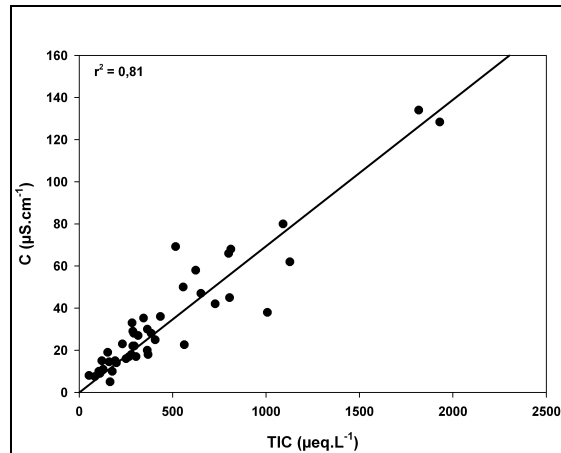




**Figure 23 :** Distribution du pH, du contenu total en ions (TIC), de la conductivité (C), du potentiel d'oxydoréduction ( $E_h$ ), du carbone organique total (TOC) et du contenu en eau liquide (LWC) pour les différents types de masse d'air échantillonnée au puy de Dôme. Les numéros figurant au-dessus des box plots correspondent au nombre d'échantillons analysés. Les parties inférieure et supérieure des box plots correspondent au 25<sup>ème</sup> et au 75<sup>ème</sup> centiles. La ligne pleine et la ligne pointillée représentent respectivement les valeurs médiane et moyenne. Les parties inférieures et supérieures des segments correspondent aux 10<sup>ème</sup> et 90<sup>ème</sup> centiles (un minimum de 9 valeurs est nécessaire pour les représenter).

Les masses d'air anthropiques sont les plus acides (avec un pH moyen de 4,0) et elles ont des valeurs de conductivité et de TIC plus élevées que les autres types de masses d'air (en raison des quantités supérieures d'espèces ioniques dans les zones polluées). Ceci s'explique par le fait que les émissions anthropiques augmentent la charge en ions et notamment en acides forts (comme  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). La TOC est également plus élevée dans les masses d'air de type anthropique, ce qui prouve que la matière organique, et notamment les acides carboxyliques, ont d'importantes sources d'origine anthropique. Quel que soit le type de

masses d'air considéré, une bonne corrélation ( $R^2 = 0,81$ ) a été observée entre la conductivité et le TIC (figure 24).



**Figure 24 : Corrélation entre la conductivité C (en  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ ) et le TIC (en  $\mu\text{eq.L}^{-1}$ ) pour 44 prélèvements**

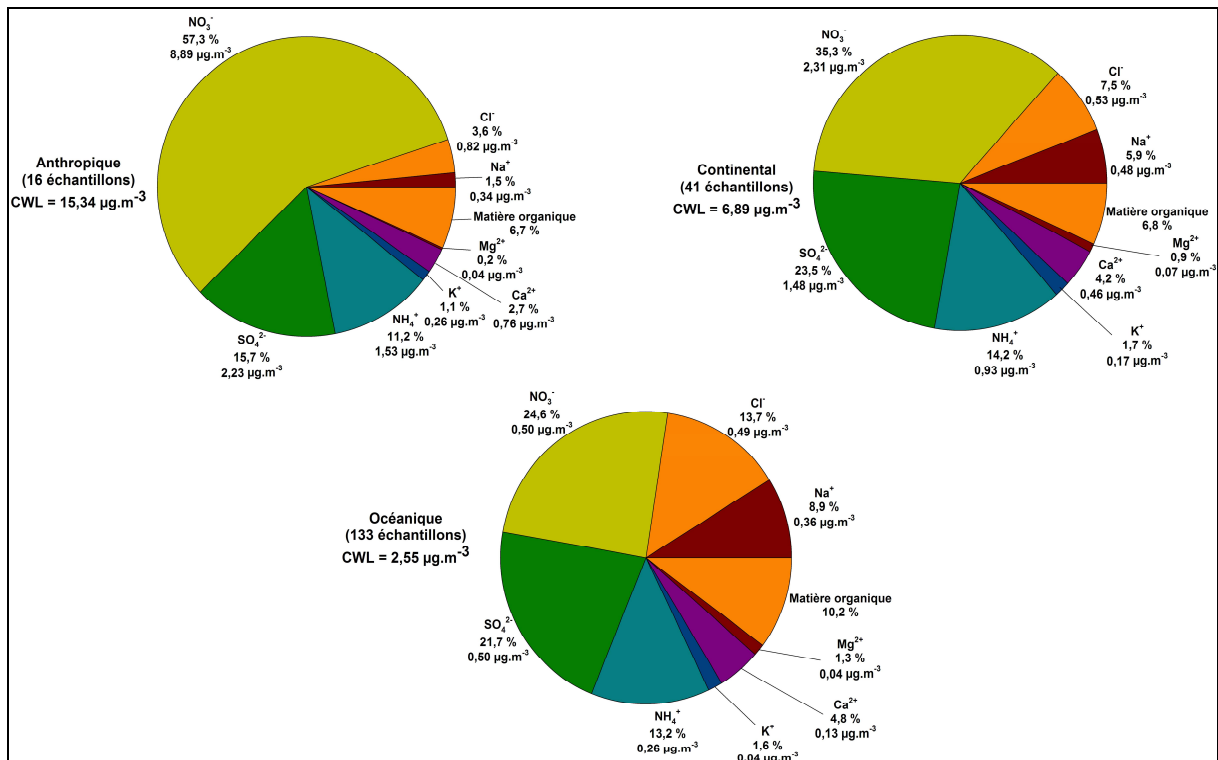
L'interprétation de la variation du potentiel d'oxydoréduction entre les différents types de masse d'air est compliquée puisqu'il dépend de différents paramètres tels que le pH, la température ainsi que la présence de couples oxydant/réducteur à différentes concentrations. Cependant, il est intéressant de noter que pour les masses d'air anthropiques, le potentiel d'oxydoréduction est toujours positif, montrant ainsi que les nuages pollués sont des milieux oxydants, alors que les nuages de type continental et océanique peuvent être soit oxydants, soit réducteurs. Les métaux de transitions, dont les sources majoritaires sont anthropiques (combustion de carburants fossiles, industries et incinération des déchets), sont plus abondants dans les masses d'air polluées (Allen *et al.* (2001) ; Pacyna *et al.* (2009)) et les couples tels que  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ont des potentiels d'oxydoréduction positifs contrairement à ceux des espèces caractéristiques des masses d'air de type océanique (comme les couples  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$ ,  $\text{Na}^+/\text{Na}$  et  $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$  par exemple) qui ont des potentiels d'oxydoréduction négatifs. Ceci pourrait expliquer les valeurs de potentiels d'oxydoréduction supérieures pour les masses d'air anthropiques. Cependant, des études supplémentaires sont nécessaires pour valider cette conclusion.

#### **1-4 Etude de la composition chimique de la phase aqueuse des nuages en fonction de l'origine des masses d'air**

Pour cette étude, toutes les concentrations ont été converties de  $\text{mol.L}^{-1}$  en  $\text{g.m}^{-3}$  (en prenant en compte les valeurs de LWC) afin d'avoir une approche environnementale.

### 1-4-1 Les composés inorganiques

La figure 25 montre la contribution de chaque composé inorganique détecté par chromatographie ionique par rapport à la somme des concentrations atmosphériques (de l'anglais Cloud Water Loading (CWL)) des composés organiques et inorganiques pour les différents types de masses d'air. Le pourcentage attribuable à la matière organique (c'est-à-dire aux différents composés organiques détectés) est également rappelé pour chaque type de masses d'air.



**Figure 25 : Distribution des espèces inorganiques en fonction du type de masses d'air. La valeur du CWL indiquée pour chaque influence correspond au CWL moyen de chaque type de masses d'air**

Les ions nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) sont les ions les plus abondants dans l'ensemble des masses d'air prélevées au sommet du puy de Dôme, représentant respectivement 29,1 %, 21,7 % et 13,4 % de la somme des concentrations atmosphériques (CWL) de chaque espèce. Les mêmes tendances ont déjà été observées au puy de Dôme (Marinoni *et al.* (2004)) mais également lors de campagnes de mesures effectuées sur différents sites (Khwaja *et al.* (1995) ; Möller *et al.* (1996) ; Cini *et al.* (2002) ; Löflund *et al.* (2002) ; Moore *et al.* (2004) ; Aleksic *et al.* (2009)). Les sources d'ions nitrate, sulfate et ammonium peuvent être d'origine particulaire (à partir de particules de sulfate d'ammonium ou de nitrate d'ammonium) ou d'origine gazeuse (à partir de SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> et

NH<sub>3</sub>) (cf paragraphe 1-3-2 de la partie « Etude bibliographique »). Les ions nitrates sont présents en plus grande concentration dans les masses d'air de type anthropique (8,9 µg.m<sup>-3</sup>) et ils contribuent à plus de la moitié de la somme des concentrations atmosphériques de chaque espèce (57,3 %). De manière générale, les ions nitrate, sulfate et ammonium sont plus concentrés dans les masses d'air anthropiques (respectivement 8,9, 2,2 et 1,5 µg.m<sup>-3</sup>) que dans les masses d'air continentales (respectivement 2,3, 1,5 et 0,9 µg.m<sup>-3</sup>) et océaniques (respectivement 0,5, 0,5 et 0,3 µg.m<sup>-3</sup>). La figure 25 montre également que les contributions des ions sodium et chlorure sont supérieures dans les masses d'air océaniques que dans les masses d'air continentales et anthropiques. La concentration en Na<sup>+</sup> est approximativement la même quelque soit le type de masses d'air, alors que la concentration en Cl<sup>-</sup> est supérieure pour les masses d'air anthropiques (0,49 µg.m<sup>-3</sup> pour les masses d'air océaniques et 0,82 µg.m<sup>-3</sup> pour les masses d'air anthropiques). En effet, les ions chlorures, comme les ions sodiums, ont une source marine à partir des particules de NaCl, mais ils peuvent également avoir une source anthropique à partir du transfert de HCl gazeux dans la phase aqueuse des nuages (Sellegrì *et al.* (2003b)), HCl étant émis essentiellement lors de la combustion des énergies fossiles (McCulloch *et al.* (1999)). La concentration en ions calcium est plus importante dans les masses d'air anthropiques et continentales que dans les masses d'air océaniques, montrant que la contribution de leurs sources d'origine terrestre (à partir du gypse CaSO<sub>4</sub>, de la calcite CaCO<sub>3</sub> ou encore de la dolomite CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) est plus importante que leur source marine (à partir des particules de CaCl<sub>2</sub>) (Yoboué *et al.* (2005)).

Les tendances obtenues pour les espèces inorganiques présentes dans la phase aqueuse des nuages au puy de Dôme peuvent être confrontées aux études antérieures réalisées sur d'autres sites de mesures. A titre d'exemple, la phase aqueuse des nuages a été échantillonnée dans l'une des zones les plus industrialisées de l'Europe (appelée « triangle noir ») et les concentrations mesurées sont similaires aux concentrations relevées au puy de Dôme pour les masses d'air anthropiques (Blas *et al.* (2008)). En ce qui concerne les masses d'air océaniques, les concentrations relevées au puy de Dôme sont en accord avec celles mesurées à Puerto Rico et provenant essentiellement de l'océan Atlantique (Gioda *et al.* (2009) ; Reyes-Rodríguez *et al.* (2009)).

La mesure des concentrations des ions nitrites a été réalisée pour 25 prélèvements (cf tableau 19). Les ions nitrites étant mesurés depuis 2008, contrairement aux autres composés inorganiques qui sont mesurés depuis 2001, leur distribution est traitée à part pour plus de clarté. La concentration des ions nitrites est faible par rapport aux autres composés

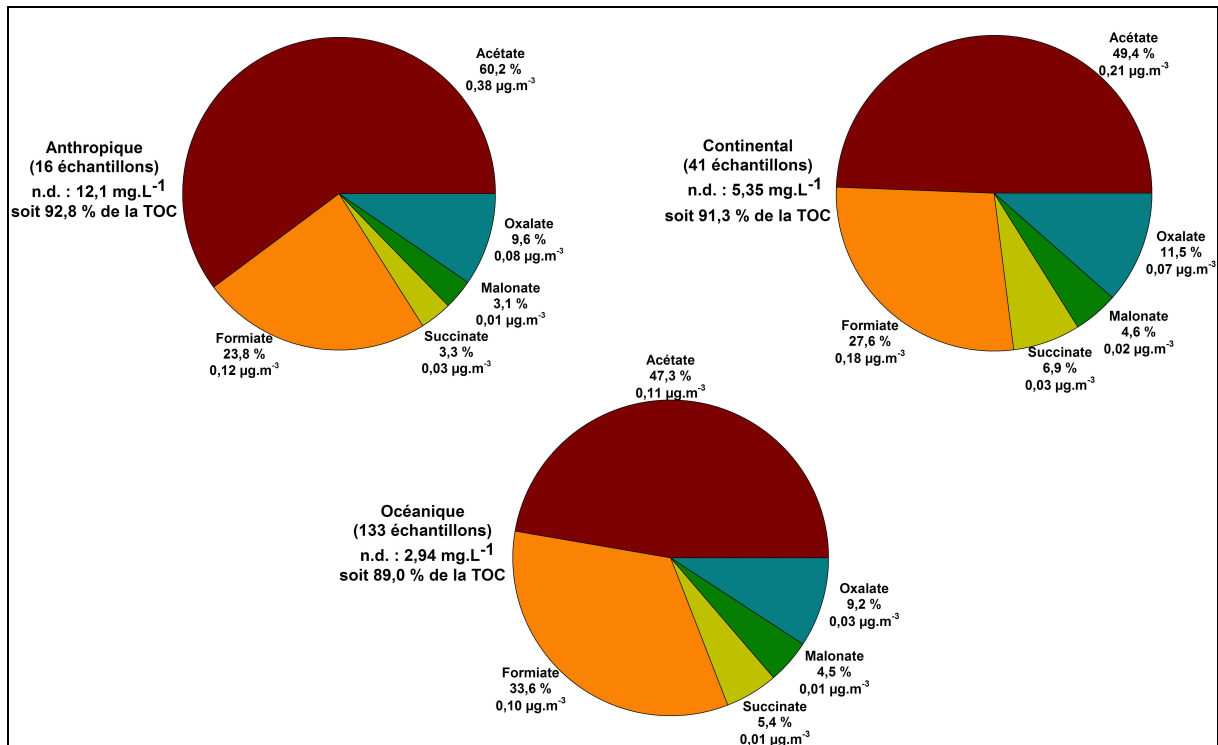
inorganiques, variant entre 0,01 et 0,66  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Nous avons pu également constater que les ions nitrites sont plus concentrés dans les masses d'air anthropiques (concentration moyenne égale à 0,39  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) que dans les masses d'air continentale (0,18  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) et océanique (0,16  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ). En effet, dans la partie bibliographique, nous avons vu que les ions nitrites peuvent être produits lors de la photolyse des ions nitrates, qui sont plus abondants dans les zones polluées (sources en  $\text{NO}_x$ ). Des mesures et des études supplémentaires sont nécessaires pour observer certaines tendances.

Date de prélèvement	Secteur géographique	Types de masses d'air	$[\text{NO}_2]$ ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ )
17/11/2008	Nord	Océanique	0,02
01/12/2008	Nord-Est	Continental	0,01
27/01/2009	Nord	Océanique	n.d.
17/02/2009	Nord-Ouest	Continental	0,04
24/02/2009	Nord	Continental	0,08
03/11/2009	Ouest	Océanique	0,05
23/11/2009	Ouest	Océanique	n.d.
08/01/2010	Nord-Est	Continental	0,30
26/01/2010	Nord-Est	Anthropique	0,42
19/02/2010	Nord-Ouest	Océanique	0,20
04/03/2010	Nord-Est	Continental	0,59
31/03/2010	Ouest	Océanique	n.d.
31/05/2010	Nord-Ouest	Continental	0,08
01/06/2010	Ouest	Océanique	0,01
08/06/2010	Sud	Continental	0,12
16/06/2010	Nord-Est	Continental	0,03
18/06/2010	Nord-Est	Océanique	0,15
16/09/2010	Ouest	Océanique	0,09
19/01/2011	Nord	Continental	0,36
02/02/2011	Ouest	Océanique	0,02
24/02/2011	Ouest	Océanique	0,05
28/03/2011	Sud-Ouest	Océanique	0,10
31/03/2011	Ouest	Océanique	0,38
12/04/2011	Nord-Ouest	Océanique	0,66
28/04/2011	Nord	Anthropique	0,35

**Tableau 19 :** Concentrations des ions nitrites mesurées pour 25 prélèvements de la phase aqueuse des nuages

#### *1-4-2 Les acides carboxyliques*

La figure 26 montre la contribution des acides carboxyliques mesurés dans la phase aqueuse des nuages par rapport au carbone organique total (TOC) pour les différents types de masses d'air. Leurs contributions sont calculées en considérant la masse de carbone de chaque acide carboxylique par rapport au TOC des masses d'air échantillonnées.



**Figure 26 :** Distribution des acides carboxyliques majoritairement présents dans la phase aqueuse des nuages en fonction du type de masses d'air. n.d. = non déterminé. La concentration de la TOC en mg.L<sup>-1</sup> et le pourcentage correspondant respectivement à la concentration et au pourcentage de la matière organique non déterminée. Les pourcentages associés aux acides sont les pourcentages de chaque acide par rapport à la concentration totale des acides mesurés.

Les acides acétique et formique sont les acides carboxyliques les plus abondants de la phase aqueuse des nuages (dont les concentrations moyennes mesurées sont respectivement de 0,17 et de 0,12 µg.m<sup>-3</sup>), comme cela a été constaté par d'autres études (Khwaja *et al.* (1995) ; Chebbi *et al.* (1996) ; Khare *et al.* (1999) ; Löflund *et al.* (2002) ; Marinoni *et al.* (2004)). Les acides carboxyliques présents dans les phases aqueuses atmosphériques ont différentes sources, comme leur transfert dans la phase aqueuse à partir de leurs émissions gazeuses ou particulaires d'origine biogénique et anthropique ou des sources indirectes résultantes des transformations chimiques de divers composés (cf paragraphe 1-3-1-1 de la partie « Etude bibliographique ») (Khare *et al.* (1999)). Par exemple, l'acide formique semble majoritairement issu de l'oxydation du méthanol à partir des radicaux hydroxyles (Deguillaume *et al.* (2009)). L'acide acétique, quant à lui, est produit en phase aqueuse par l'oxydation de divers alcools (comme l'éthanol, l'éthylène glycol ou encore l'isopropanol). De plus, le transfert de la phase gaz à la phase aqueuse des nuages constitue une source importante d'acides acétique et formique, dont les constantes de Henry sont respectivement égales à 5,5 et 5,4 × 10<sup>3</sup> M.atm<sup>-1</sup> (Staudinger *et al.* (1996)). Les acides acétique et formique pourraient aussi être produits par l'activité microbienne de la phase aqueuse des nuages, ces

deux acides étant des intermédiaires souvent rencontrés dans les voies métaboliques de divers microorganismes (Kegg Metabolic Pathways).

L'acide oxalique est le plus abondant des acides dicarboxyliques (avec une concentration moyenne de  $0,04 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Il peut être produit suivant différents processus d'oxydation. Mais contrairement aux acides acétique et formique, l'acide oxalique présent en phase aqueuse n'a pas de sources gazeuses, ce qui peut expliquer sa plus faible concentration. De plus, l'acide oxalique peut créer des complexes métalliques (notamment avec le fer), ce qui peut représenter un puits important d'acide oxalique puisque ces complexes sont facilement photolysables (Deguillaume *et al.* (2005b)).

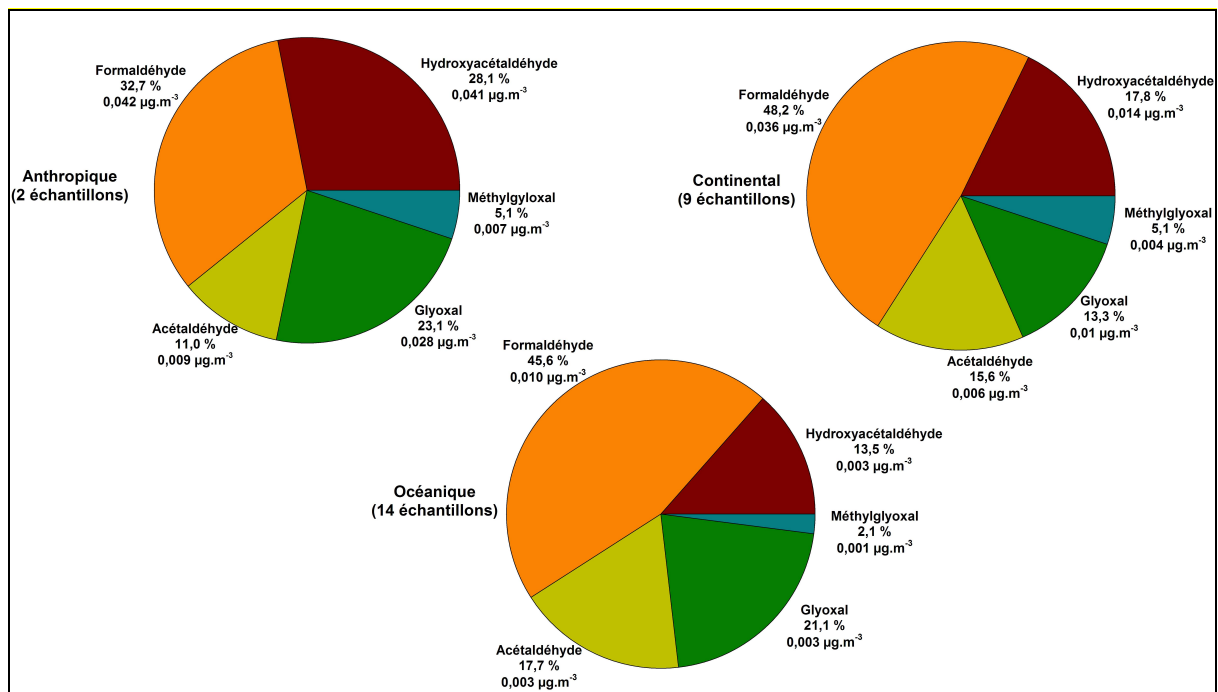
Les acides les moins abondants sont les acides succinique et malonique (avec des concentrations moyennes respectives de  $0,02$  et  $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Contrairement aux acides acétique et formique, ces deux acides en phase aqueuse ne semblent provenir que de leur dissolution depuis la phase particulaire. En effet, aucune réaction permettant leur production en phase aqueuse n'a été démontrée à ce jour (Deguillaume *et al.* (2009)). De plus, il a été observé qu'ils sont présents en plus faibles concentrations dans la phase particulaire que les autres acides carboxyliques, ce qui permet d'expliquer leurs plus faibles concentrations en phase aqueuse (Yao *et al.* (2002)).

La figure 26 montre que les acides carboxyliques sont plus concentrés dans les masses d'air de type anthropique et continental que dans les masses d'air océaniques. Ceci met en avant l'importance des sources anthropiques pour ces composés, en accord avec la littérature (Khawaja (1995)). La figure 26 montre également la part de matière organique indéterminée dans la phase aqueuse des nuages, allant de 89 % pour les masses d'air océaniques jusqu'à 92,8 % pour les masses d'air anthropiques. Comme nous l'avons vu précédemment, les acides carboxyliques proviennent essentiellement du transfert de masse depuis la phase gazeuse ou de leur solubilisation depuis la phase particulaire. Cependant, leur solubilisation dans la phase aqueuse dépendant de leur pKa ainsi que du pH du nuage, celle-ci est donc plus faible pour les masses d'air anthropiques que pour les masses d'air océaniques puisque le pH acide des masses d'air anthropiques est inférieur aux pKa des acides carboxyliques majeurs (Marinoni *et al.* (2004)). Ainsi, les masses d'air de type anthropique contiennent la plus faible proportion d'acides carboxyliques (par rapport à la TOC). A titre de comparaison, il a été démontré que les acides carboxyliques de  $C_1$  à  $C_3$  (acides acétique, formique, pyruvique, propionique et oxalique) et le formaldéhyde contribuent environ à 19 % de la matière organique totale dans la phase aqueuse des brouillards (Collett Jr *et al.* (1998)). D'autres études ont estimé la contribution des acides acétique, formique, succinique, malonique et oxalique à environ 11 %

(Löflund *et al.* (2002)) et la contribution des acides acétique, formique, oxalique, malonique et pyruvique de 7 à 15 % (Khwaja *et al.* (1995)), en accord avec nos mesures. La faible contribution des acides carboxyliques montre la complexité de la composition organique de la phase aqueuse des nuages et la présence d'une multitude d'autres composés et notamment de macromolécules comme les HULIS par exemple (Feng *et al.* (2004) ; Graber *et al.* (2006)).

### 1-4-3 Les aldéhydes

La quantification des aldéhydes dans la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme a été réalisée pour 25 prélèvements différents de 2008 à 2011. La figure 27 montre la contribution des aldéhydes quantifiés par rapport au carbone organique total (TOC) pour les différents types de masses d'air. Leurs contributions sont calculées en considérant la masse de carbone de chaque aldéhyde par rapport au TOC des masses d'air échantillonnées.



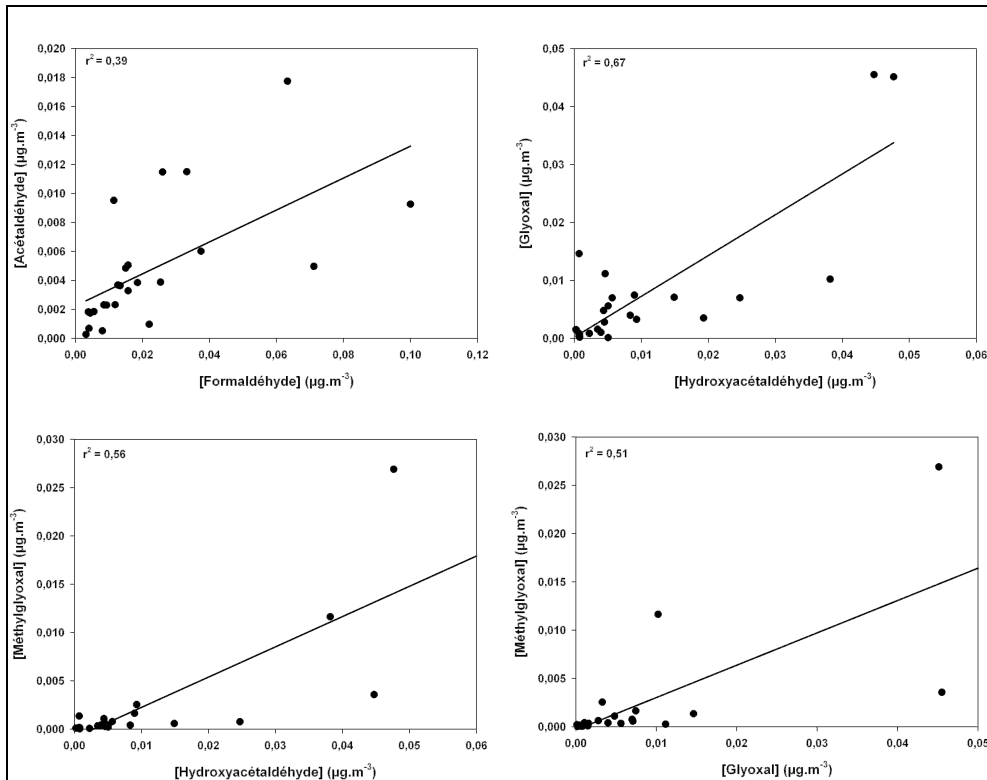
**Figure 27 : Distribution des aldéhydes majoritairement présents dans la phase aqueuse des nuages en fonction du type de masses d'air**

Le formaldéhyde est l'aldéhyde le plus abondant, avec une concentration variant entre 0,003 et 0,099  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Ceci a largement été confirmé par d'autres études (Igawa *et al.* (1989) ; Munger *et al.* (1995) ; Possanzini *et al.* (1996) ; Possanzini *et al.* (2002)). De façon générale, les cinq aldéhydes détectés sont plus concentrés dans les masses d'air anthropique et continentale que dans les masses d'air océanique. En effet, dans la partie bibliographique, nous avons vu que les sources majeures d'aldéhydes sont essentiellement d'origine



anthropique, ce qui explique leur plus forte concentration dans les masses d'air polluées de type continental et anthropique.

Des corrélations ont également été observées entre le formaldéhyde, l'hydroxyacétaldéhyde, le glyoxal et le méthylglyoxal (figure 28). Seul l'acétaldéhyde ne montre pas de nettes corrélations avec les autres aldéhydes, la meilleure étant obtenue avec le formaldéhyde ( $r^2 = 0,39$ ). L'une des hypothèses qui peut permettre d'expliquer ces corrélations est que ces aldéhydes ont des sources communes. Par exemple, la matière organique contenue dans les gouttelettes de nuages est complexe et l'absorption de la lumière par la matière organique pourrait conduire à la photoproduction des aldéhydes. Néanmoins, des mesures et des études supplémentaires sont nécessaires afin de confirmer cette observation.

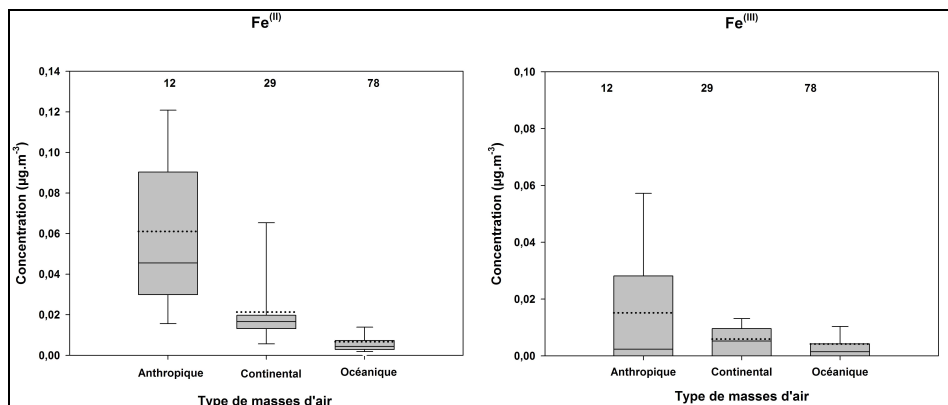


**Figure 28 :** Corrélations existantes entre le formaldéhyde, l'hydroxyacétaldéhyde, le glyoxal et le méthylglyoxal dans la phase aqueuse des nuages pour 25 prélèvements

#### *1-4-4 La spéciation du fer et le peroxyde d'hydrogène*

Les concentrations en peroxyde d'hydrogène et en fer ont été suivies dans le but de mieux comprendre l'origine des espèces générant la capacité oxydante de la phase aqueuse des nuages puisque ces composés font partie des oxydants forts des gouttelettes de nuage. La figure 29 montre la distribution du fer sous ces deux états d'oxydation principaux, à savoir

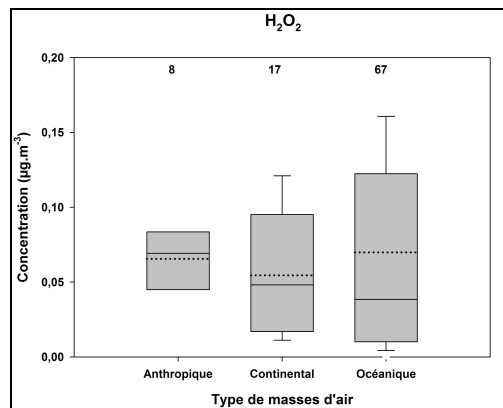
$\text{Fe}^{(\text{II})}$  et  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ , en fonction du type de masses d'air. La spéciation du fer a été réalisée pour 119 prélèvements. La concentration maximale en  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  est de  $0,12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , avec une valeur moyenne de  $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . La concentration maximale de  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  est de  $0,10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , avec une valeur moyenne de  $0,007 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  est l'état oxydation du fer prédominant au puy de Dôme, en accord avec des études antérieures qui ont montré que le rapport  $\text{Fe}^{(\text{II})}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  est égal à  $0,76 \pm 0,25$  (Parazols *et al.* (2006)). De plus, la figure 29 montre que les concentrations en fer sont supérieures dans les masses d'air de type anthropique que dans les masses d'air de type océanique. Le fer présent dans la phase aqueuse des nuages provient de la dissolution de particules émises depuis des sources naturelles et anthropiques. Ainsi, ce résultat montre que les émissions de fer à partir de sources anthropiques, comme les moteurs de voiture, les industries ou l'incinération des ordures ménagères (Majestic *et al.* (2009)), est une source significative de fer dans l'atmosphère en comparaison des sources naturelles. De plus, il a été démontré que la fraction de fer mesurée dans les aérosols prélevés dans les zones urbanisées est environ deux fois plus importante que dans les aérosols échantillonnés dans les zones rurales (Hoffmann *et al.* (1996)).



**Figure 29 :** Distribution des concentrations en  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  et  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  en fonction du type de masse d'air. Les numéros figurant au-dessus des box plots correspondent au nombre d'échantillons analysés.

La distribution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction du type de masses d'air est décrite sur la figure 30. La concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été mesurée pour 92 prélèvements et elle varie de  $0,01$  à  $0,31 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , avec une valeur moyenne de  $0,07 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les concentrations moyennes pour chaque type de masses d'air sont très proches. Cependant, les concentrations maximales ont été relevées pour les masses d'air océaniques, en accord avec les études précédemment réalisées au puy de Dôme (Marinoni *et al.* (2011)) ainsi qu'avec d'autres campagnes de mesures (Sedlak *et al.* (1997) ; Deng *et al.* (1999)). Des études ont effectivement observé que dans les masses d'air polluées, les sources gazeuses de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont réduites par des réactions

secondaires en raison de la présence de  $\text{NO}_x$  et de  $\text{SO}_2$  (François *et al.* (2005) ; Lee *et al.* (2008)).



**Figure 30 :** Distribution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction du type de masses d'air. Les numéros figurant au-dessus des box plots correspondent au nombre d'échantillons analysés.

## **2- Réactivité de la phase aqueuse des nuages**

La caractérisation de la phase aqueuse des nuages nous a montré qu'il s'agit d'un milieu oxydant complexe dû à la présence de composés tels que le fer, le peroxyde d'hydrogène ou encore les ions nitrates et nitrites qui sont capables de produire des radicaux hydroxyles essentiellement via des réactions photochimiques. Cependant, très peu d'études ont quantifié la concentration de ces radicaux dans la phase aqueuse des nuages (tableau 10), seules les études de modélisation estiment leur concentration entre  $10^{-15}$  et  $10^{-12}$  M en fonction de différents scénarios chimiques (océanique, continental et pollué) (Deguillaume *et al.* (2004) ; Herrmann *et al.* (2005) ; Leriche *et al.* (2007) ; Herrmann *et al.* (2010) ; Tilgner *et al.* (2010)). Afin d'étudier la réactivité de la phase aqueuse des nuages, nous avons mis en œuvre une technique analytique simple, rapide et sensible pour la détection des radicaux hydroxyles formés sous irradiation photochimique.

La caractérisation de la phase aqueuse des nuages nous a également montré qu'une grande partie de la matière organique reste mal caractérisée et qu'elle pourrait être composée d'espèces telles que des HULIS, des HAP ou des pesticides par exemple. Nous avons donc décidé d'étudier le devenir d'un pesticide et d'un HAP dans la phase aqueuse des nuages sous irradiation photochimique.

Des irradiations de solutions synthétiques et de la phase aqueuse des nuages ont été réalisées et comparées aux simulations proposées par le modèle de chimie multiphasique M2C2 développé par le LaMP.

Pour finir, en collaboration avec le SEESIB, l'influence des microorganismes présents dans la phase aqueuse des nuages sur la dégradation totale des acides carboxyliques majoritairement présents a été estimée afin d'être en mesure de quantifier la contribution de leur biodégradation par rapport à leur photodégradation.

### **2-1 Détection des radicaux hydroxyles en phase aqueuse**

Afin d'étudier la réactivité de la phase aqueuse des nuages, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la quantification des radicaux hydroxyles. Depuis plusieurs années, différents groupes de recherche essaient de quantifier leurs vitesses de formation ainsi que leurs concentrations (photostationnaires) dans différents milieux. A ce jour, plusieurs molécules sondes réagissant avec les radicaux hydroxyles ont été étudiées en phase aqueuse. Le paragraphe suivant détaille les différentes techniques qui ont été utilisées dans la littérature pour quantifier la formation des radicaux hydroxyles.

### ***2-1-1 Les techniques de détection des radicaux hydroxyles***

L'une des molécules les plus utilisées est le benzène, qui réagit avec les radicaux hydroxyles pour former du phénol. Le benzène a été utilisé pour quantifier la formation des radicaux hydroxyles dans les brouillards, en supposant que le taux de conversion du benzène en phénol était de 100 % (Faust *et al.* (1993a)). Cependant, d'autres études ont considéré que ce taux de conversion était de 95 % (Vione *et al.* (2006) ; Vione *et al.* (2010)) ou de 75 % (Nakatani *et al.* (2007b)). Une autre étude s'intéressant à l'influence du pH sur ce taux de conversion montre qu'il varie de 64 à 86 % pour des pH allant de 2,2 à 8,7 (Anastasio *et al.* (2001)).

Du fait de l'hétérogénéité de ces valeurs et du caractère volatil et cancérigène du benzène, d'autres sondes ont été étudiées. C'est le cas de l'acide benzoïque, de structure chimique très proche du benzène mais non cancérigène. Il réagit avec les radicaux hydroxyles pour former l'acide para-hydroxybenzoïque avec un rendement plus faible que le benzène (de 17 à 20 % (Anastasio *et al.* (2001) ; Vione *et al.* (2010))).

D'autres sondes ont également été utilisées, comme l'acide hydroxyméthanesulphonique (HMSA) (Zuo (2003)), le 1-propanol (Lindsey *et al.* (2000)), le diméthylsulfoxyde (DMSO) (Sahni *et al.* (2006)), le nitrobenzène (Zepp *et al.* (1992) ; Vione *et al.* (2010)) ou encore la coumarine (Louit *et al.* (2005)). Cependant, toutes ces sondes présentent quelques inconvénients pour la détection et la quantification des radicaux hydroxyles. Par exemple, le 1-propanol et le DMSO réagissent avec les radicaux hydroxyles pour former respectivement du propionaldéhyde (avec un rendement de 46 %) et du formaldéhyde (avec un rendement de 100 %). L'inconvénient de ces sondes réside dans le fait que pour détecter ces produits par HPLC UV-Visible, il faut au préalable les dériver avec de la dinitrophénylhydrazine (DNPH) et s'assurer qu'aucune réaction parasite générée par la présence d'autres espèces réactives dans l'échantillon naturel ne modifie la réactivité de ces aldéhydes avec la DNPH. Pour les dérivés du benzène, une étude comparant la sélectivité du benzène, de l'acide benzoïque et du nitrobenzène montre que le benzène est la sonde la plus sélective et la plus réactive avec les radicaux hydroxyles (Vione *et al.* (2010)). En effet, l'acide benzoïque est environ 4 fois moins réactif que le benzène. Le nitrobenzène, quant à lui, réagit avec les radicaux hydroxyles pour former 4 produits d'hydroxylation (3 nitrophénols et du phénol), ce qui peut poser un problème pour la détection des radicaux hydroxyles qui sont en faible concentration dans les milieux naturels puisqu'un radical hydroxyle peut réagir suivant 4 chemins réactionnels différents. Il existe également des

réactions parasites lors de la quantification de la photoformation des radicaux hydroxyles avec le nitrobenzène et l'acide benzoïque dues à la présence d'oxygène singulet entre autre (Vione *et al.* (2010)).

Une autre sonde, l'acide téréphtalique (TA), a été utilisée par différents groupes de recherche. Cet acide réagit avec les radicaux hydroxyles pour former l'acide hydroxytéréphtalique (TAOH) (cf figure 21 de la partie « Matériel et méthodes »). L'avantage de cette sonde est que l'acide téréphtalique est un produit non fluorescent alors que l'acide hydroxytéréphtalique est fluorescent. Ainsi, l'utilisation de cette sonde permet une quantification rapide, simple et très sensible des radicaux hydroxyles par fluorescence via la formation de TAOH. Cependant, il existe également des différences au niveau de sa réactivité dans la littérature. Plusieurs études considèrent que le taux de conversion de TA en TAOH est de 35 % en présence d'oxygène et de 84 % en l'absence d'oxygène (Fang *et al.* (1996) ; Sahni *et al.* (2006) ; Page *et al.* (2010)), alors que d'autres considèrent que TAOH est le seul produit d'hydroxylation (Barreto *et al.* (1994) ; Hirakawa *et al.* (2007)).

D'après la littérature, on peut estimer que les deux sondes les plus intéressantes sont le benzène et l'acide téréphtalique. Le benzène étant cancérigène, notre choix s'est orienté vers l'acide téréphtalique. Cependant, les divergences observées dans la littérature au niveau de sa réactivité nous ont conduits à faire une étude complète de sa réactivité avec les radicaux hydroxyles avant de pouvoir l'utiliser pour la détermination des vitesses de formation des radicaux hydroxyles dans les nuages prélevés au sommet du puy de Dôme.

### ***2-1-2 Etude de la réactivité de l'acide téréphtalique***

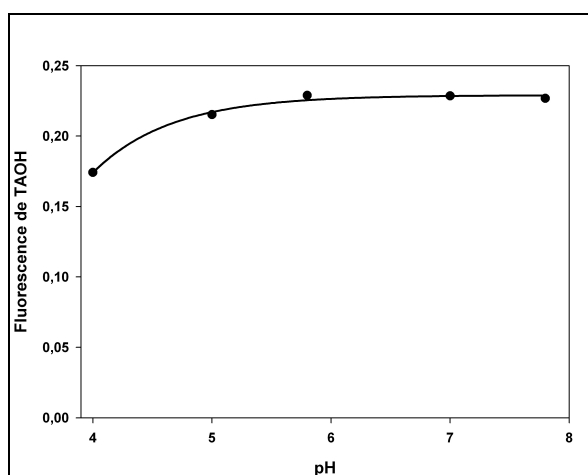
Ce travail a donné lieu à un article intitulé « Performance and selectivity of the terephthalic acid probe for radical  $\cdot\text{OH}$  as a function of temperature, pH and composition of atmospherically relevant aqueous media » présenté en annexe et dont les conclusions majeures sont récapitulées ci-dessous.

#### **2-1-2-1 Rendement de formation de TAOH : effet du pH**

D'après l'étude de la caractérisation de la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme, nous avons vu que le pH varie entre 3,1 et 7,6. Cependant, il faut souligner qu'il est difficile d'utiliser l'acide téréphtalique pour des pH inférieurs à 3,8. En effet, pour des pH très acides (c'est-à-dire proches du  $\text{pK}_{a1}$  de TA qui est égal à 3,52), la présence de sa forme protonée diminue fortement sa solubilité et l'acide téréphtalique ne permet alors pas de quantifier correctement les vitesses de formation des radicaux hydroxyles

dans ces cas-là. Même si les nuages ayant un pH inférieur à 3,8 sont extrêmement rares (seulement 5 sur 194 prélèvements), une autre sonde, le nitrobenzène, a été utilisée pour déterminer les vitesses de formation des radicaux hydroxyles dans les nuages très acides.

L'influence du pH sur la réactivité de TA avec les radicaux hydroxyles a donc été étudiée pour des pH variant entre 3,9 et 7,5. Dans toute cette étude, les précurseurs de radicaux hydroxyles utilisés sont  $H_2O_2$  et les ions nitrates. En effet, nous avons vu dans la partie bibliographique que les précurseurs majoritaires de radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse des nuages sont  $H_2O_2$ , les ions nitrates ou les complexes de fer. Le fer n'a pas été choisi en tant que source de radicaux hydroxyles dans cette étude puisqu'il possède une réactivité complexe en phase aqueuse qui rend la quantité de radicaux hydroxyles produits difficile à contrôler. Il faut également souligner que la fluorescence de TAOH dépend du pH (figure 31). Cependant, les analyses se faisant par HPLC lors de cette étude, le pH de la phase mobile reste toujours le même, ce qui n'influence pas la détection de TAOH.

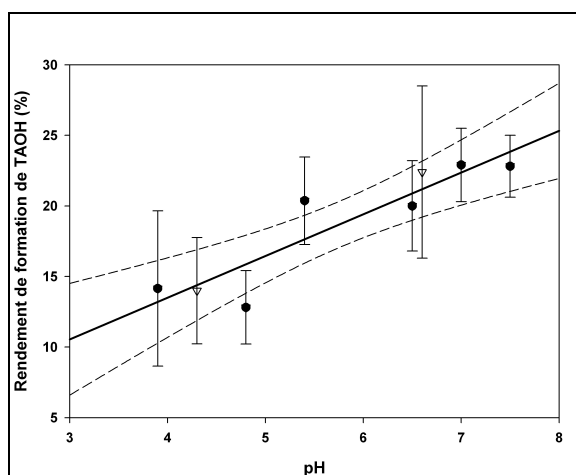


**Figure 31 : Influence du pH sur la fluorescence de TAOH**

Des solutions contenant 200  $\mu M$  d'acide téréphtalique et 200  $\mu M$  de nitrates à différents pH ont été irradiées pendant 8 à 10 heures (temps nécessaire pour pouvoir détecter avec précision la dégradation de TA) avec le système d'irradiation n°1. Le système d'irradiation n°1 a été utilisé pour cette étude car il s'agit du plus puissant, ce qui permet d'avoir des temps d'irradiation plus courts qu'avec les autres enceintes (figure 18 de la partie « Matériel et méthodes »). La température a été fixée à 15°C grâce à un cryostat.

Nous avons observé que le rendement de formation de TAOH noté  $Y_{TAOH}$  (correspondant au rapport de la vitesse de formation de TAOH  $R_{TAOH}^f$  sur la vitesse de

disparition de TA  $R_{TA}^d$ ) varie linéairement avec le pH, allant de 15 % pour pH = 3,9 à 23 % pour pH = 7,5 (figure 32). Cependant, le pH peut jouer un rôle soit sur la réactivité entre TA et les radicaux hydroxyles, soit sur le rendement de photoformation des radicaux hydroxyles à partir des ions nitrates. Afin de savoir quel processus est influencé par le pH, des solutions à deux pH différents (4,3 et 6,7) contenant 4  $\mu\text{M}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et 200  $\mu\text{M}$  de TA ont été irradiées dans les mêmes conditions que précédemment. La figure 32 montre que les rendements de formation de TAOH en présence de nitrates ou de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en tant que sources photochimiques de radicaux hydroxyles varient de la même façon. De plus, des études ont montré que la photoformation des radicaux hydroxyles en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'est pas influencée par le pH (Chu *et al.* (2005)). Par conséquent, le pH n'influence pas le rendement de photoformation des radicaux hydroxyles mais bien le rendement de formation de TAOH.



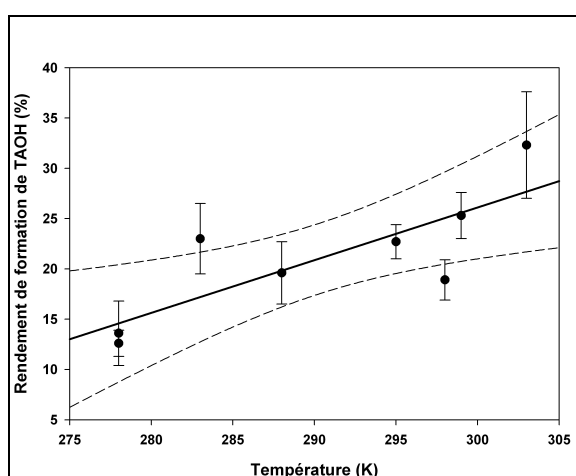
**Figure 32 :** Variation du rendement de formation de TAOH en fonction du pH ( $\lambda \geq 300$  nm,  $T = 15^\circ\text{C}$ ). Irradiations réalisées en présence de 200  $\mu\text{M}$  de TA et de 200  $\mu\text{M}$  de nitrates (●) ou 4  $\mu\text{M}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (▽). Les lignes en pointillées délimitent un intervalle de confiance de 95 % par rapport à la régression linéaire.

L'acide téréphtalique est un acide dicarboxylique ayant pour pKa 3,52 et 4,46. En première approche, on peut penser que la réactivité de TA avec les radicaux hydroxyles dépend de la forme de l'acide téréphtalique (déprotonée, partiellement déprotonée ou protonée). Cependant, comme la plupart des pH étudiés sont supérieurs à 4,46, ce ne sont donc pas les différentes formes moléculaires de l'acide téréphtalique qui jouent un rôle sur sa réactivité. Des études ont montré que la réaction entre TA et les radicaux hydroxyles pour donner TAOH est complexe et peut faire intervenir différents intermédiaires (Fang *et al.* (1996)). Il est possible que le pH influence le passage par certains intermédiaires, ce qui peut engendrer des différences au niveau de la vitesse de formation de TAOH.



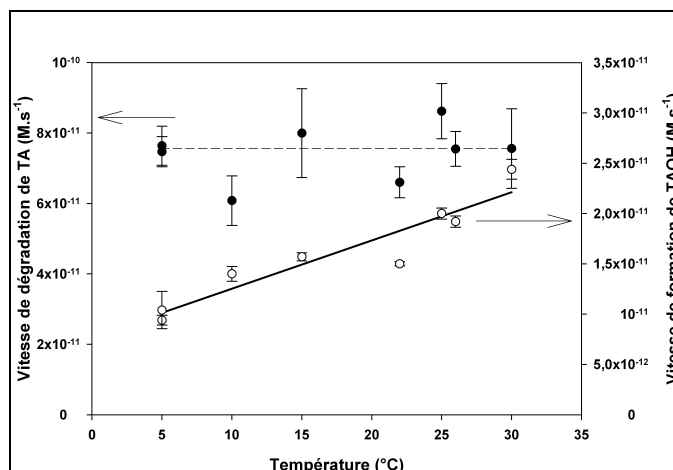
### 2-1-2-2 Rendement de formation de TAOH : effet de la température

De la même manière, l'influence de la température sur le rendement de formation de TAOH a été étudiée. Pour cela, des solutions contenant 200  $\mu\text{M}$  de nitrates, 200  $\mu\text{M}$  de TA et dont le pH a été fixé à 5,4 (correspondant au pH moyen de la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme) ont été irradiées à des températures comprises entre 5 et 30°C dans l'enceinte polychromatique n°1. Le rendement de formation de TAOH  $Y_{\text{TAOH}}$  varie linéairement avec la température, allant de 13 % pour  $T = 5^\circ\text{C}$  à 32 % pour  $T = 30^\circ\text{C}$  (figure 33).



**Figure 33 :** Variation du rendement de formation de TAOH en fonction de la température ( $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ ,  $\text{pH} = 5,4$ ). Irradiations réalisées en présence de 200  $\mu\text{M}$  de TA et de 200  $\mu\text{M}$  de nitrates. Les lignes pointillées indiquent l'intervalle de confiance de 95 % par rapport à la régression linéaire.

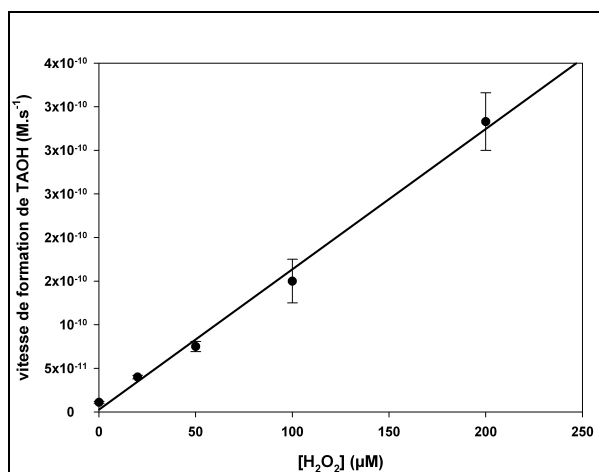
La température, comme le pH, peut influencer le rendement de formation des radicaux hydroxyles à partir des nitrates ou directement la réactivité des radicaux hydroxyles sur TA. Nous avons donc reporté sur la figure 34 les vitesses de dégradation de TA ainsi que les vitesses de formation de TAOH obtenues pour chaque température étudiée. On peut remarquer que la vitesse de dégradation de TA est constante en fonction de la température alors que la vitesse de formation de TAOH augmente avec la température. Ceci montre que la photoformation des radicaux hydroxyles à partir des nitrates n'est pas influencée par la température puisque la vitesse de dégradation de TA ne varie pas. La variation de température influence donc directement la formation de TAOH.



**Figure 34 :** Vitesses de dégradation de TA et vitesses de formation de TAOH (en M.s<sup>-1</sup>) en fonction de la température ( $\lambda \geq 300$  nm, pH = 5,4)

### 2-1-2-3 Photolyse des nitrates et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

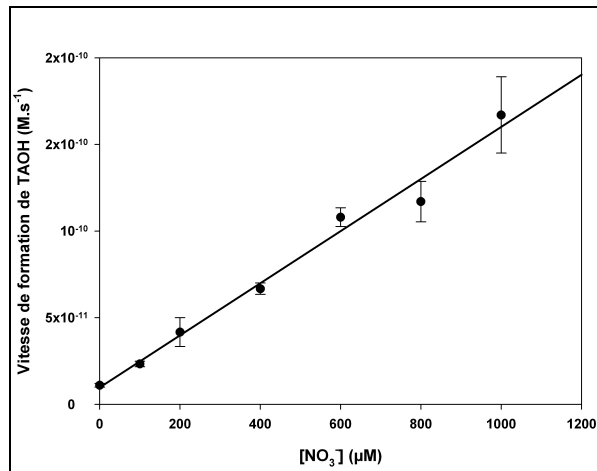
Des solutions de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à différentes concentrations (de 20  $\mu$ M à 200  $\mu$ M) et à pH = 6,5 (pH pour lequel la fluorescence de TAOH est maximale (figure 31)) ont été irradiées en présence de 50  $\mu$ M de TA au monochromateur à 313 nm. La fluorescence de TAOH augmente linéairement avec la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (figure 35). Chaque irradiation a été réalisée au moins deux fois, ce qui permet d'obtenir les barres d'erreurs pour chaque point.



**Figure 35 :** Evolution de la vitesse de formation de TAOH en fonction de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\lambda = 313$  nm, pH = 6,5). Les barres d'erreurs correspondent à la dispersion des vitesses de formation de TAOH mesurées en répétant les expériences trois fois.

Des expériences similaires ont été réalisées en utilisant des solutions de nitrates à différentes concentrations (de 100  $\mu$ M à 1 mM) et à pH = 6,5 et la linéarité du signal de fluorescence a également été observée (figure 36). Ceci montre que l'acide téréphtalique peut

constituer une bonne sonde pour la détection des radicaux hydroxyles photogénérés par  $H_2O_2$  et les ions nitrates.



**Figure 36 :** Evolution de la vitesse de formation de TAOH en fonction de la concentration en nitrates ( $\lambda = 313 \text{ nm}$ ,  $\text{pH} = 6,5$ ). Les barres d'erreurs correspondent à la dispersion des vitesses de formation de TAOH mesurées en répétant les expériences trois fois.

De plus, à partir des expériences précédentes, nous avons pu calculer le rendement quantique de formation des radicaux hydroxyles à partir de la photolyse des nitrates à 313 nm d'après l'équation [6] :

$$\Phi = \frac{R_{HO\cdot} \times 6,023 \cdot 10^{20}}{I_0 (1 - 10^{-DO_{\lambda_{irr}}})} \quad [6]$$

- Avec  $-R_{HO\cdot}$  la vitesse de formation des radicaux hydroxyles ( $M.s^{-1}$ ), correspondant au rapport de la vitesse de formation de TAOH  $R_{TAOH}^f$  sur le rendement de formation de TAOH  $Y_{TAOH}$
- $I_0$  le flux actinique de la lampe d'irradiation à 313 nm ( $2,2 \times 10^{15} \text{ photon.cm}^{-2} \cdot s^{-1}$ )
  - $DO_{\lambda_{irr}}$  l'absorbance de la solution de nitrates étudiée à 313 nm

D'après le calcul, le rendement quantique de formation des radicaux hydroxyles à partir de la photolyse des nitrates à 313 nm est de  $(0,016 \pm 0,004)$  à 25 °C. Cette valeur est en accord avec les données de la littérature (tableau 20), confirmant que l'acide téréphtalique permet une bonne quantification des radicaux hydroxyles (Zellner *et al.* (1990) ; Martell *et al.*

(1997) ; Chu *et al.* (2005)). De plus, la photolyse des nitrates produit non seulement des radicaux hydroxyles mais aussi des radicaux nitrites  $\text{NO}_2^\bullet$ , ce qui peut interférer avec la détection des radicaux hydroxyles. En mesurant la bonne valeur de rendement quantique de formation des radicaux hydroxyles à partir des ions nitrates, nous avons démontré que l'acide téréphtalique ne subit aucune réaction d'interférence due à la présence des radicaux nitrites  $\text{NO}_2^\bullet$ , contrairement à d'autres sondes.

Molécule sonde	$\lambda$ (nm)	T (K)	pH	$\Phi_{\text{HO}^\bullet} (10^{-3})$	Références
Chlorobutane Nitrobenzène	313	293	6,2 - 8,2	$1,3 \pm 0,2$	Zellner <i>et al.</i> (1990)
SCN <sup>-</sup>	308	303	4 - 9	$1,7 \pm 0,3$	Martell <i>et al.</i> (1997)
		293		$1,5 \pm 0,3$	
		298		$1,7 \pm 0,3$	
Isopropanol	305	295	5,6	$1,0 \pm 0,1$	Chu <i>et al.</i> (2005)
Cyclopentène				$0,92 \pm 0,04$	
Acide téréphtalique	313	293	5,1	$1,2 \pm 0,2$	Cette étude
			6,0	$1,6 \pm 0,4$	
			7,6	$1,4 \pm 0,1$	

**Tableau 20 : Rendements quantiques de formation des radicaux hydroxyles obtenus à partir de la photolyse des nitrates pour cette étude et dans la littérature (Zellner *et al.* (1990) ; Martell *et al.* (1997) ; Chu *et al.* (2005))**

#### 2-1-2-4 Effet des composés inorganiques sur la réactivité de TA

Afin de savoir si les composés inorganiques présents dans la phase aqueuse des nuages sont susceptibles d'interagir avec TA, d'initier des réactions secondaires et de modifier sa réactivité avec les radicaux hydroxyles, des solutions mimant le milieu nuageux ont été préparées, l'une ne contenant que les acides carboxyliques majeurs de la phase aqueuse des nuages (nuage synthétique organique) et l'autre contenant également les composés inorganiques majeurs (nuage synthétique anthropique) (tableau 12 du paragraphe 3-3 de la partie « Matériel et méthodes »).

Des irradiations à 313 nm des deux solutions de nuage synthétiques avec l'ajout de nitrates en différentes concentrations (200  $\mu\text{M}$ , 700  $\mu\text{M}$  et 2 mM) ont été réalisées. Aucune différence au niveau de la vitesse de formation de TAOH n'a été observée, que ce soit avec ou sans les composés inorganiques. Ainsi, nous avons pu en conclure que la force ionique de la solution (de 250  $\mu\text{M}$  à 2 mM) n'a pas d'influence sur la photoformation et la détection des radicaux hydroxyles et que les composés inorganiques tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,

$Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  ne créent pas d'interférences au niveau de la réactivité de TA avec les radicaux hydroxyles.

2-1-2-5 Vitesse de formation des radicaux hydroxyles et constante de réactivité avec l'acide téréphtalique

L'une des données importantes à déterminer est la constante de réactivité entre TA et les radicaux hydroxyles. Pour cela, des solutions contenant 50  $\mu M$  de TA, 200  $\mu M$  de  $NO_3^-$  ou 200  $\mu M$  de  $H_2O_2$  ont été irradiées au monochromateur à 313 nm en présence de différentes concentrations d'isopropanol (2 Pr) (de 100  $\mu M$  à 1 mM). En effet, l'isopropanol est un composé connu pour réagir avec les radicaux hydroxyles avec une constante de réactivité élevée ( $k_{2Pr,HO\cdot} = 1,9 \times 10^9 M^{-1}.s^{-1}$ ) (Buxton *et al.* (1988)).

Pour les irradiations en présence d'ions nitrates, les radicaux hydroxyles réagissent uniquement avec l'acide téréphtalique et l'isopropanol puisque leur réactivité avec les ions nitrates est négligeable (constante inférieure à  $10^5 M^{-1}.s^{-1}$ ) (Buxton *et al.* (1988)). Ainsi, on obtient la relation [7] :

$$R_{TAOH,NO_3}^f = \frac{Y_{TAOH} R_{HO\cdot,NO_3} k_{TA,HO\cdot} [TA]}{k_{TA,HO\cdot} [TA] + k_{2Pr,HO\cdot} [2Pr]} \quad [7]$$

Avec :  $R_{TAOH,NO_3}^f$  la vitesse de formation de TAOH lors d'irradiations de solutions de nitrates ( $M.s^{-1}$ )

$Y_{TAOH}$  le rendement de formation de TAOH (égal à 0,19 dans nos conditions (pH = 6, T = 15°C))

$R_{HO\cdot,NO_3}$  la vitesse de formation des radicaux hydroxyles à partir de 200  $\mu M$  de nitrates ( $M.s^{-1}$ )

$k_{TA,HO\cdot}$  la constante de réactivité entre TA et les radicaux hydroxyles ( $M^{-1}.s^{-1}$ )

Pour les irradiations en présence de  $H_2O_2$ , il faut aussi prendre en compte la constante de réactivité entre  $H_2O_2$  et les radicaux hydroxyles ( $k_{H_2O_2,HO\cdot} = 2,7 \times 10^7 M^{-1}.s^{-1}$  (Buxton *et al.* (1988))). Ainsi, on obtient la relation [8] :

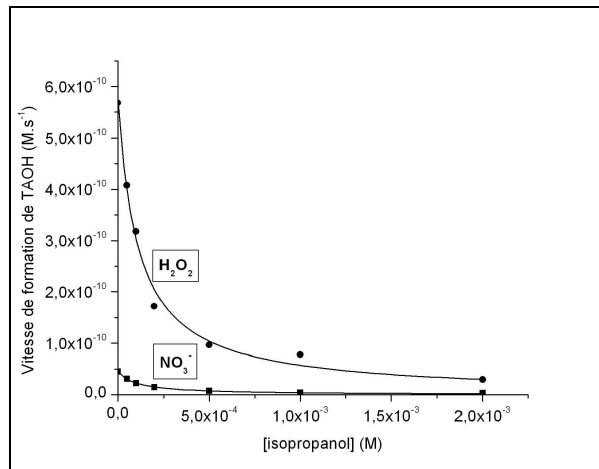
$$R_{\text{TAOH,H}_2\text{O}_2}^f = \frac{Y_{\text{TAOH}} R_{\text{HO}\cdot,\text{H}_2\text{O}_2} k_{\text{TA,HO}\cdot} [\text{TA}]}{k_{\text{TA,HO}\cdot} [\text{TA}] + k_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{HO}\cdot} [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{2\text{Pr,HO}\cdot} [2\text{Pr}]} \quad [8]$$

Avec :  $R_{\text{TAOH,H}_2\text{O}_2}^f$  la vitesse de formation de TAOH lors d'irradiations de solutions de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$Y_{\text{TAOH}}$  le rendement de formation de TAOH (égal à 0,19 dans nos conditions ( $\text{pH} = 6$ ,  $T = 15^\circ\text{C}$ ))

$R_{\text{HO}\cdot,\text{H}_2\text{O}_2}$  la vitesse de formation des radicaux hydroxyles à partir de  $200 \mu\text{M}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Après avoir reporté la vitesse de formation de TAOH (à partir des nitrates ou de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme source de radicaux hydroxyles) en fonction de la concentration en isopropanol, on obtient les courbes présentées sur la figure 37.



**Figure 37 :** Vitesse de formation de TAOH en fonction de la concentration en isopropanol ( $\lambda = 313 \text{ nm}$ ,  $\text{pH} = 6,0$ ,  $T = 15^\circ\text{C}$ ). Irradiations réalisées en présence de  $50 \mu\text{M}$  de TA, de  $200 \mu\text{M}$  de  $\text{NO}_3^-$  (■) ou  $200 \mu\text{M}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (●) et de différentes concentrations en isopropanol.

Les relations [2] et [3], de type  $y = \frac{1}{a + bx}$ , permettent de représenter la tendance des points expérimentaux obtenus lors des irradiations de TA en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou de nitrates, avec

$$a = \frac{k_{\text{TA,HO}\cdot} [\text{TA}] + k_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{HO}\cdot} [\text{H}_2\text{O}_2]}{Y_{\text{TAOH}} R_{\text{HO}\cdot,\text{H}_2\text{O}_2} k_{\text{TA,HO}\cdot} [\text{TA}]}, \quad b = \frac{k_{2\text{Pr,HO}\cdot}}{Y_{\text{TAOH}} R_{\text{HO}\cdot,\text{H}_2\text{O}_2} k_{\text{TA,HO}\cdot} [\text{TA}]} \quad \text{et } x = [2\text{Pr}].$$

Ainsi, pour les irradiations en présence de nitrates, on obtient :

$$R_{\text{HO}\cdot, \text{NO}_3} = (2,01 \pm 0,11) \times 10^{-10} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1} \text{ et } k_{\text{TA}, \text{HO}\cdot} = (3,9 \pm 0,1) \times 10^{-9} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

Pour les irradiations en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , on obtient :

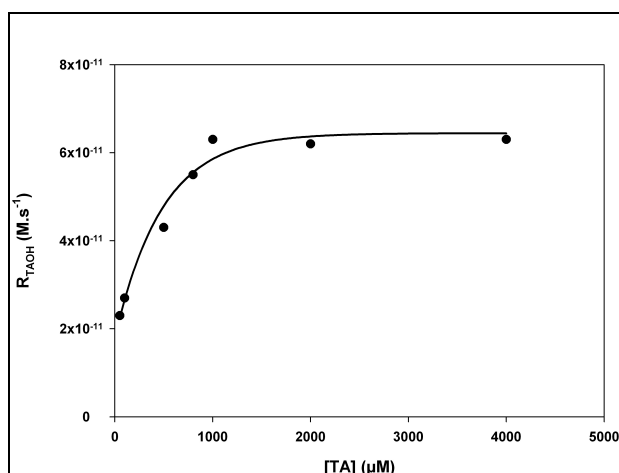
$$R_{\text{HO}\cdot, \text{H}_2\text{O}_2} = (2,62 \pm 0,14) \times 10^{-9} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1} \text{ et } k_{\text{TA}, \text{HO}\cdot} = (4,1 \pm 0,1) \times 10^{-9} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

Tout d'abord, on peut voir que l'on obtient la même constante de réactivité entre TA et les radicaux hydroxyles que ce soit pour les irradiations avec les ions nitrates ou avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ceci montre que l'acide téréphtalique est une bonne sonde pour la détection des radicaux hydroxyles. La constante de réactivité entre TA et les radicaux hydroxyles a été estimée à  $k_{\text{TA}, \text{HO}\cdot} = (4,0 \pm 0,1) \times 10^{-9} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Quant à la vitesse de formation des radicaux hydroxyles, on remarque qu'elle est environ 10 fois supérieure en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  qu'en présence de nitrates pour une même concentration de départ. Ce résultat montre que  $\text{H}_2\text{O}_2$  est une meilleure source photochimique de radicaux hydroxyles que les nitrates dans nos conditions expérimentales ( $\lambda = 313 \text{ nm}$ ). Cependant, les ions nitrates ayant une concentration plus importante que  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme ( $0,8 < [\text{NO}_3^-] < 751,7 \mu\text{M}$  et  $0,1 < [\text{H}_2\text{O}_2] < 20,8 \mu\text{M}$ ), leur contribution pour la photoformation des radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse des nuages semble être non négligeable. Ce point sera discuté plus en détail dans la partie concernant la dégradation de la mesotrione (cf paragraphe 2-2-1-4 de la partie « Résultats »).

#### 2-1-2-6 Quantification de la vitesse de formation des radicaux hydroxyles dans les solutions synthétiques de nuage

La solution synthétique de nuage anthropique a été utilisée en tant que solution modèle de la composition chimique de la phase aqueuse des nuages (tableau 12). Tout d'abord, nous avons voulu connaître la concentration minimale en TA requise pour quantifier la totalité des radicaux hydroxyles formés. Des irradiations de la solution synthétique de nuage anthropique ont été réalisées au monochromateur à 313 nm en présence de différentes concentrations de TA (de 50  $\mu\text{M}$  à 5 mM). Nous avons montré que la vitesse de formation de TAOH atteint un plateau pour  $[\text{TA}] > 900 \mu\text{M}$  (figure 38). Pour toutes les expériences futures, la concentration en acide téréphtalique sera toujours fixée à 1 mM.



**Figure 38 :** Evolution de la vitesse de formation de TAOH en fonction de la concentration en TA (de 50 μM à 5 mM) lors d'irradiations de solutions synthétiques de nuage ( $\lambda = 313$  nm, pH = 6,5)

Afin de démontrer que l'acide téréphthalique constitue une sonde intéressante et fiable pour la détection des radicaux hydroxyles dans des milieux naturels tels que la phase aqueuse des nuages, des irradiations de la solution synthétique de nuage anthropique (contenant 200 μM de nitrates), de 1 mM de TA et de différentes concentrations en isopropanol (de 200 μM à 50 mM) ont été réalisées au monochromateur à 313 nm. La courbe présentée sur la figure 39 est obtenue avec la relation [9] qui permet de représenter l'allure des points expérimentaux :

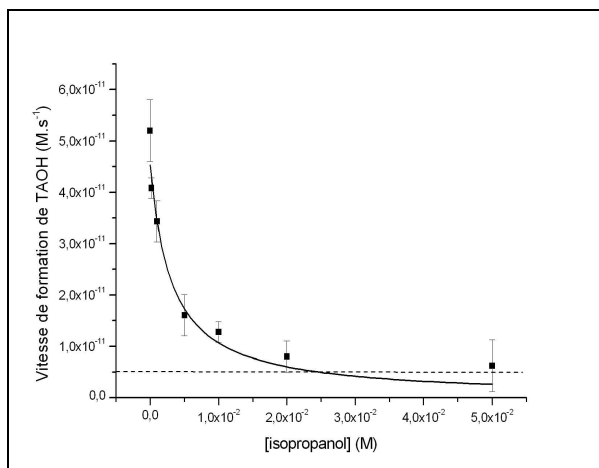
$$R_{\text{TAOH,NO}_3}^f = \frac{Y_{\text{TAOH}} R_{\text{HO}^\bullet, \text{NO}_3} k_{\text{TA,HO}^\bullet} [\text{TA}]}{k_{\text{TA,HO}^\bullet} [\text{TA}] + k_{2\text{Pr,HO}^\bullet} [2\text{Pr}] + \sum_i k_{S_i} [S_i]} \quad [9]$$

Avec  $\sum_i k_{S_i} [S_i]$  la somme du produit de la constante de réactivité des composés  $S_i$  avec  $\text{HO}^\bullet$  par la concentration des composés  $S_i$ . Les composés  $S_i$  représentent tous les composés chimiques capables de réagir avec les radicaux hydroxyles.

Dans la solution synthétique de nuage, les seuls composés capables de réagir avec les radicaux hydroxyles sont les acides carboxyliques. Connaissant leurs constantes de réactivité en fonction de leur forme moléculaire (acide, mono- ou di-anion) avec les radicaux hydroxyles (tableau 3) ainsi que le pH de la solution synthétique de nuage, on peut alors calculer  $\sum_i k_{S_i} [S_i]$  et tracer la courbe représentée sur la figure 39. On peut voir que la représentation de la courbe est en accord avec les points expérimentaux pour des



concentrations en isopropanol faibles. Cependant, pour des concentrations élevées, un écart entre les valeurs expérimentales et théoriques est observé. Ceci est dû à la limite de détection de nos mesures estimée à  $5 \times 10^{-12} \text{ M.s}^{-1}$  (limitation du spectromètre de fluorescence utilisé) et représentée par la ligne en pointillée sur la figure 39.



**Figure 39 :** Vitesse de formation de TAOH lors d'irradiations de solutions synthétiques de nuage anthropique (contenant  $200 \mu\text{M}$  de nitrates), de  $1 \text{ mM}$  de TA et de différentes concentrations en isopropanol ( $\lambda = 313 \text{ nm}$ ,  $\text{pH} = 5,0$ ,  $T = 15^\circ\text{C}$ ). La ligne en pointillés représente la limite de détection du fluorimètre. Les barres d'erreurs correspondent à la dispersion des vitesses de formation de TAOH mesurées en répétant les expériences trois fois.

Dans la relation [9], le paramètre inconnu est  $R_{\text{HO}^\bullet, \text{NO}_3}$ , représentant la vitesse de formation des radicaux hydroxyles à partir des  $200 \mu\text{M}$  nitrates présents dans le nuage synthétique. A partir des irradiations réalisées précédemment, nous avons pu déterminer  $R_{\text{HO}^\bullet, \text{NO}_3}$  dans le nuage synthétique ( $(2,00 \pm 0,03) \times 10^{-10} \text{ M.s}^{-1}$ ). Précédemment, lors d'irradiations de solutions contenant uniquement  $200 \mu\text{M}$  de nitrates (cf paragraphe 2-1-2-5 de la partie « Résultats »), nous avons mesuré  $R_{\text{HO}^\bullet, \text{NO}_3} = (2,01 \pm 0,11) \times 10^{-10} \text{ M.s}^{-1}$ , ce qui est en parfait accord avec la valeur calculée pour la solution synthétique de nuage dont la formation des radicaux hydroxyles ne peut être attribuée qu'aux  $200 \mu\text{M}$  de nitrates. Nous pouvons donc en conclure que l'acide téréphtalique permet de quantifier correctement la formation des radicaux hydroxyles dans des milieux complexes sans interférences dues à des réactions secondaires.

**2-1-3 Quantification de la photoformation des radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme**

Les vitesses de formation des radicaux hydroxyles ont été mesurées pour 15 prélèvements en présence de 1 mM de TA sous irradiation au monochromateur à 313 nm, longueur d'onde présente dans le spectre solaire et suffisamment énergétique pour générer ces espèces radicalaires. Le tableau 21 donne la composition chimique de ces 15 prélèvements ainsi que le pH et la TOC.

Le tableau 22 décrit quant à lui les vitesses de formation des radicaux hydroxyles mesurées dans la phase aqueuse des nuages et quantifiées à l'aide de TA ( $R_{(HO)}$  mesurée), les vitesses de formation des radicaux hydroxyles attribuables au peroxyde d'hydrogène et aux ions nitrates calculées à partir des corrélations de la figure 35 et de la figure 36 (respectivement  $R_{(HO)}(H_2O_2)$  et  $R_{(HO)}(NO_3^-)$ ) ainsi que la contribution de chacune de ces sources par rapport à  $R_{(HO)}$  mesurée (respectivement %  $H_2O_2$  et %  $NO_3^-$ ).  $R_{(HO)}$  estimée correspond à la somme de  $R_{(HO)}(H_2O_2)$  et de  $R_{(HO)}(NO_3^-)$ .

Événement	Flux	Type	Concentration ( $\mu\text{M}$ )					
			Acétate	Formate	Succinate	Malonate	Oxalate	TOC ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
1	Nord-Ouest	Continental	3,19	4,50	0,33	0,46	1,10	2,40
2	Nord	Continental	4,33	6,45	0,44	0,33	1,13	4,20
3	Ouest	Océanique	6,66	10,14	0,30	0,36	3,25	7,84
4	Nord-Est	Continental	12,77	10,78	0,62	0,58	3,55	12,74
5	Nord-Est	Anthropique	50,74	6,07	0,42	0,36	3,34	25,01
6	Nord-Est	Continental	11,39	17,99	0,76	1,13	5,23	16,48
7	Ouest	Océanique	3,52	4,34	n.d.	n.d.	1,19	6,90
8	Nord	Continental	14,03	6,73	0,29	n.d.	n.d.	10,24
9	Ouest	Océanique	22,30	0,54	0,15	n.d.	0,30	4,66
10	Ouest	Océanique	0,49	0,14	0,03	n.d.	0,11	3,03
11	Sud-Ouest	Océanique	7,05	4,16	0,28	0,39	2,23	3,98
12	Ouest	Océanique	16,55	12,74	0,51	0,53	1,82	5,11
13	Nord-Ouest	Océanique	17,48	26,58	0,25	0,73	9,14	5,66
14	Nord	Anthropique	14,60	48,52	2,58	2,37	5,82	12,38
15	Nord	Océanique	5,58	3,29	0,17	0,08	27,07	n.d.

Événement	Concentration ( $\mu\text{M}$ )							
	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_2^-$	$\text{H}_2\text{O}_2$	Fe(II)	Fe(III)	pH
1	35,87	65,99	24,13	0,13	2,5	n.d.	n.d.	4,5
2	37,78	135,70	28,55	0,23	1,8	n.d.	n.d.	4,1
3	97,51	34,81	9,29	n.d.	3,9	1,2	1,1	5,8
4	26,32	214,49	32,74	0,90	18,7	0,8	0,7	4,9
5	203,31	426,16	85,49	1,01	19,5	1,5	0,7	3,8
6	50,71	719,59	62,50	1,72	17,1	4,6	0,3	6,6
7	231,51	9,71	39,03	n.d.	0,5	1,6	1,0	5,5
8	88,36	319,65	1,14	1,06	1,4	2,5	0,8	7,1
9	30,43	56,73	6,25	0,07	4,1	0,3	0,2	5,8
10	9,54	3,43	3,43	0,20	0,8	0,8	0,9	5,3
11	6,22	6,57	3,48	0,37	5,0	0,9	1,6	5,9
12	26,39	25,97	12,67	1,44	20,8	0,4	0,8	7,0
13	110,46	81,83	36,34	2,53	14,6	0,4	0,4	6,4
14	28,73	368,37	78,81	0,84	7,3	2,4	0,1	4,2
15	43,31	9,90	8,39	n.d.	4,0	0,4	0,4	5,5

**Tableau 21 : Composition chimique (en  $\mu\text{M}$ ), pH, et TOC (en  $\text{mg.L}^{-1}$ ) des 15 phases aqueuses de nuage étudiées**

Evénement	$R_{(HO)}(H_2O_2)$ ( $10^{-10} M.s^{-1}$ )	% $H_2O_2$	$R_{(HO)}(NO_3^-)$ ( $10^{-10} M.s^{-1}$ )	% $NO_3^-$	$R_{(HO)}$ mesurée ( $10^{-10} M.s^{-1}$ )	$R_{(HO)}$ estimée ( $10^{-10} M.s^{-1}$ )
1	0,20	29,9%	0,54	80,6%	<b>0,67</b>	<b>0,74</b>
2	0,15	136,4%	1,10	1000,0%	<b>0,11</b>	<b>1,25</b>
3	0,32	38,6%	0,28	33,7%	<b>0,83</b>	<b>0,60</b>
4	1,50	27,3%	1,70	30,9%	<b>5,50</b>	<b>3,20</b>
5	1,60	24,6%	3,50	53,8%	<b>6,50</b>	<b>5,10</b>
6	1,40	100,0%	5,20	371,4%	<b>1,40</b>	<b>6,60</b>
7	0,04	0,8%	0,07	1,3%	<b>5,30</b>	<b>0,11</b>
8	0,11	8,5%	2,30	176,9%	<b>1,30</b>	<b>2,41</b>
9	0,34	5,3%	0,40	6,3%	<b>6,40</b>	<b>0,74</b>
10	0,07	18,9%	0,03	8,1%	<b>0,37</b>	<b>0,10</b>
11	0,41	44,6%	0,05	5,4%	<b>0,92</b>	<b>0,46</b>
12	1,70	47,2%	0,21	5,8%	<b>3,60</b>	<b>1,91</b>
13	1,20	6,9%	0,67	3,9%	<b>17,30</b>	<b>1,87</b>
14	0,60	14,5%	3,00	72,3%	<b>4,15</b>	<b>3,60</b>
15	0,30	214,3%	0,08	57,1%	<b>0,14</b>	<b>0,38</b>

**Tableau 22 :**  $R_{(HO)}$  mesurée est la vitesse de formation des radicaux hydroxyles quantifiée par irradiation à 313 nm de la phase aqueuse des nuages en présence de 1 mM de TA.  $R_{(HO)}(H_2O_2)$  et  $R_{(HO)}(NO_3^-)$  sont les vitesses de formation des radicaux hydroxyles calculées à partir des corrélations de la figure 35 et de la figure 36 respectivement. %  $H_2O_2$  et %  $NO_3^-$  représentent la contribution de chacune de ces sources par rapport à  $R_{(HO)}$  mesurée.  $R_{(HO)}$  estimée est la vitesse de formation des radicaux hydroxyles estimée à partir de  $R_{(HO)}(H_2O_2)$  et de  $R_{(HO)}(NO_3^-)$ . Toutes les vitesses de formation sont exprimées en  $10^{-10} M.s^{-1}$ . Les valeurs en rouge correspondent aux prélèvements dont la somme des contributions de  $H_2O_2$  et de  $NO_3^-$  sont supérieures à 100 %.

On remarque tout d'abord que les vitesses de formation des radicaux hydroxyles  $R_{(HO)}$  mesurée varient entre 0,11 et  $17,3 \times 10^{-10} M.s^{-1}$ . Dans la littérature, des vitesses du même ordre de grandeur (de 0,27 à  $8,30 \times 10^{-10} M^{-1}.s^{-1}$ ) ont été mesurées dans la phase aqueuse des nuages sous irradiation à 313 nm (tableau 10 de la partie « Etude bibliographique ») (Faust *et al.* (1993a) ; Arakaki *et al.* (1998)).

En utilisant les corrélations présentées sur la figure 35 et sur la figure 36, il est possible de calculer les vitesses de formation des radicaux hydroxyles relative uniquement à  $H_2O_2$  et aux ions nitrates (respectivement  $R_{(HO)}(H_2O_2)$  et  $R_{(HO)}(NO_3^-)$ ) et ainsi d'estimer leur contribution dans la production totale des radicaux hydroxyles. La contribution de  $H_2O_2$  varie de 0,8 à 47 % et la contribution des ions nitrates de 1,4 à 80,6 % (en excluant les valeurs supérieures à 100 %). Cependant, pour certains prélèvements (n°1, n°2, n°6, n°8 et n°15), la somme des contributions de ces 2 sources dépasse 100 %. Ce résultat suggère que pour ces prélèvements, une concentration de 1 mM en acide téréphtalique n'était peut-être pas suffisante pour capter tous les radicaux hydroxyles produits photochimiquement. Pour ces prélèvements, nous avons donc estimé la vitesse de formation des radicaux hydroxyles ( $R_{(HO)}$  estimée) en additionnant  $R_{(HO)}(H_2O_2)$  et  $R_{(HO)}(NO_3^-)$ . Les valeurs ainsi obtenues sont plus proches de la réalité et vont nous permettre de comparer les vitesses de formation des radicaux hydroxyles en fonction de l'origine géographique de la masse d'air.

Pour tous les autres prélèvements, la somme des contributions de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{NO}_3^-$  est inférieure à 100 %. Ceci montre que d'autres sources de radicaux hydroxyles présentes dans la phase aqueuse des nuages ont un impact majeur, comme les complexes de fer, les ions nitrites ou encore la matière organique (qui peut soit capter, soit former des radicaux hydroxyles). Par exemple, pour le prélèvement n°13, dont la vitesse de production de radicaux hydroxyles est la plus importante, la concentration en ions nitrites est de  $2,5 \mu\text{M}$  alors qu'elle varie généralement autour de  $0,2 \mu\text{M}$  pour les autres prélèvements. Cette forte concentration en  $\text{NO}_2^-$  pourrait expliquer la vitesse de formation des radicaux hydroxyles beaucoup plus importante pour le prélèvement n°13 comparée aux autres prélèvements.

Il est intéressant de comparer les prélèvements n°4 et n°7, dont les vitesses de formation des radicaux hydroxyles sont proches (respectivement  $5,5$  et  $5,3 \times 10^{-10} \text{ M.s}^{-1}$ ) alors que les concentrations en ions nitrates et en peroxyde d'hydrogène sont complètement différentes. En effet, ces concentrations sont beaucoup plus élevées pour le prélèvement n°4 que pour le prélèvement n°7 ( $214,49 \mu\text{M}$  contre  $9,71 \mu\text{M}$  pour  $\text{NO}_3^-$  et  $18,7 \mu\text{M}$  contre  $0,5 \mu\text{M}$  pour  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) mais les concentrations en fer sont environ deux fois plus importantes pour le prélèvement n°7 que pour le prélèvement n°4. Il est possible que la présence de fer en plus grande quantité dans le prélèvement n°7 augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux hydroxyles. Mais la présence d'autres sources de radicaux hydroxyles n'est également pas à exclure. De plus, pour le prélèvement n°4, la vitesse de formation des radicaux hydroxyles mesurée est peut-être sous-estimée par la présence de la matière organique, la TOC étant environ deux fois plus élevée pour ce prélèvement. En effet, il est possible que la matière organique, présente en plus grande quantité dans ce prélèvement, piège une partie des radicaux hydroxyles formés lors de l'irradiation, ce qui diminuerait la vitesse de formation des radicaux hydroxyles mesurée avec l'acide téréphtalique.

Aucune tendance n'a pu être extraite en fonction de l'origine géographique et du type de masses d'air échantillonnées. Cependant, en ne prenant pas en compte la valeur très élevée du prélèvement n°13, certaines corrélations ont pu être observées. La moyenne des vitesses de formation mesurées pour chaque secteur géographique est :  $3,30$  (Ouest),  $4,37$  (Nord/Nord-ouest) et  $6,20$  (Nord-est)  $\times 10^{-10} \text{ M.s}^{-1}$ . De même, la moyenne des vitesses de formation mesurées pour chaque type de masse d'air est :  $2,54$  (océanique),  $3,30$  (continental) et  $5,33$  (anthropique)  $\times 10^{-10} \text{ M.s}^{-1}$ . On voit donc clairement que plus la masse d'air est polluée et plus son caractère photooxydant est marqué. Ces expériences ont également permis de montrer que la contribution des ions nitrates dans la production totale des radicaux hydroxyles est souvent du même ordre de grandeur voire plus importante que celle de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , due à des concentrations

- Résultats : Réactivité de la phase aqueuse des nuages -

plus fortes d'ions nitrates que de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ainsi, les ions nitrates semblent être une source de radicaux hydroxyles non négligeable dans la phase aqueuse des nuages.

Le premier aspect de l'étude de la réactivité de la phase aqueuse des nuages concernait la quantification des vitesses de formation des radicaux hydroxyles et présentait l'étude préliminaire de la réactivité de la molécule sonde utilisée (l'acide téréphtalique) avec les radicaux hydroxyles. Précédemment, la caractérisation de la composition chimique des gouttelettes de nuage nous a appris que la matière organique qui compose les gouttelettes de nuage est de nature très variée et qu'une infime partie seulement est caractérisée. Pourtant, l'ensemble de ces composés qui composent la fraction non déterminée de la matière organique peut jouer un rôle important sur la chimie multiphasique. Dans ce contexte, nous avons décidé d'étudier la photodégradation de deux types de composés organiques (un pesticide et un HAP) en présence de source photochimique de radicaux hydroxyles dont il nous est désormais possible d'en quantifier la formation.

## **2-2 Etude de la photoréactivité de composés organiques**

### ***2-2-1 Photodégradation de la mésotrione***

La dégradation de la mésotrione dans la phase aqueuse des nuages a été étudiée dans le but de comprendre les paramètres influençant la dégradation de ce type de composés. La mésotrione a été choisie puisque sa photodégradation ainsi que sa biodégradation ont été largement étudiées dans l'eau, dans les sols et à la surface des feuilles (Ter Halle *et al.* (2006) ; Chaabane *et al.* (2008) ; Lavieille *et al.* (2008) ; Batisson *et al.* (2009) ; Ter Halle *et al.* (2010)). A notre connaissance, peu de mesures de pesticides dans la phase aqueuse des nuages ont été réalisées et la mésotrione n'a jamais été détectée (ou recherchée). Cependant, ce pesticide pourrait se retrouver dans les phases aqueuses atmosphériques par le biais de sa dissolution depuis la phase particulaire. En effet, ce composé est semi-volatil et pourrait s'adsorber à la surface des particules d'aérosols. Le modèle de Junge-Pankow (cf relation [10]) permet d'estimer la proportion d'un composé organique semi-volatil adsorbé à la surface des particules d'aérosols (Harner *et al.* (1998)) et il a été utilisé pour notre pesticide modèle, la mésotrione.

$$\frac{f_{\text{particules}}}{f_{\text{gaz}}} = \frac{c\theta}{(P_v + c\theta)} \quad [10]$$

Avec  $\frac{f_{\text{particules}}}{f_{\text{gaz}}}$  la fraction d'un composé organique dans la phase particulaire par rapport à la

phase gazeuse

-  $c$  un paramètre fixé (valeur communément utilisée : 17,2 Pa.cm (Harner *et al.* (1998)))

-  $\theta$  la surface d'une particule par unité de volume d'air ( $1,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  dans les zones urbanisées,  $(4,2 - 35) \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  dans les zones rurales (Harner *et al.* (1998)))

-  $P_v$  la pression de vapeur du composé étudié (Pa)

La mésotrione a une pression de vapeur de  $5,7 \times 10^{-6}$  Pa. En utilisant la valeur de  $c$  ainsi que les valeurs extrêmes de  $\theta$ , on estime que 91 à 97 % de la mésotrione pourrait se trouver sous forme condensée. Etant donné la solubilité de ce pesticide dans l'eau ( $2200 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $\text{pH} = 4,6$  ;  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $\text{pH} = 7,0$ ), il est tout à fait plausible de supposer que la mésotrione, une fois dans la phase particulaire, peut être solubilisée dans les phases aqueuses atmosphériques (cf <http://www.dive.afssa.fr/agritox/php/sa.php?sa=1221> pour les données physico-chimiques concernant la mésotrione).

Le but de cette étude est de réaliser le suivi de la photodégradation de la mésotrione dans les phases aqueuses atmosphériques. Dans un premier temps, des expériences de photodégradation de la mésotrione ont été réalisées en présence de différentes sources de radicaux hydroxyles, comme  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{NO}_3^-$ . La dégradation de ce pesticide a ensuite été étudiée dans des solutions synthétiques de nuage préparées au laboratoire (tableau 12) ainsi que dans deux phases aqueuses de nuages prélevées au sommet du puy de Dôme. Ceci nous a permis de connaître l'impact de l'origine de la masse d'air (et donc de la composition chimique de la phase aqueuse des nuages) sur la dégradation d'un pesticide. Ce travail a fait l'objet d'une publication intitulée « Atmospheric aqueous phase photoreactivity: correlation between hydroxyl radical photoformation and degradation rate of a model pesticide in atmospherically relevant waters » présentée en annexe et dont les principaux résultats sont rappelés ci-dessous.

2-2-1-1 Détermination de la constante de réactivité de la mésotriane avec les radicaux hydroxyles

La constante de réactivité du second ordre entre la mésotriane et les radicaux hydroxyles a été calculée par compétition avec l'isopropanol. La méthode utilisée est identique à celle décrite dans le paragraphe 2-1-2-5 de la partie « Résultats » portant sur la détermination de la constante de réactivité de l'acide téréphtalique (TA) avec les radicaux hydroxyles. Des irradiations de solutions contenant 50  $\mu\text{M}$  de TA, 20  $\mu\text{M}$  de mésotriane, 200  $\mu\text{M}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et différentes concentrations en isopropanol (de 0 à 5 mM) ont été réalisées dans l'enceinte polychromatique n°1. Cette enceinte a été utilisée tout au long de l'étude de la photodégradation de la mésotriane puisqu'il s'agit de celle qui reproduit au mieux le spectre solaire (figure 18 de la partie « Etude bibliographique »). L'ensemble des réactions pouvant se produire est présenté ci-dessous :



Avec -  $\text{k}_{\text{X}, \text{HO}^\bullet}$  la constante de réactivité entre le composé X et  $\text{HO}^\bullet$  ( $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

-  $\text{R}_{\text{HO}^\bullet, \text{H}_2\text{O}_2}$  la vitesse de production des  $\text{HO}^\bullet$  à partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$ )

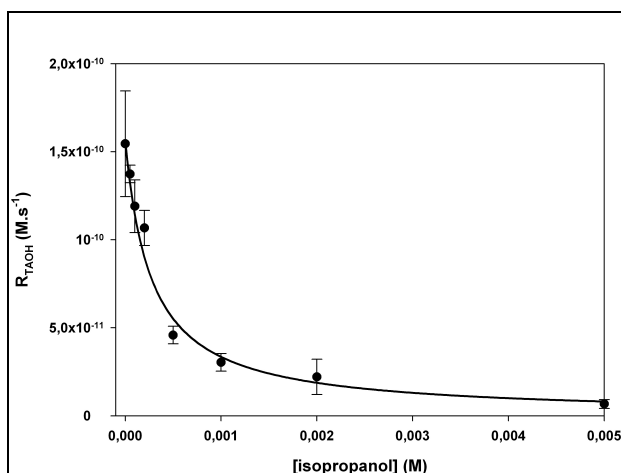
-  $\text{R}_{\text{TAOH}}$  la vitesse de formation de TAOH ( $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Pour chaque concentration d'isopropanol utilisée, la vitesse initiale de formation de TAOH est suivie par fluorescence. Après avoir tracé  $\text{R}_{\text{TAOH}}$  en fonction de la concentration en isopropanol, on obtient les points expérimentaux présentés sur la figure 40. La représentation de la courbe par la relation [11] est en accord avec les points expérimentaux :



$$R_{\text{TAOH}} = \frac{Y_{\text{TAOH}} R_{\text{HO}\cdot, \text{H}_2\text{O}_2} k_{\text{TA}, \text{HO}\cdot} [\text{TA}]}{k_{\text{TA}, \text{HO}\cdot} [\text{TA}] + k_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{HO}\cdot} [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{\text{Meso}, \text{HO}\cdot} [\text{meso}] + k_{\text{2Pr}, \text{HO}\cdot} [\text{2Pr}]} \quad [11]$$

Avec  $Y_{\text{TAOH}}$  le rendement de formation de TAOH (égal à 0,23 pour une solution à pH 7,0 et à  $T = 15^\circ\text{C}$ )

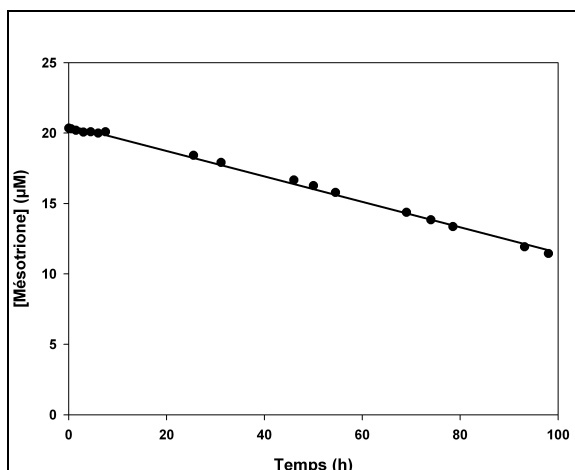


**Figure 40 :** Vitesse de formation de TAOH en fonction de la concentration en isopropanol ( $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ , pH = 7,0,  $T = 15^\circ\text{C}$ ). Irradiations réalisées en présence de  $50 \mu\text{M}$  de TA,  $20 \mu\text{M}$  de mésotriane,  $200 \mu\text{M}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et différentes concentrations en isopropanol. Les barres d'erreurs correspondent à la dispersion des vitesses de formation de TAOH mesurées en répétant les expériences trois fois.

Tout ceci nous permet de déterminer la constante de réactivité entre la mésotriane et les radicaux hydroxyles :  $k_{\text{Meso}, \text{HO}\cdot} = 1,7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . On peut remarquer que la mésotriane réagit plus rapidement avec les radicaux hydroxyles que les acides carboxyliques majeurs de la phase aqueuse des nuages (tableau 3 de la partie « Etude bibliographique »). Ceci montre que la matière organique est effectivement un puits important pour les radicaux hydroxyles.

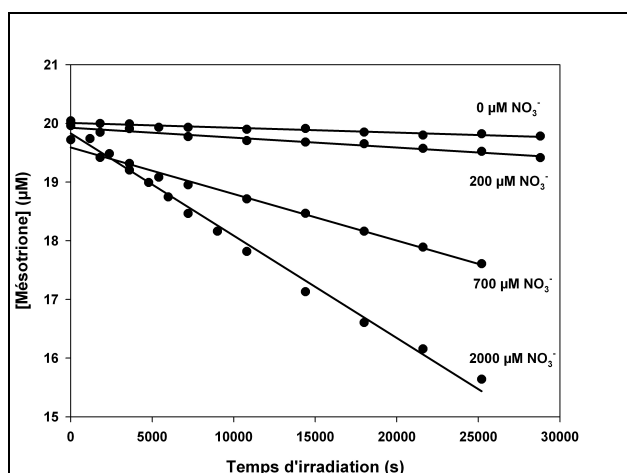
#### 2-2-1-2 Effet des nitrates et de $\text{H}_2\text{O}_2$ sur la dégradation de la mésotriane

Tout d'abord, la stabilité de la mésotriane dans l'eau à l'obscurité et à différents pH a été vérifiée et aucune dégradation de la mésotriane n'a été détectée après 30 jours. La mésotriane absorbant après 300 nm (figure 19 de la partie « Matériel et méthode »), sa vitesse de photolyse a été étudiée dans le système d'irradiation n°1 et elle est égale à  $(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$  (figure 41).



**Figure 41 :** Dégradation d'une solution de mésotrione à 20 µM dans l'eau sous irradiation polychromatique dans l'enceinte n°1 ( $\lambda \geq 300$  nm, pH = 5,0)

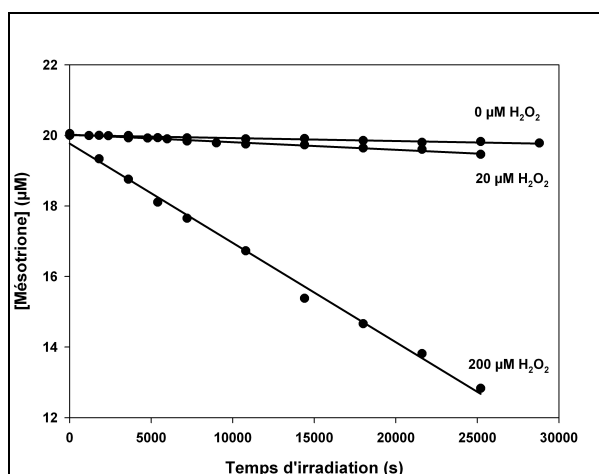
Des solutions de mésotrione à 20 µM ont été irradiées en présence de solutions de nitrates à différentes concentrations (200, 700 et 2000 µM). Les vitesses de dégradation de la mésotrione augmentent en fonction de la concentration en nitrates, allant de  $(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-11}$  M.s<sup>-1</sup> (en l'absence de nitrates) à  $(1,9 \pm 1,4) \times 10^{-10}$  M.s<sup>-1</sup> (en présence de 2 mM de nitrates). La figure 42 représente la dégradation de la mésotrione en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations en nitrates.



**Figure 42 :** Dégradation d'une solution de mésotrione à 20 µM en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations en nitrates ( $\lambda \geq 300$  nm, pH = 5,0)

Des solutions de mésotrione à 20 µM ont été irradiées en présence de solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à différentes concentrations (20 et 200 µM). Les vitesses de dégradation de la mésotrione augmentent lorsque la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente, allant de  $(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-11}$  M.s<sup>-1</sup> (en l'absence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) à  $(3,4 \pm 0,4) \times 10^{-10}$  M.s<sup>-1</sup> (en présence de 200 µM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). La figure 43

représente la dégradation de la mésotrione en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figure 43 : Dégradation d'une solution de mésotrione à 20 µM en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\lambda \geq 300$  nm, pH =5,0)**

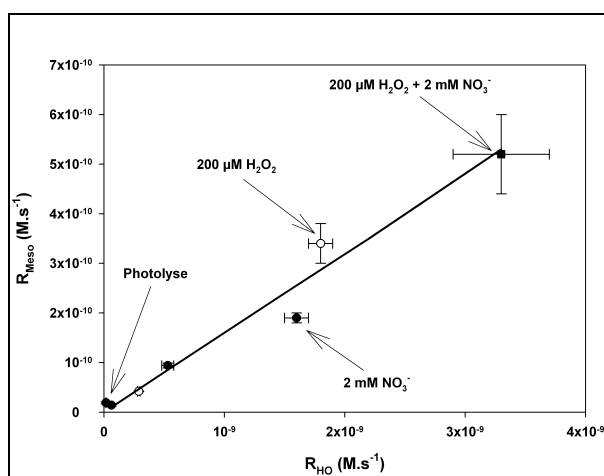
Pour finir, des irradiations de solutions de mésotrione à 20 µM en présence de 2 mM de nitrates et de 200 µM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été réalisées. Il est intéressant de remarquer que la vitesse de dégradation de la mésotrione en présence de 2 mM de nitrates et de 200 µM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $R_{\text{MésO}} = (5,2 \pm 0,8) \times 10^{-10} \text{ M.s}^{-1}$ ) correspond à la somme de ses vitesses de dégradation en présence de 2 mM de nitrates ( $R_{\text{MésO}} = (1,9 \pm 0,1) \times 10^{-10} \text{ M.s}^{-1}$ ) et en présence de 200 µM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $R_{\text{MésO}} = (3,4 \pm 0,4) \times 10^{-10} \text{ M.s}^{-1}$ ). Ceci montre l'effet additif des 2 sources photochimiques étudiées, à savoir les ions nitrates et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sur la dégradation d'un pesticide comme la mésotrione.

### 2-2-1-3 Corrélation entre les vitesses de formation des radicaux hydroxyles et les vitesses de dégradation de la mésotrione

La corrélation entre les vitesses de formation des radicaux hydroxyles et les vitesses de dégradation de la mésotrione a été étudiée dans des solutions aqueuses artificielles composées de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et/ou d'ions nitrates à différentes concentrations ainsi que dans les solutions synthétiques de nuages de type océanique et anthropique. Ce travail préliminaire sera comparé dans un deuxième temps aux expériences de photodégradation de la mésotrione dans la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme.

### Solutions aqueuses artificielles :

Dans le but de corréler les vitesses de formation des radicaux hydroxyles et les vitesses de dégradation de la mésotrione, deux séries d'expériences ont été réalisées. Dans un premier temps, des irradiations de solutions contenant des ions nitrates et/ou du  $H_2O_2$  ont été réalisées en présence d'acide téréphtalique (TA). Dans un deuxième temps, les mêmes solutions ont été irradiées en remplaçant l'acide téréphtalique par de la mésotrione. La figure 44 montre la corrélation linéaire existant entre les vitesses de formation de radicaux hydroxyles et les vitesses de dégradation de la mésotrione. Cette corrélation est représentée par l'équation suivante :  $R_{Mésotri} (M.s^{-1}) = (1,61 \pm 0,15) \times 10^{-1} R_{HO\cdot} (M.s^{-1})$ .



**Figure 44 :** Corrélation entre les vitesses de formation des radicaux hydroxyles et les vitesses de dégradation de la mésotrione ( $\lambda \geq 300$  nm, pH = 5,0) en présence de nitrates (●), de  $H_2O_2$  (○) ou d'un mélange des deux (■). Les barres d'erreurs correspondent à la dispersion des vitesses de dégradation de la mésotrione et des vitesses de formation des radicaux hydroxyles obtenue en répétant les expériences trois fois.

Ce résultat montre que la vitesse de formation des radicaux hydroxyles est environ 6 fois plus importante que la vitesse de dégradation de la mésotrione et qu'il existe donc d'autres voies de disparition ou de désactivation des radicaux hydroxyles dans nos conditions. En effet, la dégradation de la mésotrione produit différents métabolites capables de capter une partie des radicaux hydroxyles formés qui ne seront alors plus disponibles pour la dégradation de la mésotrione (Ter Halle *et al.* (2006)).

### Solutions synthétiques de nuage :

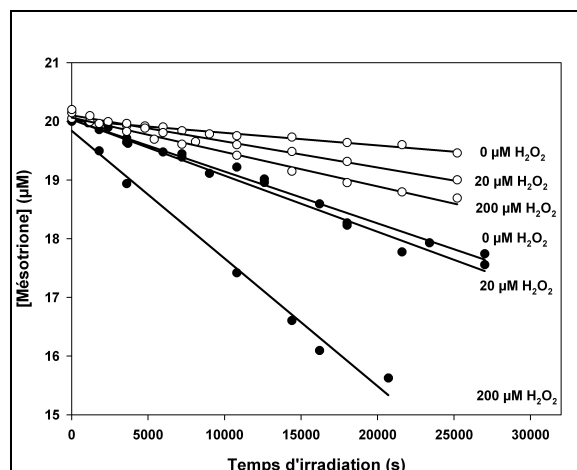
Afin de connaître l'impact de l'origine de la masse d'air (et donc de la composition chimique de la phase aqueuse des nuages) sur la dégradation d'un pesticide, des solutions de mésotrione à 20  $\mu M$  ont été irradiées dans deux milieux nuageux synthétiques différents, à

savoir le milieu océanique et le milieu anthropique présentés dans le tableau 12 de la partie « Matériel et méthodes ». Les principales différences existantes entre ces 2 milieux sont le pH (le milieu anthropique étant plus acide) et la quantité de nitrates, plus importante dans le milieu anthropique. Le suivi de la dégradation de la mésotrione a été réalisé dans ces deux milieux en absence et en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à différentes concentrations (20 et 200 µM) et au pH du milieu nuageux synthétique. Le tableau 23 donne les vitesses de dégradation de la mésotrione pour chaque type d'expériences.

	R <sub>Méso</sub> (M.s <sup>-1</sup> )
<b>Solution synthétique océanique +</b>	
0 µM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(2,4 ± 0,1) x 10 <sup>-12</sup>
20 µM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(4,7 ± 0,1) x 10 <sup>-11</sup>
200 µM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(6,8 ± 0,2) x 10 <sup>-11</sup>
<b>Solution synthétique anthropique +</b>	
0 µM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(9,0 ± 0,2) x 10 <sup>-11</sup>
20 µM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(1,1 ± 0,2) x 10 <sup>-10</sup>
200 µM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(2,6 ± 0,3) x 10 <sup>-10</sup>

**Tableau 23 : Vitesse de dégradation de la mésotrione dans les nuages synthétiques océanique et anthropique en absence et en présence de 20 µM ou de 200 µM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (λ ≥ 300 nm). Les erreurs sont obtenues en répétant les expériences trois fois.**

La figure 45 montre que la dégradation de la mésotrione est beaucoup plus rapide dans les zones polluées, en raison des concentrations de nitrates plus importantes que dans les zones rurales. En effet, la dégradation de la mésotrione est environ 40 fois plus rapide dans un milieu de type anthropique par rapport au milieu océanique. L'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente également la vitesse de dégradation de la mésotrione. Dans le milieu anthropique, contenant une forte concentration en nitrates, l'ajout de 20 µM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> n'a que peu d'effet sur la vitesse de dégradation de la mésotrione (+ 22 %), alors que l'ajout de 200 µM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente sa vitesse de dégradation d'un facteur 3. Dans le milieu océanique, l'ajout de 20 µM et de 200 µM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a un fort impact et augmente la vitesse de dégradation de la mésotrione respectivement d'un facteur 20 et 30. De fortes concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peuvent être rencontrées dans la phase aqueuse des nuages et pourraient avoir un impact sur la photodégradation des polluants (Barth *et al.* (1989) ; Claiborn *et al.* (1991)).

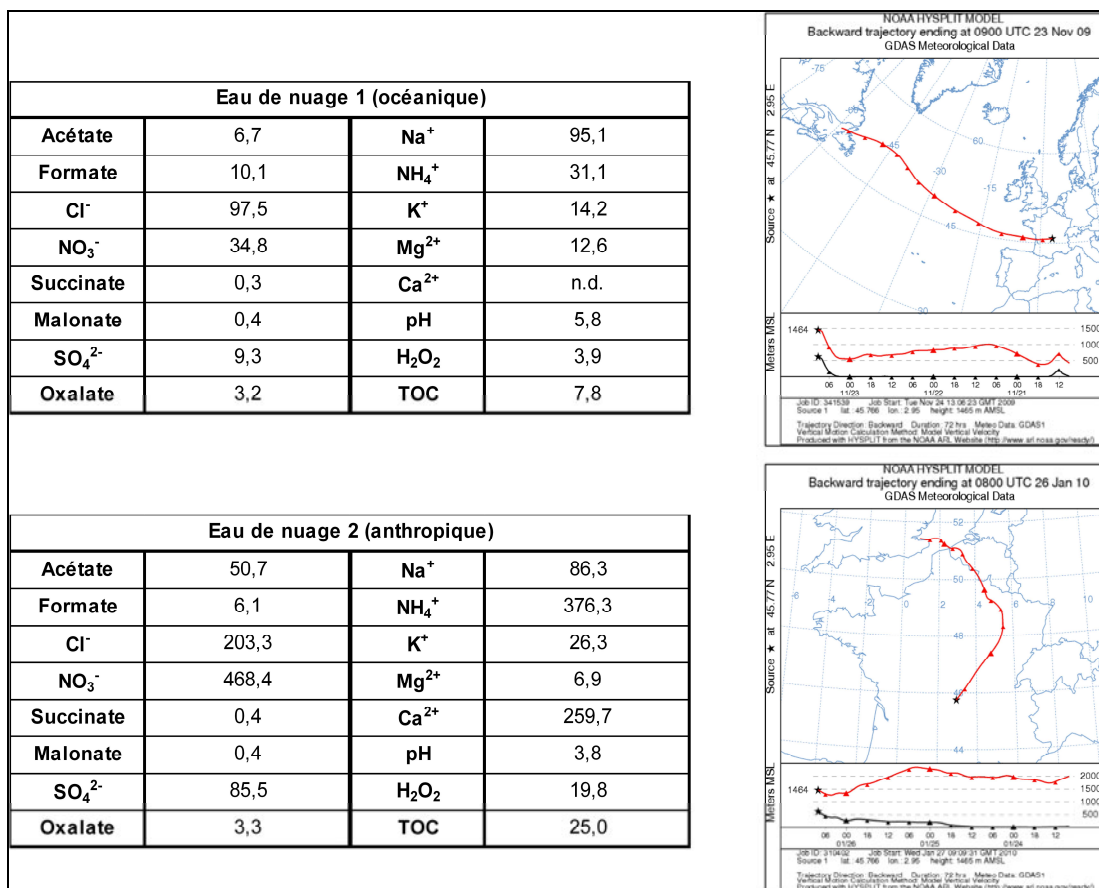


**Figure 45 :** Dégradation d'une solution de mésotrione à 20 µM en présence de différentes concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0, 20 et 200 µM) dans des solutions synthétiques de nuage océanique (symboles vides) et anthropique (symboles pleins) ( $\lambda \geq 300$  nm)

Tout ceci souligne l'importance de prendre en compte le type de masse d'air et donc la composition chimique de la phase aqueuse des nuages pour prévoir le devenir de composés organiques dans les nuages. Afin d'étudier cette tendance dans des conditions proches des conditions environnementales, la photodégradation de la mésotrione a été également étudiée dans la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme.

#### 2-2-1-4 Dégradation de la mésotrione dans la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme

Afin de comparer les résultats obtenus lors de la dégradation de la mésotrione dans les milieux synthétiques de nuage, des irradiations ont été réalisées dans deux phases aqueuses de nuage prélevées au sommet du puy de Dôme, l'une de type « océanique » de pH = 5,8 (eau de nuage 1) et l'autre de type « anthropique » de pH = 3,8 (eau de nuage 2). Leurs compositions chimiques ainsi que leurs rétrotrajectoires sont présentées sur la figure 46.



**Figure 46 :** Compositions chimiques et rétrotrajectoires des deux phases aqueuses de nuages utilisées pour les irradiations de 20 µM de mésotriane. Les concentrations sont données en µM, la TOC en mg.L<sup>-1</sup>. n.d. = non déterminé.

Les principales différences existantes entre ces deux milieux et pouvant avoir un impact sur la production de radicaux hydroxyles et sur la dégradation de la mésotriane sont les concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et en nitrates, qui sont respectivement 5 fois et 13 fois supérieures dans le nuage de type anthropique, et la TOC qui est environ 3 fois supérieure dans le nuage anthropique. Les irradiations de ces 2 phases aqueuses en présence de 20 µM de mésotriane ont été réalisées dans l'enceinte d'irradiation n°1 à 5°C pour se rapprocher des conditions rencontrées lors de leurs prélèvements (T = 5,5 et 5,4°C respectivement).

La dégradation de la mésotriane a été suivie par HPLC/UV-Visible et les vitesses de dégradation, déterminées dans chaque milieu (tableau 24), montrent que la mésotriane se dégrade plus vite dans le milieu anthropique, en accord avec les résultats obtenus dans les solutions synthétiques de nuage. La vitesse de formation des radicaux hydroxyles a également été mesurée en irradiant les phases aqueuses de nuage en présence de 1 mM de TA dans l'enceinte polychromatique n°1 à 5°C. Cette vitesse est également plus importante dans le nuage de type anthropique, en accord avec les résultats de la partie 2-1-2-5. Connaissant les

concentrations en  $H_2O_2$  et en nitrates dans les deux phases aqueuses de nuage étudiées, les vitesses de formation théoriques des radicaux hydroxyles  $R_{HO\cdot} \text{ théorique}$  ont été calculées à partir des corrélations de la figure 35 et de la figure 36 du paragraphe 2-1-2-3 de la partie « Résultats ». De plus, en utilisant la corrélation entre la vitesse de formation des radicaux hydroxyles et la vitesse de dégradation de la mésotrione (figure 44), les vitesses de dégradation théoriques de la mésotrione  $R_{Mésot} \text{ théorique}$  ont été estimées.

	Eau de nuage 1	Eau de nuage 2
$R_{HO\cdot} (M.s^{-1})$	$(8,3 \pm 0,8) \times 10^{-11}$	$(6,6 \pm 0,2) \times 10^{-10}$
$R_{HO\cdot} \text{ théorique} (M.s^{-1})$	$(6,1 \pm 0,3) \times 10^{-11}$	$(5,5 \pm 0,3) \times 10^{-10}$
% $HO\cdot$ (à partir de $NO_3^-$ )	34	58
% $HO\cdot$ (à partir de $H_2O_2$ )	38	24
$R_{Mésot} (M.s^{-1})$	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-11}$	$(3,0 \pm 0,4) \times 10^{-10}$
$R_{Mésot} \text{ théorique} (M.s^{-1})$	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-11}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-10}$

**Tableau 24 :**  $R_{HO\cdot}$  et  $R_{Mésot}$  représentent respectivement les vitesses de formation des radicaux hydroxyles et de dégradation de la mésotrione lors de l'irradiation des deux phases aqueuses de nuages en présence de 20  $\mu M$  de mésotrione dans l'enceinte n°1. %  $HO\cdot$  donne la contribution de  $H_2O_2$  et de  $NO_3^-$  dans la formation totale des radicaux hydroxyles.  $R_{HO\cdot} \text{ théorique}$  a été calculé en considérant uniquement  $H_2O_2$  et  $NO_3^-$  en tant que sources photochimiques de radicaux hydroxyles.  $R_{Mésot} \text{ théorique}$  a été obtenu à partir de la valeur de  $R_{HO\cdot} \text{ théorique}$  en utilisant la corrélation de la figure 44.

Le tableau 24 montre qu'il existe des différences entre les données théoriques et expérimentales. Une valeur expérimentale plus forte peut être attribuée à la présence de sources additionnelles de radicaux hydroxyles non prises en compte (comme les complexes de fer par exemple). Une valeur expérimentale plus faible peut être due à la présence de la matière organique qui peut capter des radicaux hydroxyles qui ne seront donc plus disponibles pour la dégradation de la mésotrione.

Nous avons pu également estimer la contribution de  $H_2O_2$  et des nitrates dans la formation totale des radicaux hydroxyles, montrant que ces sources contribuent à plus de 60 % dans la formation des radicaux hydroxyles. Ce résultat montre non seulement l'importance de ces deux sources photochimiques sur la capacité photooxydante de la phase aqueuse des nuages mais aussi la contribution des autres sources de radicaux hydroxyles non considérées dans cette étude comme les complexes de fer ou les ions nitrites par exemple. Ces résultats apportent également de nouvelles connaissances sur la chimie atmosphérique ainsi que sur le pouvoir oxydant de la phase aqueuse des nuages.



La réactivité des HAP étant encore peu étudiée dans les phases aqueuses atmosphériques, nous nous sommes ensuite intéressés au devenir d'un autre type de composé organique, le 1-nitronaphtalène, en collaboration avec des chercheurs de l'université de Turin. Nous avons observé que le nitronaphtalène est capable de former des espèces réactives telles que les radicaux hydroxyles, les radicaux nitrites et l'oxygène singulet et ainsi d'influencer le caractère oxydant de la phase aqueuse des nuages. Ce travail a fait l'objet de deux publications intitulées « Photochemistry of 1-nitronaphthalene: a potential source of singlet oxygen and radical species in atmospheric waters » et « Photochemical and photosensitised reactions involving 1-nitronaphthalene and nitrite in aqueous solution » présentées en annexe.

### ***2-2-2 Photochimie du 1-nitronaphtalène***

La réactivité du nitronaphtalène (en tant que composé modèle des nitrodérivés d'Hydrocarbure Aromatique Polycyclique (nitro-HAP)) a été étudiée en présence de différentes espèces telles que des ions halogénures (et notamment  $\text{Cl}^-$ ),  $\text{O}_2$  ou encore les ions nitrites  $\text{NO}_2^-$ . En effet, les HAP représentent l'une des classes de polluants organiques les plus répandus dans l'environnement, que ce soit dans l'eau, dans les sols ou dans l'atmosphère. Les nitro-HAP, quant à eux, sont présents dans les phases liquide et gazeuse de l'atmosphère soit par émission directe, soit par transformations chimiques ou photochimiques dans l'atmosphère.

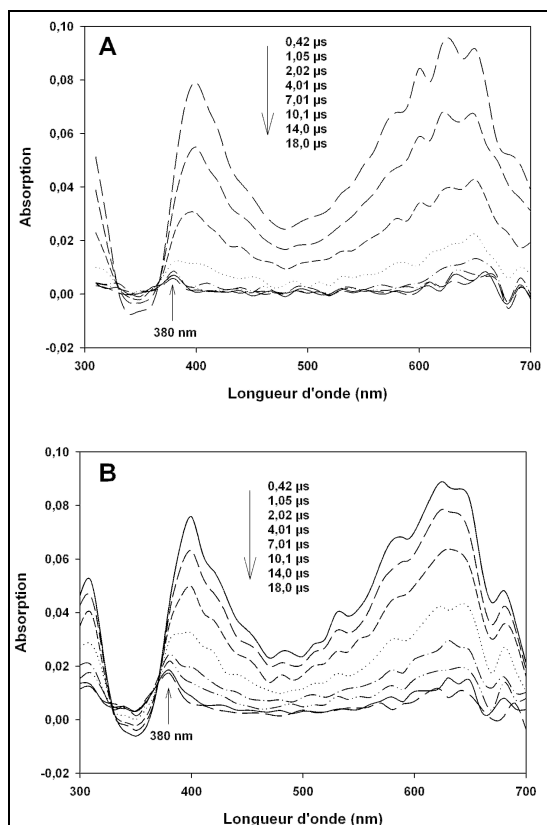
#### **2-2-2-1 Etude par photolyse laser ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ )**

Cette étude par photolyse laser a été réalisée par Marcello Brigante et Davide Vione (professeur à l'université de Turin). Les résultats majeurs sont rappelés ci-dessous.

### **Photoréactivité du 1-nitronaphtalène (1NN)**

La réactivité du 1NN a été étudiée par photolyse laser pulsée à 355 nm. Trois bandes d'absorption différentes ont été observées (figure 47) :

- Deux bandes d'absorption très intenses à 400 et 620 nm, attribuées à l'état triplet du 1NN ( $^3\text{1NN}$ ) (Capellos *et al.* (1974))
- Une bande beaucoup moins intense à 380 nm, qui apparaît quand les autres bandes d'absorption disparaissent, attribuée au radical anion du 1NN ( $\text{1NN}^{\bullet-}$ ) (Martins *et al.* (1991))



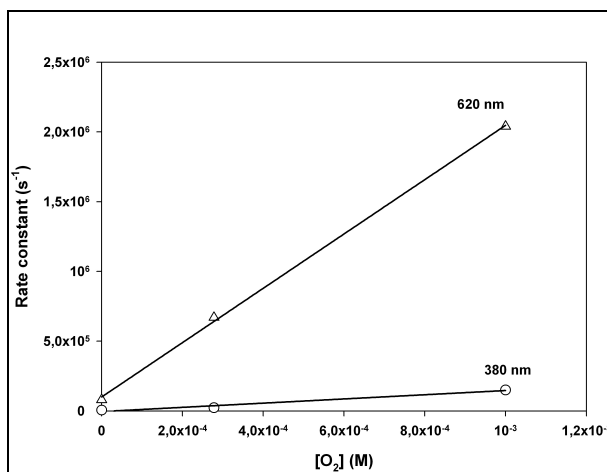
**Figure 47 : Spectres d'absorption des espèces transitoires produites par photolyse laser pulsé d'une solution de 1NN à  $1,1 \times 10^{-4}$  M en présence d'oxygène (A) et sans oxygène (B)**

La réactivité du 1-nitronaphtalène a été étudiée par d'autres équipes et la formation du radical anion  $1NN^{\cdot-}$  a été mise en évidence (Martins *et al.* (1991)). Il a été suggéré que ce radical est formé à partir de l'arrachement d'un atome d'hydrogène d'un solvant organique tel que l'éthanol par l'état excité triplet du 1-nitronaphtalène ( $^31NN$ ). Cependant, nos expériences ayant lieu dans l'eau, le radical anion  $1NN^{\cdot-}$  semble provenir de l'oxydation de l'eau par l'état excité  $^31NN$ . L'arrachement d'un hydrogène de l'eau par  $^31NN$  produit des radicaux hydroxyles ainsi que le radical  $1NNH^{\cdot}$ , qui est lui-même en équilibre avec la forme déprotonée  $1NN^{\cdot-}$ . Ainsi, des composés tels que les nitro-HAP dans l'atmosphère représentent une source potentielle de radicaux hydroxyles.

### **Effet de l'oxygène sur la réactivité du 1NN**

Aucun effet de l'oxygène n'a été observé sur la concentration de  $^31NN$  formé après le pulse laser (figure 47). Cependant, la concentration de  $1NN^{\cdot-}$  formé est environ deux fois plus importante en l'absence d'oxygène. Afin de comprendre ce phénomène, les vitesses de décroissance du  $^31NN$  (mesurée à 620 nm) et du  $1NN^{\cdot-}$  (mesurée à 380 nm) ont été

déterminées pour différentes concentrations en O<sub>2</sub>. La décroissance de ces 2 espèces est linéairement corrélée à la concentration en oxygène (figure 48).



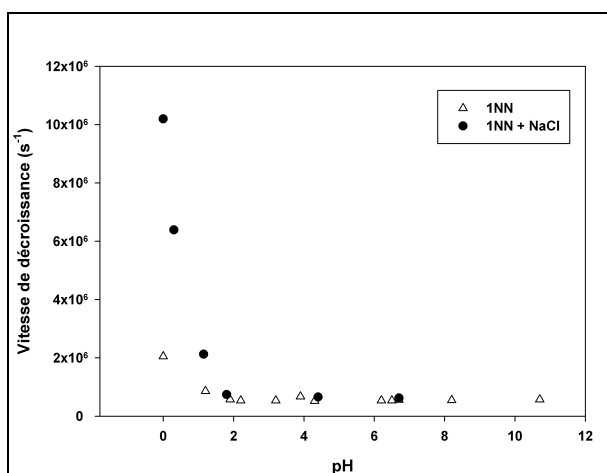
**Figure 48 :** Vitesses de décroissance de <sup>3</sup>1NN (λ = 620 nm) et de 1NN<sup>•-</sup> (λ = 380 nm) en fonction de la concentration en oxygène ([O<sub>2</sub>] = 0 M : solution sous argon ; [O<sub>2</sub>] = 0,3 mM : solution aérée ; [O<sub>2</sub>] = 1 mM : solution saturée)

Ainsi, les réactions (33) et (34) ont été proposées :



### Réactivité avec différents halogènes

L'effet du pH sur la photoréactivité du 1NN a été étudié dans l'eau en présence et en absence d'ions halogénures tels que Cl<sup>-</sup> (figure 49).



**Figure 49 :** Vitesse de décroissance de l'état triplet <sup>3</sup>1NN en fonction du pH en présence (●) et en absence (Δ) d'ions Cl<sup>-</sup>

Pour des pH très faibles (inférieurs à 2,0), la durée de vie du  $^3\text{1NN}$  diminue considérablement (alors qu'elle était stable pour des pH supérieurs à 2,0). De plus, cet effet est accentué par la présence d'ions  $\text{Cl}^-$ . La formation de la forme protonée de l'état triplet  $^3\text{1NNH}^+$  (réaction (35)) permet d'expliquer la disparition plus rapide du  $^3\text{1NN}$  pour des pH très acides (Trotter *et al.* (1970)). De plus, la formation du radical  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ , provenant uniquement de la réactivité entre  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Cl}^{\bullet}$  (réaction (37)), pourrait expliquer le fait que la durée de vie du  $^3\text{1NN}$  diminue plus vite en présence de  $\text{Cl}^-$  (réaction (36)).



Avec  $k_{37} = 2,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Herrmann *et al.* (2010))

En effet, l'excitation du 1NN en présence d'ions  $\text{Cl}^-$  résulte dans la formation d'une espèce transitoire absorbant entre 280 et 450 nm. La vitesse de décroissance ainsi que le spectre d'absorption de cette nouvelle espèce sont en accord avec les données de la littérature concernant  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  (Nagarajan *et al.* (1985)). Ceci permet de confirmer la réaction (36), puisque les radicaux  $\text{Cl}^{\bullet}$  se recombinaient rapidement avec les ions  $\text{Cl}^-$  restants en solution pour former  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  (réaction (37)). La réaction (36) conduit donc à la formation du radical  $\text{1NN}^{\bullet-}$ , qui peut ensuite former en retour du 1NN à partir de la réaction (34) proposée précédemment. Ainsi, la photolyse du 1NN est cyclique et ne conduit pas à la dégradation du 1NN.

La réactivité du 1NN a été étudiée avec différents halogènes, tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$ , et la formation des radicaux  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  et  $\text{I}_2^{\bullet-}$  a été respectivement observée. Bien que les ions  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$  soient présents dans des concentrations plus faibles que  $\text{Cl}^-$  dans la phase aqueuse des nuages, leur forte réactivité avec 1NN pourrait compenser leur plus faible concentration. Ainsi, 1NN représente une source importante de radical anion dihalogéné dans la phase aqueuse atmosphérique.

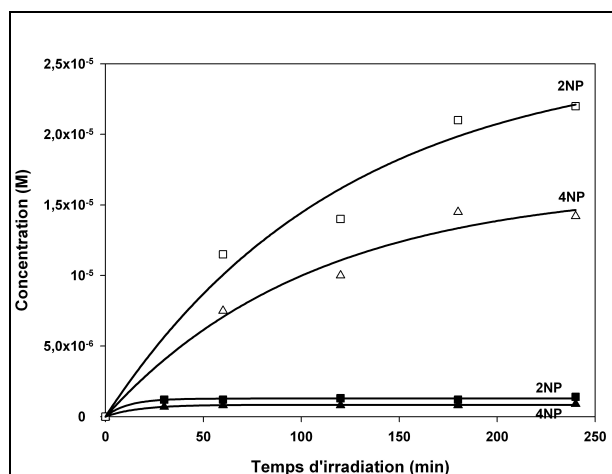
### **Réactivité avec les ions nitrites**

La réactivité du nitronaphtalène avec les ions nitrites a été étudiée dans le but d'observer la formation photoinduite de composés de type dinitronaphtalène. Par photolyse laser ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ), il a été observé que les vitesses de dégradation du  $^3\text{1NN}$  et de formation

du  $1\text{NN}^{\cdot-}$  augmentent avec la concentration en nitrites. Ainsi, la réaction (38) a pu être proposée :



Cependant, la détection de la formation des radicaux nitrites, permettant de valider cette réaction, n'a pas été possible à cause de leur faible coefficient d'absorption ( $\epsilon_{400\text{nm}} = 201 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). C'est pourquoi la nitration du phénol a été étudiée. La nitration du phénol en 2- et 4-nitrophénol (2NP et 4NP) est une réaction de nitration connue. Afin de savoir si la réaction (38) a effectivement lieu et s'il y a production de radicaux nitrites, des irradiations de solutions contenant du phénol et des nitrites en présence ou non de 1NN ont été réalisées sous irradiation polychromatique centrée à 313 nm (enceinte d'irradiation de l'université de Turin). La figure 50 montre que la formation des produits de nitration du phénol 2NP et 4NP est plus importante en présence de 1NN. Ceci confirme bien la production de radicaux nitrites à partir de la réaction (38).



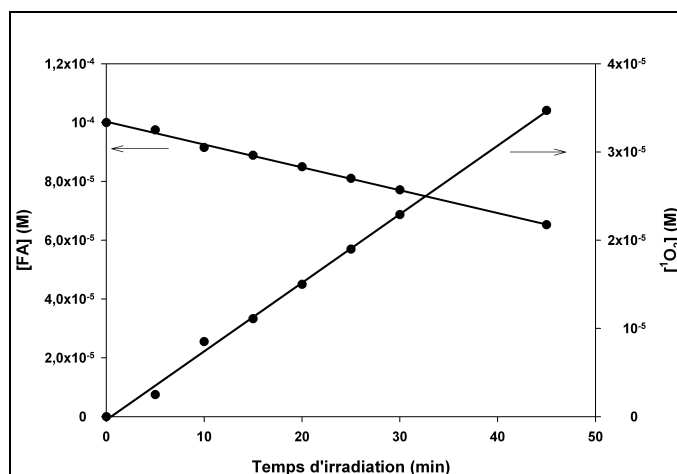
**Figure 50 :** Evolution des concentrations en 2- et 4-nitrophénol (2NP et 4NP) en fonction du temps d'irradiation (enceinte polychromatique centré sur 313 nm, pH = 6,5). Les symboles pleins représentent l'irradiation de phénol et d'ions nitrites en absence de nitronaphtalène alors que les symboles vides correspondent à l'irradiation en présence de nitronaphtalène.

#### 2-2-2-2 Production d'oxygène singulet et de radicaux hydroxyles à partir de l'irradiation du 1NN

Ma contribution plus personnelle dans l'étude du nitronaphtalène, présentée dans cette partie, concerne la production d'oxygène singulet et de radicaux hydroxyles lors de l'irradiation de 1NN.

### Production d'oxygène singulet

L'alcool furfurylique est une espèce connue pour réagir avec l'oxygène singulet avec une constante de réactivité de  $1,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Haag *et al.* (1984)). La vitesse de formation de l'oxygène singulet ( $^1\text{O}_2$ ) a donc été quantifiée par irradiation du 1NN ( $5,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) en présence d'alcool furfurylique (FA) ( $10^{-4} \text{ M}$ ) en utilisant le système d'irradiation n°1. La figure 51 montre la dégradation de FA en fonction du temps d'irradiation ainsi que la formation d'oxygène singulet. La vitesse de dégradation de FA en présence de 1NN, directement liée à la production d'oxygène singulet, nous a permis de quantifier la vitesse de formation de l'oxygène singulet, à savoir  $R_{^1\text{O}_2} = (1,5 \pm 0,1) \times 10^{-8} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ainsi, la validité de la réaction (33) a été vérifiée.



**Figure 51 :** Dégradation de l'alcool furfurylique (FA) et formation d'oxygène singulet en présence de 1NN sous irradiation polychromatique dans l'enceinte n°1 ( $[1\text{NN}] = 5,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{FA}] = 10^{-4} \text{ M}$ )

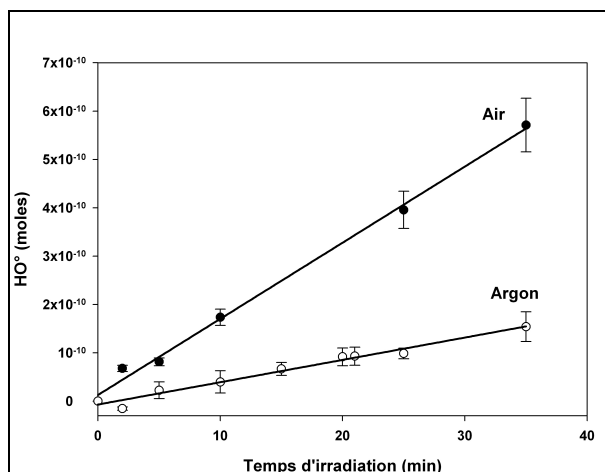
### Production de radicaux hydroxyles

La réaction (34) peut former du  $\text{H}_2\text{O}_2$  lors de l'irradiation du 1NN en présence d'oxygène, puisque  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut se former par dismutation de  $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$  (réactions (39) et (40)).



$\text{H}_2\text{O}_2$  peut se photolyser pour produire des radicaux hydroxyles. Afin de vérifier cette hypothèse, des solutions contenant du 1NN ( $3,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) et du TA ( $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) ont été irradiées au monochromateur à 365 nm en présence ou en absence d'oxygène (solution

saturée à l'argon pendant 30 minutes avant l'irradiation). La figure 52 montre que la vitesse de production des HO<sup>•</sup> est supérieure en présence qu'en absence d'oxygène (respectivement  $1,57 \times 10^{-11}$  et  $4,61 \times 10^{-12}$  moles.min<sup>-1</sup>). Ceci montre que les réactions (34) et (40) proposées précédemment ont effectivement lieu et que l'oxydation de l'eau par <sup>3</sup>1NN est également une source de radicaux hydroxyles. Ceci a d'ailleurs été vérifié lors d'une étude complémentaire (Sur *et al.* (2011)).

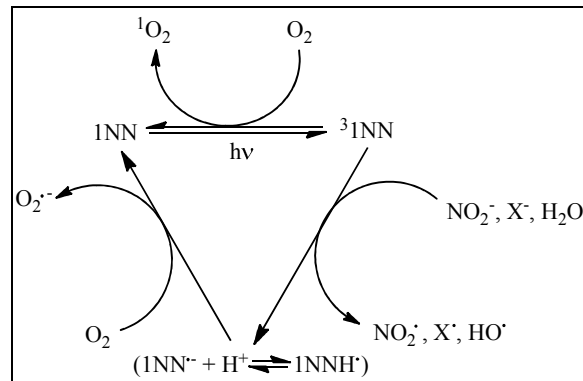


**Figure 52 :** Evolution de la concentration en radicaux hydroxyles lors de l'irradiation de 1NN et de TA en présence et en absence d'oxygène ( $[1NN] = 3,5 \times 10^{-5}$  M,  $[TA] = 4 \times 10^{-4}$  M). Les barres d'erreurs correspondent à la dispersion des concentrations en radicaux hydroxyles mesurées en répétant les expériences trois fois.

### 2-2-2-3 Impact sur la chimie atmosphérique

L'état excité triplet du 1NN peut réagir avec O<sub>2</sub> (avec une constante de réactivité de  $(1,95 \pm 0,05) \times 10^9$  M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) mais également avec les ions halogénures comme Br<sup>-</sup> par exemple  $(7,5 \pm 0,2) \times 10^8$  M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) et les ions nitrites  $(3,36 \pm 0,28) \times 10^9$  M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>). Dans des solutions aérées, la concentration en O<sub>2</sub> est égale à environ 0,3 mM. Les ions bromures peuvent atteindre des concentrations de 20 μM dans les aérosols provenant de la mer (Neal *et al.* (2007)). La concentration des ions nitrites peut atteindre 4 μM dans les pluies et 60 μM dans les brouillards (Anastasio *et al.* (2001)). En présence de 4 μM de nitrites et des concentrations données précédemment pour O<sub>2</sub> et Br<sup>-</sup>, 95 % du <sup>3</sup>1NN réagit avec O<sub>2</sub>. Par comparaison, 60 μM de nitrites réagissent avec environ 25 % du <sup>3</sup>1NN. Ceci montre que la formation de radicaux nitrites en présence de 1NN peut être non négligeable dans les zones sous influence anthropique.

Le schéma réactionnel suivant récapitule les principales réactions ayant lieu entre le 1-nitronaphtalène,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , les ions nitrites, les ions halogénures et l'oxygène sous irradiation polychromatique (figure 53).



**Figure 53 :** Schéma réactionnel montrant la formation d'espèces réactives après l'absorption de la lumière par 1NN

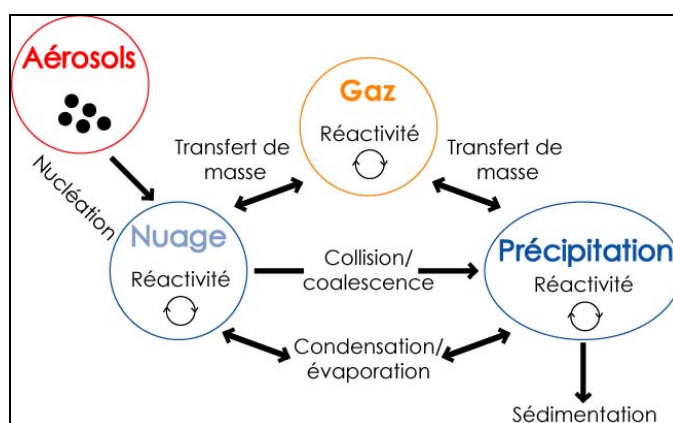


## 2-3 Irradiation de la phase aqueuse des nuages et comparaison avec les simulations proposées par le modèle M2C2

### 2-3-1 Présentation générale du modèle M2C2

Le modèle M2C2, développé au LaMP, résulte d'un couplage entre un module de chimie multiphasique en phases gazeuse et aqueuse et un module de microphysique des nuages (Leriche *et al.* (2000) ; Leriche *et al.* (2001)). Ce modèle est couplé à une parcelle d'air, ce qui permet de prendre en compte de façon plus réaliste l'évolution dynamique de la parcelle d'air simulée (c'est-à-dire la température, l'humidité, l'altitude et la vitesse verticale). Le modèle inclut le suivi des particules d'aérosols, de cinq catégories d'hydrométéores (nuage, pluie, cristaux de glace primaire, neige et neige roulée) et de six réservoirs d'espèces chimiques (un en phase gazeuse et un par hydrométéore).

En ce qui concerne les processus chimiques, la réactivité chimique est considérée à la fois en phases gazeuse et aqueuse. L'échange des espèces chimiques entre ces deux phases est également pris en compte (par la théorie de la cinétique de transfert de masse (Schwartz (1986))) ainsi que l'ensemble des processus microphysiques qui peuvent avoir un impact sur la chimie du nuage. Par exemple, les interactions entre les particules d'aérosols et la phase aqueuse des nuages sont considérées à travers la dissolution des espèces particulières solubles lors de l'activation des particules d'aérosols en gouttelettes. De plus, les espèces chimiques sont également redistribuées entre les différentes phases par les processus microphysiques. L'ensemble des processus microphysiques ainsi que la réactivité chimique pris en compte dans le modèle M2C2 sont récapitulés dans la figure 54.



**Figure 54 :** Processus physiques et chimiques pris en compte par le modèle M2C2

### 2-3-1-1 Le module de chimie

Le module de chimie multiphasique M2C2 inclut les mécanismes chimiques détaillés de différentes espèces en phases gazeuse et aqueuse. Pour la phase gazeuse, le choix du modèle chimique s'est porté vers le modèle de chimie atmosphérique de Madronich et Calvert pour différentes raisons (Madronich *et al.* (1990)). La plus importante est que son mécanisme chimique a l'avantage d'être explicite, ce qui a facilité l'introduction des mécanismes de la phase aqueuse. En effet, dans un mécanisme réduit, les espèces organiques multifonctionnelles sont remplacées par des espèces unifonctionnelles qui ont des solubilités différentes de celle de l'espèce initiale (pouvant parfois aller jusqu'à plusieurs ordres de grandeur) ce qui fausse la réactivité chimique dans ces deux phases.

Pour la phase aqueuse, le mécanisme a été développé depuis les années 2000 et comprend la chimie explicite des composés du type  $H_xO_y$ , des  $NO_x$ , du soufre, du chlore, de l'ammoniaque, du méthane, des composés organiques volatils à deux atomes de carbone ainsi que des métaux de transition (fer, cuivre et manganèse) (Leriche *et al.* (2000) ; Deguillaume *et al.* (2004) ; Leriche *et al.* (2007)). Ce mécanisme comprend environ 200 réactions (Deguillaume *et al.* (2010)). L'ensemble des réactions considérées dans le modèle M2C2 en phase aqueuse sont rappelées dans l'annexe 2. En phase gazeuse, la photolyse est calculée par le modèle de transfert radiatif TUV4 (Madronich *et al.* (1998)) et adaptée à la phase aqueuse (Deguillaume *et al.* (2004)). Le code calcule le flux actinique total (nombre de photons par  $cm^2$  et par seconde) pour la plage de longueurs d'onde souhaitée. Ensuite, il calcule les taux de photolyse des espèces chimiques en prenant en compte leurs coefficients d'absorption molaire et leurs rendements quantiques en fonction de la longueur d'onde d'irradiation. Le pH est suivi temporellement en résolvant l'équation d'électroneutralité à chaque pas de temps du modèle.

### 2-3-1-2 Application

Le modèle M2C2 a été appliqué à des études de cas académiques basés sur des scénarios chimiques environnementaux (Deguillaume *et al.* (2004) ; Deguillaume *et al.* (2010)) ou à des événements nuageux (Leriche *et al.* (2003) ; Leriche *et al.* (2007)).

Ce modèle permet :

- d'effectuer des études de sensibilité sur des paramètres incertains. Par exemple, il existe encore une incertitude sur la réaction de Fenton quant à savoir si elle produit un radical hydroxyle ou un intermédiaire (cf paragraphe 2-1-3 de la partie bibliographique). Ces deux voies ont été évaluées à travers l'étude du bilan en

oxydants du nuage (Deguillaume *et al.* (2004) ; Deguillaume *et al.* (2005a)).

- d'évaluer les voies chimiques significatives (en fonction des conditions environnementales).
- de déterminer le rôle des processus microphysiques sur le bilan chimique du nuage.
- d'interpréter les mesures physico-chimiques *in situ*.

### ***2-3-2 Comparaison des simulations obtenues par le modèle M2C2 avec les expériences de photodégradation réalisées en laboratoire***

Les expériences d'irradiation réalisées dans le cadre de cette étude sont récapitulées dans le tableau 13 présenté dans le paragraphe 3-6 de la partie « Matériel et méthodes ». Les résultats de ces expériences sont présentés ci-dessous et démontrent l'impact important des processus photochimiques sur la transformation des espèces chimiques présentes. Si l'on compare les irradiations en laboratoire avec les mesures réalisées *in situ*, on retrouve en laboratoire, contrairement aux données de terrain, un épuisement rapide du pouvoir oxydant du milieu. Cette différence permet de mettre en évidence le rôle important du transfert entre les phases gazeuse et aqueuse qui n'a pas lieu dans le réacteur en laboratoire puisqu'il s'agit d'un système fermé. Ces résultats montrent également l'intérêt de travailler à la fois en laboratoire pour évaluer l'importance des différents processus photochimiques dans la phase aqueuse et également sur le terrain pour confronter les résultats théoriques aux données obtenues *in situ*. La complexité du milieu nuageux rend l'approche de la modélisation obligatoire si l'on veut interpréter les résultats obtenus en laboratoire.

Le modèle M2C2 a donc été utilisé dans cette étude afin de simuler les expériences d'irradiation. Ces expériences ont permis de suivre l'évolution des concentrations de différentes espèces chimiques au cours de l'irradiation et d'évaluer la capacité photooxydante de la phase aqueuse. Le modèle nous a permis de caractériser les voies réactionnelles possibles responsables de la formation ou de la dégradation des composés chimiques en présence. De plus, la confrontation entre les simulations proposées par le modèle et les tendances obtenues en laboratoire permettra de mieux caractériser les manques du modèle sur la réactivité photochimique de certains composés organiques.

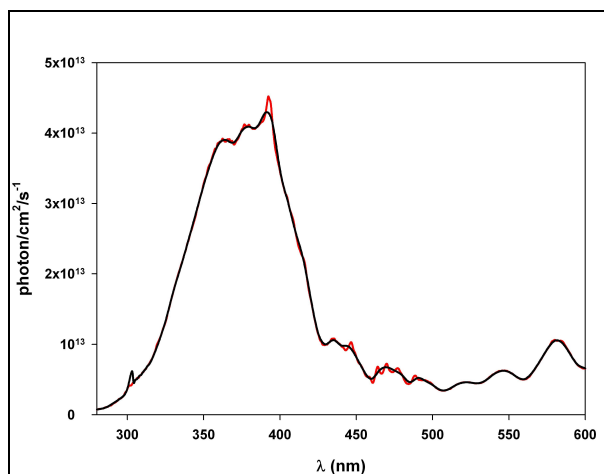
Les expériences en laboratoire ont tout d'abord été menées sur des solutions composées de peroxyde d'hydrogène et de fer afin de mieux comprendre le système complexe  $H_xO_y$ /Fer. Ensuite, l'acide oxalique a été rajouté à ce milieu afin d'étudier l'influence d'un composé organique sur ce système. Pour finir, des irradiations de la phase aqueuse des nuages échantillonnée au puy de Dôme ont également été effectuées. La composition chimique

complexe de la matière organique dans le nuage est difficile à caractériser en raison des limitations techniques (présence de composés macromoléculaires, de complexes métalliques, ...). L'objectif est de développer de nouvelles paramétrisations permettant une meilleure corrélation avec les expériences de laboratoire (carbone organique total, pH...).

Une analyse préliminaire des résultats pour le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fer}/\text{Oxalate}$  est présentée ci-dessous. Pour des raisons de temps, l'exploitation des résultats de modélisation n'a pas pu être réalisée pour les expériences avec d'autres composés organiques ainsi que pour les irradiations de la phase aqueuse des nuages. Toutefois, ces analyses sont fondamentales pour évaluer les différences qu'il existe entre nos connaissances actuelles de la réactivité en solutions synthétiques et en milieu naturel. Ce travail sera effectué dans un avenir proche.

#### 2-3-2-1 Adaptation du modèle M2C2 aux conditions de l'expérience

Ce travail a été réalisé par Yoann Long, doctorant au sein du LaMP. Tout d'abord, il a fallu développer un programme permettant de reproduire le flux actinique de l'enceinte d'irradiation utilisée pour ces expériences. La figure 55 présente le flux actinique de l'enceinte d'irradiation n°2 et celui pris en compte par le modèle en  $\text{photon}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Par ailleurs, le transfert de masse des espèces chimiques entre la phase gazeuse et la phase aqueuse a été coupé, seule la réactivité en phase aqueuse est par conséquent prise en compte.

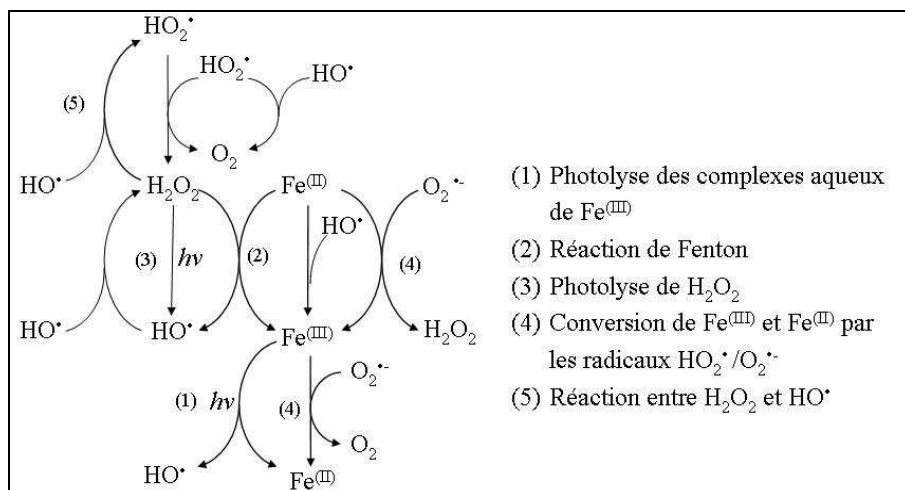


**Figure 55 :** Flux actinique de l'enceinte d'irradiation n°2 (en rouge) et celui simulé par le modèle M2C2 (en noir) en  $\text{photon}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

#### 2-3-2-2 Analyse du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fer}$

En phase liquide atmosphérique, la conversion de  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  en  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  est directement reliée à la chimie des composés du type  $\text{H}_x\text{O}_y$  ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Comme rappelé dans le paragraphe 2-1-3 de la partie bibliographique, les voies de conversion du fer entre ses deux

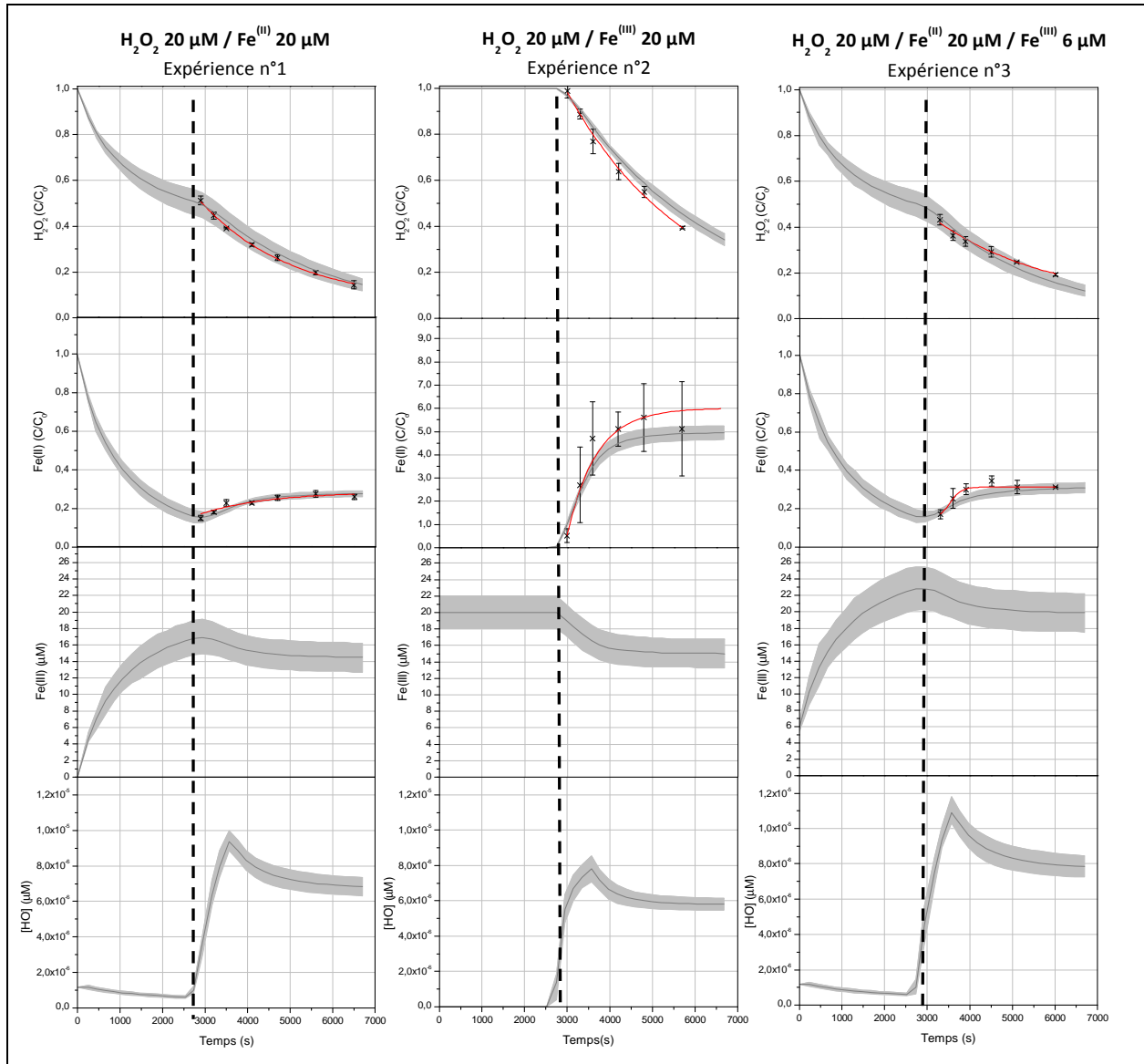
états d'oxydation aboutissent à la production de radicaux hydroxyles à travers la réaction de Fenton (réaction (2) de la figure 56) et la photolyse des complexes de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (réactions (1) de la figure 56). La figure 56 récapitule les différentes voies réactionnelles impliquant les espèces du type  $\text{H}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Toutes les voies réactionnelles sont considérées dans le modèle M2C2. Les constantes cinétiques associées sont extraites de la littérature, après analyse critique de ces données (Deguillaume *et al.* (2010)).



**Figure 56 :** Voies réactionnelles impliquant les espèces  $\text{H}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Les voies numérotées représentent les voies majoritaires de production/destruction des différentes espèces.

Des solutions à  $\text{pH} \approx 4$  contenant différentes proportions de fer et  $20 \mu\text{M}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été irradiées pendant 45 minutes dans l'enceinte d'irradiation n°2. Les valeurs des concentrations choisies sont représentatives des concentrations retrouvées dans la phase aqueuse des nuages pour un milieu pollué (forte concentration en fer et pH acide). En raison de la forte réactivité du fer avec le peroxyde d'hydrogène, les solutions sont conservées à l'obscurité pendant 30 min avant irradiation afin que les concentrations se stabilisent. De plus, pour s'affranchir des écarts existants au niveau de la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et en fer avant irradiation, nous avons choisi de représenter l'évolution temporelle du rapport  $C/C_0$  ( $C_0$  étant la concentration initiale).

La figure 57 confronte les données mesurées en laboratoire (évolution des concentrations en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et en  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) au cours des expériences n°1, 2 et 3. Les évolutions temporelles des concentrations en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et en radicaux hydroxyles simulées par le modèle sont également rajoutées pour informations complémentaires.



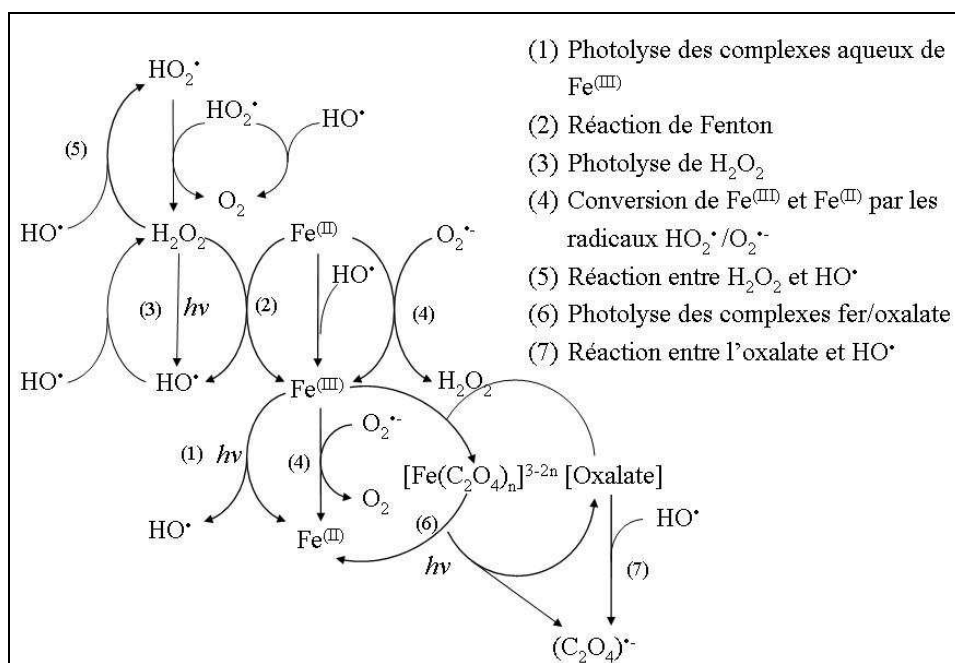
**Figure 57 :** Evolution temporelle du rapport  $C/C_0$  ( $C_0$  étant la concentration initiale) pour  $H_2O_2$  et  $Fe^{(II)}$  observée sous irradiation en laboratoire (courbes rouges) et simulée par le modèle M2C2 (courbes grises) et évolution temporelle des concentrations en  $Fe^{(III)}$  et  $HO\cdot$  simulées par le modèle. Les barres d'erreur représentées sur les courbes expérimentales ont été obtenues en répétant les expériences trois fois. La plage grisée des courbes obtenues par simulation a été réalisée en faisant des tests de sensibilité de  $\pm 10\%$  sur les concentrations initiales de chaque composé. La ligne pointillée représente le début de l'irradiation.

Les tendances observées par le modèle et en laboratoire semblent cohérentes. A l'obscurité, la réaction de Fenton aboutit à la dégradation de  $H_2O_2$  et à la conversion de  $Fe^{(II)}$  en  $Fe^{(III)}$ . Lorsque les différentes solutions sont irradiées,  $Fe^{(III)}$  se photolyse rapidement en  $Fe^{(II)}$ . Ensuite, la spéciation du fer se stabilise en raison des conversions de  $Fe^{(II)}$  en  $Fe^{(III)}$  via  $O_2^{\cdot -}$  selon la réaction (4) de la figure 56. De plus,  $H_2O_2$  est dégradé majoritairement par sa réaction avec les radicaux hydroxyles selon la réaction (5) ainsi que par la réaction de Fenton (réaction (2)). Sous nos conditions, la modélisation a montré que sa photolyse est négligeable.

Quelles que soient les expériences réalisées, la composition chimique finale du mélange tend vers un même état d'équilibre avec une spéciation en  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  autour de 30 %. Le modèle simule des concentrations en radicaux hydroxyles entre  $6$  et  $8 \times 10^{-12}$  M, ce qui semble élevé par rapport aux données relevées en milieu naturel (tableau 10 du paragraphe 2-2 de la partie bibliographique). De plus, d'après le modèle, la baisse de la concentration en radicaux hydroxyles observée environ 10 minutes après le début de l'irradiation semble être majoritairement liée à la réaction entre les radicaux hydroxyles et  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et minoritairement à leur réaction avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

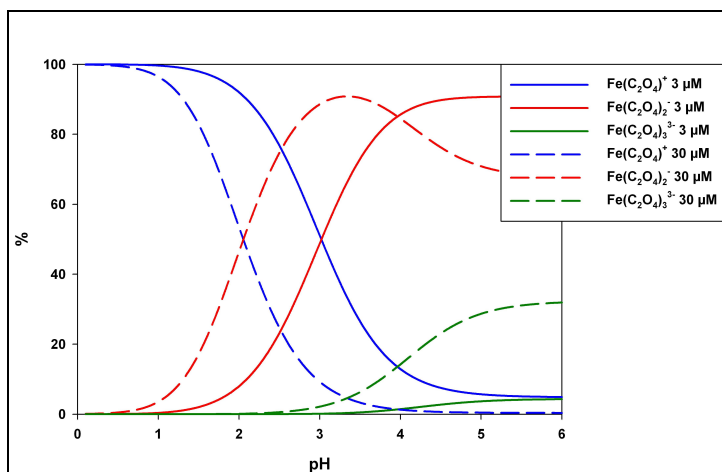
### 2-3-2-3 Analyse du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fer}/\text{Oxalate}$

La deuxième partie des expériences a consisté à rajouter à ce système un des acides carboxyliques présents dans les phases aqueuses atmosphériques, l'acide oxalique. Ce composé peut se dégrader par réactivité avec les radicaux hydroxyles mais l'acide oxalique est également connu pour être un agent complexant majeur du fer (Deguillaume *et al.* (2005a)). Par conséquent, l'ajout d'oxalate aux solutions modèles devrait perturber fortement la réactivité du fer. En effet, les complexes fer/oxalate se photolysent pour donner du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et un radical  $\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$  (réaction (6) de la figure 58). La figure 58 illustre l'influence de l'oxalate sur le système  $\text{H}_x\text{O}_y/\text{Fer}$ .



**Figure 58 :** Voies réactionnelles impliquant les espèces du type  $\text{H}_x\text{O}_y$ , les espèces de fer et l'oxalate. Les voies numérotées représentent les voies majoritaires de production/destruction des différents composés.

Deux irradiations ont été effectuées et simulées par le modèle (expériences n°5 et 6). Des solutions à pH = 3,5 contenant 20  $\mu\text{M}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 20  $\mu\text{M}$  de  $\text{Fe}^{\text{(II)}}$  et 6  $\mu\text{M}$  de  $\text{Fe}^{\text{(III)}}$  ont été irradiées en présence de 3 ou de 30  $\mu\text{M}$  d'oxalate. La première confrontation modèle/mesures a montré une très nette différence au niveau de la dégradation de l'oxalate avec une sous-estimation de la dégradation de l'oxalate par le modèle. Ceci nous a amené à étudier la répartition des différents complexes fer/oxalate dans nos conditions expérimentales (complexes à un, deux ou trois ligands oxalate :  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$  et  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ). La figure 59 représente cette répartition en fonction du pH pour les deux concentrations d'oxalate considérées dans nos expériences (3 et 30  $\mu\text{M}$ ).



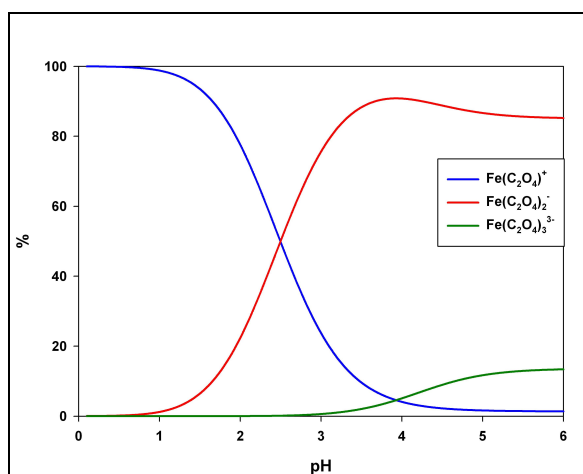
**Figure 59 :** Distribution des complexes fer/oxalate en fonction du pH pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{(III)}}$  de 6  $\mu\text{M}$  et des concentrations en oxalate de 3  $\mu\text{M}$  (lignes pleines) et 30  $\mu\text{M}$  (lignes pointillées)

Dans nos conditions expérimentales, c'est-à-dire pour un pH de 3,5, la proportion du complexe  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$  est de l'ordre de 30 % pour 3  $\mu\text{M}$  d'oxalate et de l'ordre de 5 % pour 30  $\mu\text{M}$ . Dans le modèle M2C2, la photolyse des complexes à deux et trois ligands oxalate est considérée (Faust *et al.* (1993b)). Cependant, basée sur l'hypothèse qu'aux conditions atmosphériques, cette photolyse ne serait pas significative (Jeong *et al.* (2005)), la photolyse du premier complexe n'est pas introduite dans le modèle. Ainsi, nous avons déterminé en laboratoire le rendement quantique de photolyse du complexe  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$  à différentes longueurs d'ondes ainsi que le coefficient d'adsorption molaire de ce complexe.

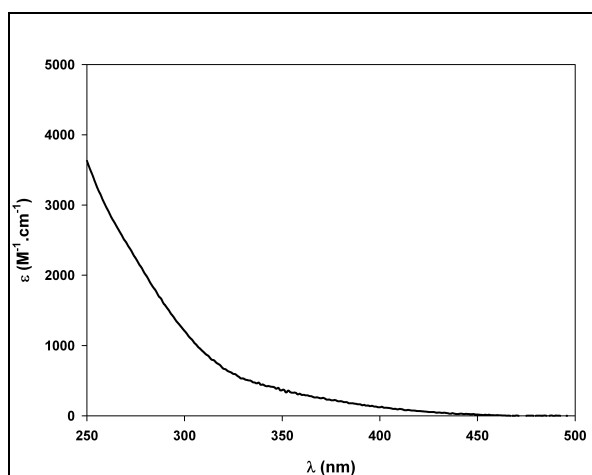
A pH = 0 et pour des concentrations de  $\text{Fe}^{\text{(III)}}$  et d'oxalate de 10  $\mu\text{M}$ , le complexe fer/oxalate à un seul ligand est le seul en présence (figure 60). Ces concentrations ont été choisies de façon à ce que l'absorbance du complexe  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$  soit suffisamment importante



pour être mesurée. En mesurant l'absorbance de cette solution, le coefficient d'absorption molaire du complexe  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$  a pu être obtenu (figure 61).



**Figure 60 :** Distribution des complexes fer/oxalate en fonction du pH pour une concentration en  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  et en oxalate de  $10 \mu\text{M}$



**Figure 61 :** Coefficient d'absorption molaire (en  $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) du complexe  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$

Le rendement quantique du complexe  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$  a été calculé en irradiant des solutions de  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  à  $10 \mu\text{M}$  et d'oxalate à  $10 \mu\text{M}$  à  $\text{pH} = 0$  et à différentes longueurs d'onde (280, 296, 313 et 334 nm). En suivant l'évolution de l'absorbance du complexe lors de l'irradiation (à 280 et à 313 nm), les résultats ne semblaient pas cohérents (le rendement quantique de photolyse de  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$  augmentait avec la longueur d'onde, ce qui est inhabituel pour des complexes du fer). Pour vérifier cette hypothèse, les mêmes solutions ont été irradiées et la formation de  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  a été suivie (en utilisant la technique détaillée dans le paragraphe 2-5 de la partie « Matériel et méthodes ») puisque la photolyse des complexes

fer/oxalate produit du Fe<sup>(II)</sup>. Le rendement quantique de photolyse du premier complexe a été calculé selon la relation [12] :

$$\Phi = \frac{\Delta \times 6,023 \cdot 10^{20} \times l}{t \times I_0 \times (1 - 10^{-DO_\lambda})} \quad [12]$$

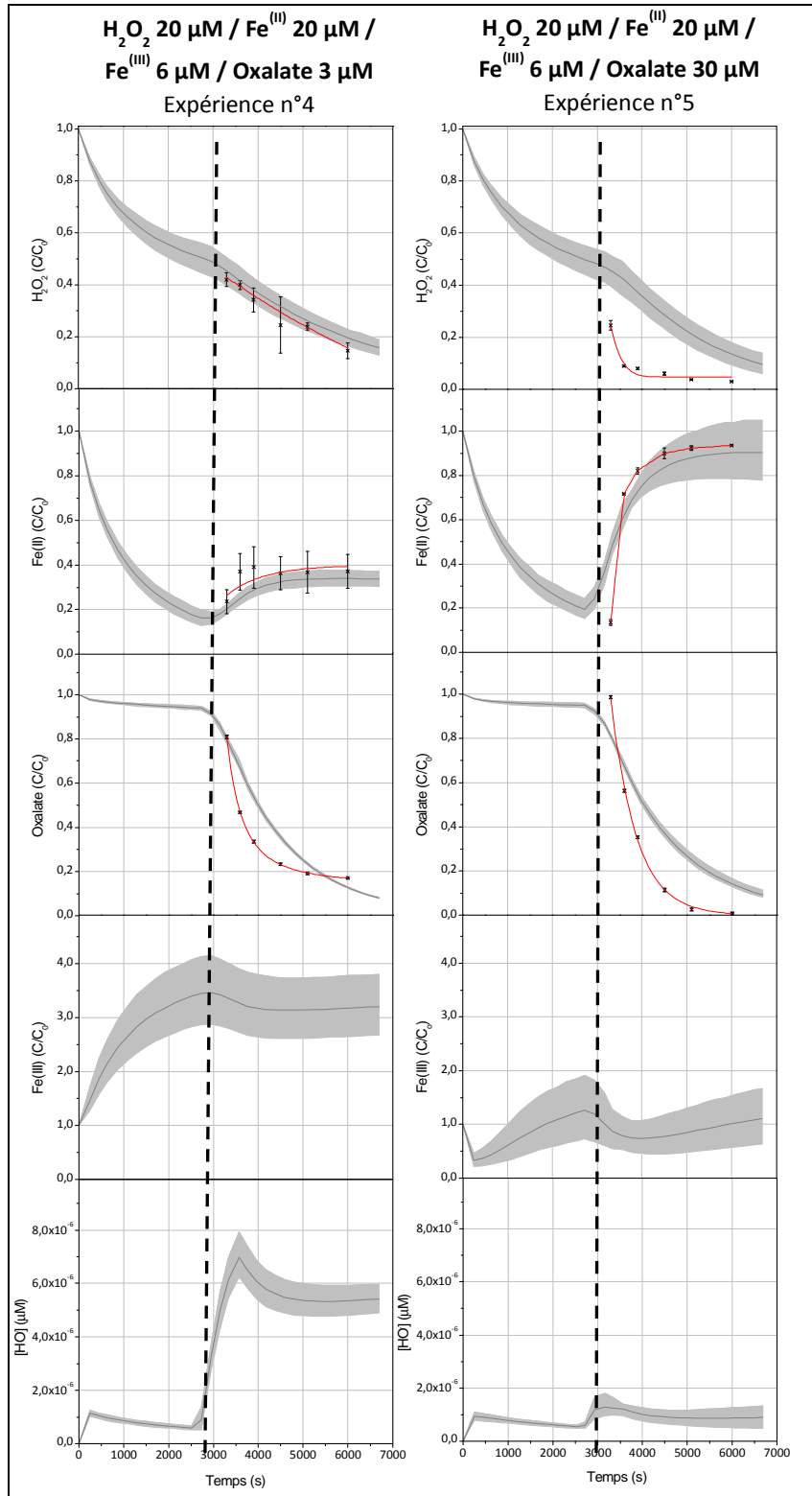
Avec -  $\Delta$  soit la différence entre l'absorbance du complexe à 296 nm mesurée au début et à la fin de l'irradiation, soit la différence entre la concentration de Fe<sup>(II)</sup> mesurée au début et la fin de l'irradiation

- l la longueur du chemin optique de la cellule (10 cm)
- t le temps d'irradiation (600 secondes)
- I<sub>0</sub> le flux actinique à la longueur d'onde d'irradiation (en photon.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>)
- DO<sub>λ</sub> l'absorbance du complexe à la longueur d'onde d'irradiation

Le tableau 25 récapitule les rendements quantiques calculés en laboratoire pour différentes longueurs d'ondes. On peut voir que les rendements quantiques mesurés à partir de la formation de Fe<sup>(II)</sup> semblent plus cohérents. En effet, la mesure du rendement quantique à partir de l'absorbance du complexe Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>+</sup> ne peut pas être validée puisqu'elle semble être perturbée par la formation d'autres espèces lors de l'irradiation de ce complexe. Ce sont donc les valeurs de rendement quantique  $\Phi_{\text{Fe(II)}}$  qui ont été ajoutées dans le modèle. Basée sur ces nouvelles données, la photolyse de ce premier complexe a été considérée dans le modèle M2C2 et a permis d'aboutir aux résultats présentés sur la figure 62.

	280 nm	296 nm	313 nm	365 nm
$\Phi_{\text{complexe}}$ (calculé à 280 nm)	0,0033	0,0037	0,0048	0,0055
$\Phi_{\text{complexe}}$ (calculé à 313 nm)	0,0034	0,0037	0,0049	0,0056
$\Phi_{\text{Fe(II)}}$	0,026	0,023	0,018	0,015

**Tableau 25 :** Rendements quantiques de photolyse du complexe Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>+</sup> calculés pour différentes longueurs d'ondes (280, 296, 313 et 365 nm).  $\Phi_{\text{complexe}}$  correspond au rendement quantique calculé à partir de l'absorbance du premier complexe fer/oxalate à 280 et à 313 nm.  $\Phi_{\text{Fe(II)}}$  correspond au rendement quantique de formation de Fe<sup>(II)</sup>.



**Figure 62 :** Evolution temporelle du rapport C/C<sub>0</sub> (C<sub>0</sub> étant la concentration initiale) pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>(II)</sup> et l'oxalate observée sous irradiation en laboratoire (courbes rouges) et simulée par le modèle M2C2 (courbes grises) et évolution temporelle des concentrations en Fe<sup>(III)</sup> et en HO<sup>•</sup> simulées par le modèle. Les barres d'erreur représentées sur les courbes expérimentales ont été obtenues en répétant les expériences trois fois. La plage grisée des courbes obtenues par simulation a été réalisée en faisant des tests de sensibilité de ± 10 % sur les concentrations initiales de chaque espèce. La ligne pointillée représente le début de l'irradiation.

On peut tout d'abord remarquer que le système  $H_xO_y$ /Fer est peu perturbé par l'ajout de 3  $\mu\text{M}$  d'oxalate, les évolutions des concentrations des différentes espèces étant similaires avec l'expérience n°3. Le modèle a montré que l'oxalate est dégradé rapidement par sa réaction avec les radicaux hydroxyles (réaction (7) de la figure 58) ainsi qu'à travers la photolyse des différents complexes de fer/oxalate. En effet, on peut remarquer que la concentration en radicaux hydroxyles est importante due à la photolyse des complexes aqueux de  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  puisque  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  est en excès par rapport à l'oxalate dans ce cas.

En revanche, lorsque la concentration en oxalate est égale à 30  $\mu\text{M}$ , le cycle est fortement perturbé. Expérimentalement, on observe une forte dégradation de l'oxalate et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et une conversion efficace de  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  en  $\text{Fe}^{(\text{II})}$ . On aboutit à une spéciation  $\text{Fe}^{(\text{II})}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  de l'ordre de 90 %. La concentration en radicaux hydroxyles dans ce milieu est moins importante que dans le cas précédent ( $1 \times 10^{-12}$  M) puisque  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  est davantage complexé par l'oxalate qui est présent en excès. De plus, le fait que le peroxyde d'hydrogène soit dégradé plus rapidement lors des irradiations que dans les simulations proposées par le modèle démontre qu'il existe encore des incertitudes associées au système  $H_xO_y$ /Fer/Oxalate. Dans cette expérience, la concentration en  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  est également plus importante et il est possible que la réaction de Fenton soit sous-estimée par le modèle. Ceci pourrait expliquer la plus faible dégradation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la simulation ainsi que les concentrations en radicaux hydroxyles plus faibles.

### ***2-3-3 Perspectives***

Ce travail a mis en avant l'importance de confronter les simulations proposées par le modèle avec les expériences réalisées en laboratoire. Il a permis de mieux comprendre la complexité du système  $H_xO_y$ /Fer et de souligner certaines incertitudes. Par exemple, ces premières études ont montré la nécessité de prendre en compte la photolyse du complexe fer/oxalate à un seul ligand  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ . Néanmoins, des études supplémentaires sont nécessaires pour interpréter les mesures en laboratoire et définir les limitations de l'outil de modélisation :

- Une quantification plus détaillée des sources et des puits à l'aide du modèle permettra de mettre en avant les voies significatives dans la production/destruction d'une espèce chimique.
- L'irradiation d'évènements nuageux de différentes origines est nécessaire pour comprendre l'influence de la complexité du nuage sur la transformation des espèces chimiques.

- La confrontation modèle/mesures en laboratoire sur des irradiations de nuages réels permettra d'évaluer l'écart entre l'état des connaissances actuelles sur la réactivité du milieu naturel. La comparaison des vitesses de dégradation des composés organiques simulées et mesurées expérimentalement pourra nous renseigner sur cet aspect.

Actuellement, les modèles de chimie du nuage simulent un milieu relativement oxydant avec des valeurs en radicaux hydroxyles comprises entre  $10^{-12}$  et  $10^{-14}$  M (Leriche *et al.* (2001) ; Herrmann *et al.* (2005) ; Leriche *et al.* (2007) ; Deguillaume *et al.* (2010) ; Herrmann *et al.* (2010) ; Tilgner *et al.* (2010)). Les premières études menées dans la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme montrent que les concentrations en radicaux hydroxyles sont inférieures aux valeurs simulées. Il serait peut-être intéressant de considérer d'autres puits de radicaux hydroxyles présents dans le nuage à prendre en compte dans les modèles (comme les macromolécules par exemple).

La réactivité photochimique de la phase aqueuse des nuages a donc été largement étudiée, mettant en avant le caractère fortement oxydant de la phase aqueuse des nuages. Des études récentes ont mis en évidence la présence de microorganismes au sein des gouttelettes de nuage. Cette dernière partie prospective concerne la réactivité microbiologique dans la phase aqueuse des nuages, cet aspect ayant été très peu étudié. Ainsi, en collaboration avec le laboratoire SEESIB de l'Université Blaise Pascal, nous avons cherché à estimer la contribution des dégradations d'origine microbiologique par rapport aux transformations photochimiques dans la phase aqueuse des nuages. Ce travail a fait l'objet d'une publication intitulée « Atmospheric chemistry of carboxylic acids: microbial implication versus photochemistry » présentée en annexe et dont les principaux résultats sont rappelés ci-dessous.

#### **2-4 Contribution de la microbiologie pour la dégradation des acides carboxyliques présents dans la phase aqueuse des nuages**

Nous avons vu dans la partie bibliographique que la phase aqueuse des nuages est constituée de composés organiques et inorganiques mais aussi de matériel biologique insoluble tel que des bactéries, des champignons, des levures, des spores, des pollens ou encore des débris de plantes. Il a été démontré que les microorganismes présents dans la phase aqueuse des nuages sont capables d'avoir une activité métabolique (Amato *et al.* (2007b)), et que l'une des sources de carbone utilisée par les microorganismes sont les acides carboxyliques, les aldéhydes ou encore les alcools (Amato *et al.* (2007a) ; Husarova *et al.* (2011)). Le but de ce travail est d'évaluer l'impact des microorganismes sur la dégradation des acides carboxyliques majeurs présents dans la phase aqueuse des nuages (acide acétique, formique, succinique et oxalique) et de comparer la biodégradation de ces acides avec leur photodégradation.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le laboratoire SEESIB de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand. J'ai réalisé les expériences suivantes sur 3 souches différentes (*Bacillus* sp. (16b-1), *Bacillus pumilus* (5b-1) et *anthrobacter rhombi* (3b-7)) parmi les 17 souches mentionnées dans cette étude. Cependant, aucune courbe de dégradation ne sera présentée dans cette partie puisque ces 3 souches n'ont dégradé aucun des 4 acides carboxyliques étudiés. Malgré cela, ces résultats ont permis d'augmenter nos connaissances sur les microorganismes capables de dégrader les acides carboxyliques. Leurs vitesses de biodégradation nulles ont tout de même été prises en compte dans le calcul de la moyenne des

vitesse de biodégradation des différents acides, augmentant ainsi le caractère significatif de cette étude.

#### ***2-4-1 Biodégradation dans les solutions synthétiques de nuage***

La biodégradation des acides carboxyliques présents dans des solutions synthétiques de nuage de type océanique et anthropique (tableau 12 de la partie « Matériel et méthodes »), ont été étudiées à 5°C (température moyenne mesurée au sommet du puy de Dôme) et à 17°C (température maximale observée lors de la formation des nuages) en présence de différentes souches microbiennes. Les concentrations en acides carboxyliques étant les mêmes dans ces 2 solutions, il est possible d'évaluer l'impact du pH du milieu ainsi que de la composition inorganique sur leurs vitesses de biodégradation. Des différences ont été observées en fonction de la température d'incubation, l'activité microbienne étant moins importante à 5°C qu'à 17°C. Aucune tendance n'a été observée en ce qui concerne les familles de microorganismes étudiées, certaines souches dégradant les acides carboxyliques plus rapidement dans le milieu océanique et d'autres dans le milieu continental. Cependant, les vitesses moyennes de biodégradation des acides (correspondant à la moyenne des vitesses de biodégradation obtenues pour chaque souche étudiée) ne varient pas en fonction du milieu nuageux étudié.

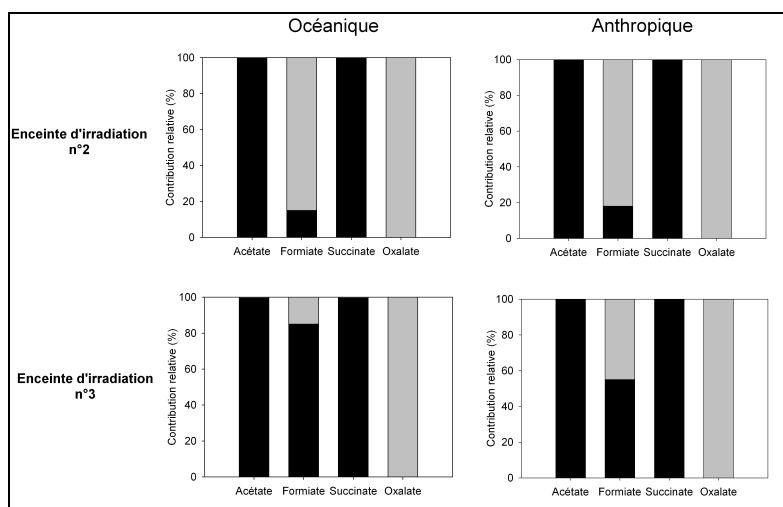
#### ***2-4-2 Photodégradation dans les solutions synthétiques de nuage***

La photodégradation des solutions synthétiques de nuage a été étudiée dans les enceintes d'irradiation n°2 et n°3 (figure 18 de la partie « Matériel et méthodes »). L'enceinte d'irradiation n°1 n'a pas été utilisée lors de cette étude car son intensité lumineuse est trop forte pour que les bactéries survivent. Quel que soit le système d'irradiation utilisé, aucune dégradation des acides acétique et succinique n'a été observée dans les milieux nuageux synthétiques. Dans l'enceinte d'irradiation n°2, les vitesses de dégradation des acides formique et oxalique sont les mêmes quel que soit le milieu synthétique considéré. Dans l'enceinte d'irradiation n°3, leurs vitesses de dégradation sont supérieures dans le milieu anthropique par rapport au milieu océanique d'un facteur 10 environ. Les différences observées entre les 2 systèmes d'irradiation utilisés peuvent être expliquées par le fait que la production des radicaux hydroxyles est essentiellement due à la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'enceinte d'irradiation n°2, qui est présent en même quantité dans les deux solutions de nuage synthétiques. Dans l'enceinte d'irradiation n°3, le spectre d'émission de la lampe centré sur 365 nm rend la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moins importante et la production de radicaux

hydroxyles pourrait être reliée à la photolyse des nitrates, qui sont plus concentrés dans le milieu anthropique.

### 2-4-3 Contribution de la biodégradation des acides carboxyliques par rapport à leur photodégradation

Les vitesses de biodégradation des acides carboxyliques mesurées dans les milieux synthétiques ont été comparées aux vitesses de photodégradation. Le but est d'évaluer la contribution relative de l'activité microbienne par rapport à la réactivité photochimique. Par comparaison avec les vitesses de photodégradation obtenues, seule l'activité microbienne participe à la dégradation des acides acétique et succinique, alors que l'oxalate n'est dégradé que par des processus photochimiques. Dans le milieu océanique, l'activité microbienne contribue à 14 % et 83 % de la dégradation totale de l'acide formique dans les enceintes d'irradiation n°2 et n°3 respectivement. Dans le milieu anthropique, la biodégradation de l'acide formique contribue à 16 % et 48 % de sa dégradation totale dans les enceintes d'irradiation n°2 et n°3. L'ensemble de ces résultats est résumé dans la figure 63.



**Figure 63 :** Contribution relative de la biodégradation (en noir) et de la photodégradation (en gris) des acides carboxyliques étudiés dans les milieux synthétiques océanique et anthropique

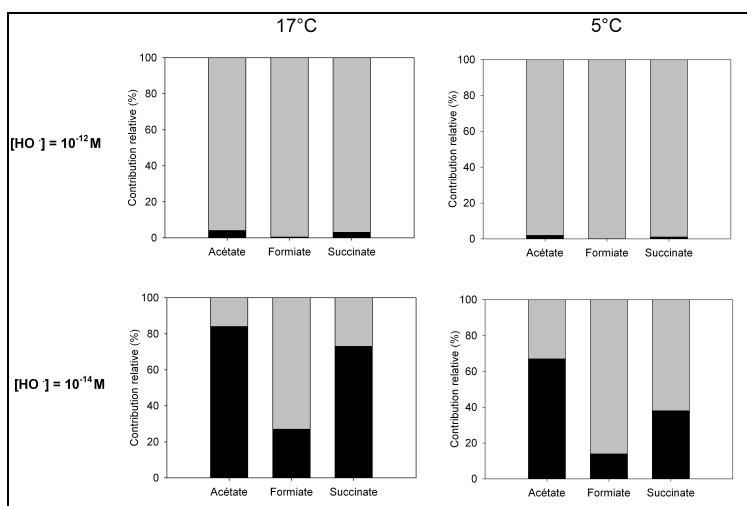
### 2-4-4 Signification atmosphérique

Cette étude a permis de montrer que les vitesses de biodégradation et de photodégradation des composés étudiés pourraient être du même ordre de grandeur. Cependant, comme aucune vitesse de photodégradation des acides acétique et succinique n'a pu être mesurée dans nos conditions expérimentales, des vitesses de photodégradation théoriques ont été calculées à partir de deux concentrations extrêmes en radicaux hydroxyles ( $10^{-12}$  M et  $10^{-14}$  M). Ces concentrations ont été choisies par rapport aux concentrations



simulées dans différents modèles de chimie multiphase atmosphérique (modèle SPACCIM et modèle M2C2 principalement).

Les vitesses de photodégradation théoriques calculées à partir des concentrations extrêmes en radicaux hydroxyles ont été comparées aux vitesses moyennes de biodégradation obtenues dans les milieux nuageux synthétiques (correspondant à la moyenne des vitesses de biodégradation obtenues dans ces 2 milieux) (figure 64). Pour des concentrations importantes en radicaux hydroxyles ( $10^{-12}$  M), l'activité microbienne contribue très faiblement à la dégradation des acides carboxyliques (moins de 4 % de la dégradation de l'acétate et du succinate et moins de 0,4 % pour le formiate). Cependant, pour des concentrations plus faibles en radicaux hydroxyles ( $10^{-14}$  M), la biodégradation à 17°C pourrait atteindre jusqu'à 85 %, 30 % et 70 % de la dégradation totale de l'acétate, du formiate et du succinate respectivement.



**Figure 64 :** Contribution relative de la biodégradation (en noir) et de la photodégradation théorique (en gris) des acides carboxyliques étudiés pour des concentrations en radicaux hydroxyles de  $10^{-12}$  et  $10^{-14}$  M à 17°C et à 5°C

Cette étude théorique montre que l'activité microbienne pourrait jouer un rôle effectif sur la dégradation de composés organiques tels que les acides carboxyliques dans la phase aqueuse des nuages. Il serait tout de même intéressant de pousser cette étude plus loin en réalisant des irradiations de la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme (stérilisée ou non) afin de quantifier réellement l'importance de l'activité microbienne sur la dégradation totale des composés organiques.

## Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse a permis d'élargir la base de données existante concernant la composition chimique de la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme. De nouveaux composés, comme l'acétaldéhyde, l'hydroxyacétaldéhyde, le glyoxal, le méthylglyoxal et les ions nitrites, ont été quantifiés et les vitesses de formation des radicaux hydroxyles sous irradiation photochimique ont été mesurées. Cette étude a permis de caractériser les différentes influences des masses d'air échantillonnées, à savoir océanique, continental et anthropique. La classification proposée suite à mon étude prend en compte à la fois l'orientation géographique ainsi que la spécificité chimique. Les masses d'air océaniques sont caractérisées par un pH variant autour de 6,0, par des contenus en ions faibles et par une abondance d'ions sodium et chlorure. Les masses d'air anthropiques sont plus acides et ont des contenus en ions élevés. A partir de cette base de données, nous avons pu extraire les concentrations typiques des espèces chimiques majoritairement présentes dans la phase aqueuse des nuages en fonction de l'origine des masses d'air (tableau 26). Dans le futur, cette étude pourra servir de référence pour les modèles simulant les processus chimiques nuageux

		Date	2001-2011	2001-2011	2001-2011			Date	2001-2011	2001-2011	2001-2011
		Nombre de prélèvements	16	41	133			Nombre de prélèvements	16	41	133
		Catégories	Anthropique	Continental	Océanique			Catégories	Anthropique	Continental	Océanique
$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	Moyenne	0,07	0,05	0,07	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{Fe}^{(II)}$	Moyenne	0,06	0,02	0,01
		Minimum	0,03	0,01	n.d.			Minimum	0,01	n.d.	n.d.
		Maximum	0,09	0,12	0,31			Maximum	0,12	0,09	0,05
	Acetate	Moyenne	0,38	0,21	0,11		$\text{Fe}^{(III)}$	Moyenne	0,02	0,01	0,01
		Minimum	0,08	0,05	0,01			Minimum	n.d.	n.d.	n.d.
		Maximum	1,28	0,67	0,90			Maximum	0,07	0,03	0,07
	Formiate	Moyenne	0,12	0,18	0,10		$\text{Cl}^-$	Moyenne	0,82	0,53	0,49
		Minimum	0,05	n.d.	0,01			Minimum	0,04	0,06	0,01
		Maximum	0,26	0,66	0,51			Maximum	3,03	1,81	3,77
	Succinate	Moyenne	0,03	0,03	0,01		$\text{NO}_3^-$	Moyenne	8,89	2,31	0,50
		Minimum	n.d.	n.d.	n.d.			Minimum	0,31	0,60	0,01
		Maximum	0,06	0,11	0,07			Maximum	13,45	6,39	1,98
Malonate	Moyenne	0,01	0,02	0,01	$\text{SO}_4^{2-}$	Moyenne	2,23	1,48	0,50		
	Minimum	n.d.	n.d.	n.d.		Minimum	0,27	0,41	0,05		
	Maximum	0,03	0,04	0,05		Maximum	3,45	3,57	3,27		
Oxalate	Moyenne	0,08	0,07	0,03	$\text{Na}^+$	Moyenne	0,34	0,48	0,36		
	Minimum	0,05	0,01	n.d.		Minimum	0,01	0,04	n.d.		
	Maximum	0,13	0,29	0,14		Maximum	1,66	3,63	4,05		
pH	Moyenne	4,0	5,1	5,8	$\text{NH}_4^+$	Moyenne	1,53	0,93	0,26		
	Minimum	3,1	4,1	4,6		Minimum	0,31	0,29	0,03		
	Maximum	5,7	7,0	7,6		Maximum	2,84	2,68	1,10		
mV	$E_h$	Moyenne	133,0	44,0	7,0	$\text{K}^+$	Moyenne	0,26	0,17	0,04	
		Minimum	27,0	-149,0	-172,0		Minimum	0,03	0,01	n.d.	
		Maximum	222,0	158,0	131,0		Maximum	1,17	1,53	0,47	
$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	C	Moyenne	167,4	44,4	30,9	$\text{Mg}^{2+}$	Moyenne	0,04	0,07	0,04	
		Minimum	7,0	5,7	3,5		Minimum	n.d.	n.d.	n.d.	
		Maximum	348,0	155,0	134,0		Maximum	0,14	0,38	0,30	
$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TOC	Moyenne	11,7	6,1	3,6	$\text{Ca}^{2+}$	Moyenne	0,76	0,46	0,13	
		Minimum	2,7	2,1	0,3		Minimum	0,01	0,01	n.d.	
		Maximum	25,0	16,5	10,1		Maximum	4,36	8,19	0,99	

**Tableau 26 :** Concentrations moyennes, minimales et maximales (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) des espèces majoritaires de la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme pour chaque type de masses d'air

Les vitesses de formation des radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse des nuages ont pu être mesurées grâce au développement d'une technique analytique utilisant l'acide téréphtalique pour quantifier les radicaux hydroxyles photoformés. Cette étude a permis d'évaluer la capacité photooxydante de la phase aqueuse des nuages, montrant que celle-ci est plus importante pour des masses d'air polluées. Par la suite, la dégradation d'un pesticide dans la phase aqueuse des nuages a été étudiée, montrant que l'origine de la masse d'air a une grande importance sur la transformation des polluants dans ce milieu. En effet, les pesticides semblent se dégrader plus vite dans les masses d'air polluées, ce qui est en accord avec les résultats obtenus sur les vitesses de formation des radicaux hydroxyles montrant que la capacité photooxydante des nuages est plus importante sous influence anthropique. Les composés organiques de type HAP peuvent également avoir une grande importance dans la chimie atmosphérique. En effet, le nitronaphtalène étudié est capable de produire différentes espèces réactives comme l'oxygène singulet, des radicaux halogénures, des radicaux nitrites ou encore des radicaux hydroxyles.

De façon transversale, les cinétiques de photodégradation des composés majeurs (oxydants et composés organiques) de la phase aqueuse des nuages ont été étudiées et confrontées avec les cinétiques modélisées par le modèle M2C2 dans des solutions synthétiques puis dans la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme. Les premières comparaisons ont montré que le modèle reproduisait bien un milieu simple composé de  $H_2O_2$  et de fer. Cependant, l'introduction de différents composés organiques complexifie le système. Les comparaisons entre le modèle et les mesures ont permis d'interpréter les évolutions temporelles des concentrations observées lors de l'irradiation. De plus, le mécanisme chimique utilisé dans le modèle M2C2 a été complété afin de mieux retranscrire les expériences.

Enfin, dans une dernière étude en collaboration avec le SEESIB, il a été mis en évidence que la photochimie n'est peut-être pas la seule responsable de la dégradation des composés présents dans la phase aqueuse des nuages. En effet, l'étude de la contribution de la biodégradation par rapport à la photodégradation des acides carboxyliques majeurs de la phase aqueuse des nuages a montré que les vitesses de biodégradation sont du même ordre de grandeur que les vitesses de photodégradation pour de faibles concentrations en radicaux.

Ces différentes études sur la réactivité de la phase aqueuse des nuages montrent clairement que la composition chimique de ce milieu a un impact important sur le devenir des composés organiques, sur la capacité photooxydante des nuages et plus généralement sur la capacité photooxydante de l'atmosphère.

De nombreuses études de la composition chimique du nuage et de sa réactivité peuvent être envisagées pour compléter mes travaux de thèse. Tout d'abord, au niveau de la caractérisation *in situ* de la phase aqueuse des nuages :

- il serait intéressant de caractériser la matière organique plus finement avec le développement des mesures des HAP et des COV par exemple. En collaboration avec l'OPGC et le LaMP qui viennent d'acquérir une GC-MS, une campagne de mesure des COV présents dans les phases aqueuse et gazeuse des nuages pourrait être organisée afin de nous permettre de mieux comprendre leurs répartitions entre ces deux phases.
- il pourrait également être intéressant de réaliser une campagne de mesure spécifique des pesticides présents dans la phase aqueuse des nuages durant leur période d'utilisation. Ceci pourrait permettre de quantifier leur présence dans les gouttelettes de nuage et également d'observer leurs transports et d'en comprendre les phénomènes.

Ensuite, au niveau de la réactivité chimique :

- il faudrait continuer à quantifier les vitesses de formation des radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse des nuages et relier ces vitesses aux concentrations en précurseurs de radicaux hydroxyles (comme les ions nitrites par exemple). Il serait également intéressant de quantifier le rôle de la matière organique dans la formation et le piégeage de ces radicaux en calculant des constantes de réactivité entre le carbone organique total et les radicaux hydroxyles.
- il faudrait également poursuivre les confrontations entre la modélisation et les expériences en laboratoire afin d'en comprendre les écarts observés et ainsi d'améliorer les simulations proposées. Notamment, il est primordial de quantifier l'écart modèle vs. mesures pour l'irradiation d'eau nuageuse réelle. Ceci permettra de quantifier l'écart entre nos connaissances actuelles sur la photoréactivité de ce milieu et la réponse du milieu à l'irradiation.
- il serait intéressant d'irradier une partie de la phase aqueuse des nuages prélevée au puy de Dôme stérilisée et une autre partie non stérilisée afin de mieux estimer la contribution de la microbiologie par rapport à la photochimie dans la dégradation totale des acides carboxyliques. Ceci permettra de se rendre compte précisément de la part de chacun de ces deux processus dans la dégradation des acides carboxyliques.

## Références

---

- "KEGG Metabolic Pathways." from <http://www.genome.ad.jp/kegg/pathway.html#metabolism>.
- Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H. and Villenave, E. (2007) "Sampling precautions for the measurement of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air" *Atmospheric Environment* **41** (23) 4988-4994
- Albinet, A., Minero, C. and Vione, D. (2010) "Photochemical generation of reactive species upon irradiation of rainwater: Negligible photoactivity of dissolved organic matter" *Science of the Total Environment* **408** (16) 3367-3373
- Aleksic, N., Roy, K., Sistla, G., Dukett, J., Houck, N. and Casson, P. (2009) "Analysis of cloud and precipitation chemistry at Whiteface Mountain, NY" *Atmospheric Environment* **43** (17) 2709-2716
- Allen, A.G., Nemitz, E., Shi, J.P., Harrison, R.M. and Greenwood, J.C. (2001) "Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom" *Atmospheric Environment* **35** (27) 4581-4591
- 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" *Environmental Science & Technology* **40** (16) 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" *Atmospheric Environment* **42** (7) 1476-1490
- Altshuller, A.P. (1993) "Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during the night and early morning hours" *Atmospheric Environment* **27** (1) 21-32
- Amato, P., Ménager, M., Sancelme, M., Laj, P., Mailhot, G. and Delort, A.-M. (2005) "Microbial population in cloud water at the Puy de Dôme: Implications for the chemistry of clouds" *Atmospheric Environment* **39** (22) 4143-4153
- Amato, P., Demeer, F., Melaouhi, A., Fontanella, S., Martin-Biesse, A.S., Sancelme, M., Laj, P. and Delort, A.M. (2007a) "A fate for organic acids, formaldehyde and methanol in cloud water: their biotransformation by micro-organisms" *Atmospheric Chemistry and Physics* **7** 4159-4169
- Amato, P., Parazols, M., Sancelme, M., Laj, P., Mailhot, G. and Delort, A.-M. (2007b) "Microorganisms isolated from the water phase of tropospheric clouds at the Puy de Dôme: major groups and growth abilities at low temperatures" *FEMS Microbiology Ecology* **59** (2) 242-254
- Amato, P., Parazols, M., Sancelme, M., Mailhot, G., Laj, P. and Delort, A.-M. (2007c) "An important oceanic source of micro-organisms for cloud water at the Puy de Dôme (France)" *Atmospheric Environment* **41** (37) 8253-8263
- Anastasio, C. and McGregor, K.G. (2001) "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
- Andreae, M.O. and Rosenfeld, D. (2008) "Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols" *Earth-Science Reviews* **89** (1-2) 13-41
- Arakaki, T. and Faust, B.C. (1998) "Sources, sinks, and mechanisms of hydroxyl radical (OH) photoproduction and consumption in authentic acidic continental cloud waters from

- Whiteface Mountain, New York: The role of the Fe(r) (r = II, III) photochemical cycle" *Journal of Geophysical Research* **103** (D3) 3487-3504
- Asman, W.A.H., Sutton, M.A. and Schjorring, J.K. (1998) "Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition" *New Phytologist* **139** (1) 27-48
- Asman, W.A.H., Jørgensen, A., Bossi, R., Vejrup, K.V., Bügel Mogensen, B. and Glasius, M. (2005) "Wet deposition of pesticides and nitrophenols at two sites in Denmark: measurements and contributions from regional sources" *Chemosphere* **59** (7) 1023-1031
- Atkinson, R. and Arey, J. (2003) "Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review" *Atmospheric Environment* **37** (Supplement 2) 197-219
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J. *et al.* (2006) "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species" *Atmospheric Chemistry and Physics* **6** 3625-4055
- Bader, H., Sturzenegger, V. and Hoigné, J. (1988) "Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD)" *Water Research* **22** (9) 1109-1115
- Bailey, R. and Belzer, W. (2007) "Large Volume Cold On-Column Injection for Gas Chromatography-Negative Chemical Ionization-Mass Spectrometry Analysis of Selected Pesticides in Air Samples" *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55** (4) 1150-1155
- Balayiannis, G., Anastassiadis, M. and Anagnostopoulos, H. (2009) "Endosulfan in Wind-Transported African Dust Depositions in Crete" *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **83** (6) 780-782
- Baltaretu, C.O., Lichtman, E.I., Hadler, A.B. and Elrod, M.J. (2008) "Primary Atmospheric Oxidation Mechanism for Toluene" *The Journal of Physical Chemistry* **113** (1) 221-230
- Barreto, J.C., Smith, G.S., Strobel, N.H.P., McQuillin, P.A. and Miller, T.A. (1994) "Terephthalic acid: A dosimeter for the detection of hydroxyl radicals in vitro" *Life Sciences* **56** (4) PL89-PL96
- Barth, M.C., Hegg, D.A., Hobbs, P.V., Walega, J.G., Kok, G.L., Heikes, B.G. and Lazrus, A.L. (1989) "Measurements of atmospheric gas-phase and aqueous-phase hydrogen peroxide concentrations in winter on the east coast of the United States" *Tellus B* **41B** (1) 61-69
- Batisson, I., Crouzet, O., Besse-Hoggan, P., Sancelme, M., Mangot, J.-F., Mallet, C. and Bohatier, J. (2009) "Isolation and characterization of mesotriene-degrading Bacillus sp. from soil" *Environmental Pollution* **157** (4) 1195-1201
- Berdnikov, V.M. and Bazhin, N.M. (1970) "Oxidation-reduction potentials of certain inorganic radicals in aqueous solutions" *Russian Journal of Physical Chemistry* **44** 395-398
- Berdnikov, V.M. (1973) "Catalytic activity of the hydrated copper ion in the decomposition of hydrogen peroxide" *Russian Journal of Physical Chemistry* **47** (7) 1060-1062
- Betterton, E.A. and Hoffmann, M.R. (1988) "Henry's law constants of some environmentally important aldehydes" *Environmental Science & Technology* **22** (12) 1415-1418
- Blando, J.D. and Turpin, B.J. (2000) "Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility" *Atmospheric Environment* **34** (10) 1623-1632
- Blas, M., Sobik, M. and Twarowski, R. (2008) "Changes of cloud water chemical composition in the Western Sudety Mountains, Poland" *Atmospheric Research* **87** (3-4) 224-231

- Bossmann, S.H., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan, L., Straub, M., Wörner, M. *et al.* (1998) "New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions" *The Journal of Physical Chemistry* **102** (28) 5542-5550
- Bouwman, A.F., Lee, D.S., Asman, W.A.H., Dentener, F.J., Van Der Hoek, K.W. and Olivier, J.G.J. (1997) "A Global High-Resolution Emission Inventory for Ammonia" *Global Biogeochemical Cycles* **11** (4) 561-587
- Brantner, B., Fierlinger, H., Puxbaum, H. and Berner, A. (1994) "Cloudwater chemistry in the subcooled droplet regime at Mount Sonnblick (3106 m a.s.l., Salzburg, Austria)" *Water, Air, & Soil Pollution* **74** (3) 363-384
- Bray, W.C. and Gorin, M.H. (1932) "Ferryl ion, a compound of tetravalent iron" *Journal of the American Chemical Society* **54** (5) 2124-2125
- Brooks Avery, J.G., Kieber, R.J., Witt, M. and Willey, J.D. (2006) "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
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Phillips Helman, W. and Ross, A.B. (1988) "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons" *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **17** (2) 513-886
- Capellos, C. and Porter, G. (1974) "Triplet state of  $\alpha$ -nitronaphthalene" *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **70** 1159-1164
- Carlier, P., Hannachi, H. and Mouvier, G. (1986) "The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere-A review" *Atmospheric Environment* **20** (11) 2079-2099
- 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" *Atmospheric Environment* **41** (35) 7588-7602
- Chaabane, H., Vulliet, E., Calvayrac, C., Coste, C.-M. and Cooper, J.-F. (2008) "Behaviour of sulcotrione and mesotrione in two soils" *Pesticide Management Science* **64** (1) 86-93
- Chameides, W.L. and Davis, D.D. (1983) "Aqueous-phase source of formic acid in clouds" *Nature* **304** (5925) 427-429
- Chebbi, A. and Carlier, P. (1996) "Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review" *Atmospheric Environment* **30** (24) 4233-4249
- Chelme-Ayala, P., El-Din, M.G. and Smith, D.W. (2010) "Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process" *Water Research* **44** (7) 2221-2228
- Chen, Y., Street, J. and Paytan, A. (2006) "Comparison between pure-water- and seawater-soluble nutrient concentrations of aerosols from the Gulf of Aqaba" *Marine Chemistry* **101** (1-2) 141-152
- Chester, R., Nimmo, M., Fones, G.R., Keyse, S. and Zhang, Z. (2000) "Trace metal chemistry of particulate aerosols from the UK mainland coastal rim of the NE Irish sea" *Atmospheric Environment* **34** (6) 949-958
- Chevallier, E., Jolibois, R.D., Meunier, N., Carlier, P. and Monod, A. (2004) "'Fenton-like' reactions of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide with Fe<sup>2+</sup> in liquid aerosols under tropospheric conditions" *Atmospheric Environment* **38** (6) 921-933
- Chin, M., Jacob, D.J., Gardner, G.M., Foreman-Fowler, M.S., Spiro, P.A. and Savoie, D.L. (1996) "A global three-dimensional model of tropospheric sulfate" *Journal of Geophysical Research* **101** (D13) 18667-18690
- Chu, L. and Anastasio, C. (2005) "Formation of Hydroxyl Radical from the Photolysis of Frozen Hydrogen Peroxide" *Journal of Physical Chemistry A* **109** (28) 6264-6271

- Cini, R., Prodi, F., Santachiara, G., Porcù, F., Bellandi, S., Stortini, A.M., Oppo, C., Udisti, R. *et al.* (2002) "Chemical characterization of cloud episodes at a ridge site in Tuscan Appennines, Italy" *Atmospheric Research* **61** (4) 311-334
- Claiborn, C.S. and Aneja, V.P. (1991) "Measurements of Atmospheric Hydrogen Peroxide in the Gas Phase and in Cloud Water at Mt. Mitchell, North Carolina" *Journal of Geophysical Research* **96** (D10) 18771-18787
- Collett Jr, J.L., Daube Jr, B.C., Gunz, D. and Hoffmann, M.R. (1990) "Intensive studies of Sierra Nevada cloudwater chemistry and its relationship to precursor aerosol and gas concentrations" *Atmospheric Environment* **24A** (7) 1741-1757
- Collett Jr, J.L., Hoag, K.J., Sherman, D.E., Bator, A. and Richards, L.W. (1998) "Spatial and temporal variations in San Joaquin Valley fog chemistry" *Atmospheric Environment* **33** (1) 129-140
- Collett Jr, J.L., Bator, A., Sherman, D.E., Moore, K.F., Hoag, K.J., Demoz, B.B., Rao, X. and Reilly, J.E. (2002) "The chemical composition of fogs and intercepted clouds in the United States" *Atmospheric Research* **64** (1-4) 29-40
- Cordis, G.A., Das, D.K. and Riedel, W. (1998) "High-performance liquid chromatographic peak identification of 2,4-dinitrophenylhydrazine derivatives of lipid peroxidation aldehydes by photodiode array detection" *Journal of Chromatography A* **798** (1-2) 117-123
- Daniels, M., Meyers, R.V. and Belardo, E.V. (1968) "Photochemistry of the aqueous nitrate system. I. Excitation in the 300-m.mu. band" *Journal of Physical Chemistry* **72** (2) 389-399
- De Haan, D.O., Corrigan, A.L., Tolbert, M.A., Jimenez, J.L., Wood, S.E. and Turley, J.J. (2009) "Secondary Organic Aerosol Formation by Self-Reactions of Methylglyoxal and Glyoxal in Evaporating Droplets" *Environmental Science & Technology* **43** (21) 8184-8190
- De Serves, C. (1994) "Gas phase formaldehyde and peroxide measurements in the Arctic atmosphere" *Journal of Geophysical Research* **99** (D12) 25391-25398
- Decesari, S., Facchini, M.C., Matta, E., Mircea, M., Fuzzi, S., Chughtai, A.R. and Smith, D.M. (2002) "Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot" *Atmospheric Environment* **36** (11) 1827-1832
- Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., McFiggans, G.B., Coe, H. and Bower, K.N. (2005) "The water-soluble organic component of size-segregated aerosol, cloud water and wet depositions from Jeju Island during ACE-Asia" *Atmospheric Environment* **39** (2) 211-222
- Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Mircea, M., Emblico, L., Cavalli, F., Maenhaut, W., Chi, X. *et al.* (2006) "Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds" *Atmospheric Chemistry and Physics* **5** (4) 5687-5749
- Deguillaume, L., Leriche, M., Monod, A. and Chaumerliac, N. (2004) "The role of transition metal ions on HOx radicals in clouds: a numerical evaluation of its impact on multiphase chemistry" *Atmospheric Chemistry and Physics* **4** 95-110
- Deguillaume, L., Leriche, M. and Chaumerliac, N. (2005a) "Impact of radical versus non-radical pathway in the Fenton chemistry on the iron redox cycle in clouds" *Chemosphere* **60** (5) 718-724
- Deguillaume, L., Leriche, M., Desboeufs, K., Mailhot, G., George, C. and Chaumerliac, N. (2005b) "Transition Metals in Atmospheric Liquid Phases: Sources, Reactivity, and Sensitive Parameters" *Chemical Reviews* **105** (9) 3388-3431



- Deguillaume, L., Leriche, M., Amato, P., Ariya, P.A., Delort, A.M., Pöschl, U., Chaumerliac, N., Bauer, H. *et al.* (2008) "Microbiology and atmospheric processes: chemical interactions of Primary Biological Aerosols" *Biogeosciences* **5** 841-870
- Deguillaume, L., Tilgner, A., Schrödner, R., Wolke, R., Chaumerliac, N. and Herrmann, H. (2009) "Towards an operational aqueous phase chemistry mechanism for regional chemistry-transport models: CAPRAM-RED and its application to the COSMO-MUSCAT model" *Journal of Atmospheric Chemistry* **64** (1) 1-35
- Deguillaume, L., Desboeufs, K., Leriche, M., Long, Y. and Chaumerliac, N. (2010) "Effect of iron dissolution on cloud chemistry: from laboratory measurements to model results" *Atmospheric Pollution* **1** (4) 220-228
- Delort, A.-M., Vaïtilingom, M., Amato, P., Sancelme, M., Parazols, M., Mailhot, G., Laj, P. and Deguillaume, L. (2010) "A short overview of the microbial population in clouds: Potential roles in atmospheric chemistry and nucleation processes" *Atmospheric Research* **98** (2-4) 249-260
- Deng, Y. and Zuo, Y. (1999) "Factors affecting the levels of hydrogen peroxide in rainwater" *Atmospheric Environment* **33** (9) 1469-1478
- Desboeufs, K.V., Sofikitis, A., Losno, R., Colin, J.L. and Ausset, P. (2005) "Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter" *Chemosphere* **58** (2) 195-203
- Després, V.R., Nowoisky, J.F., Klose, M., Conrad, R., Andreae, M.O. and Pöschl, U. (2007) "Characterization of primary biogenic aerosol particles in urban, rural, and high-alpine air by DNA sequence and restriction fragment analysis of ribosomal RNA genes" *Biogeosciences* **4** (6) 1127-1141
- Dimou, A.D., Sakkas, V.A. and Albanis, T.A. (2004) "Trifluralin photolysis in natural waters and under the presence of isolated organic matter and nitrate ions: kinetics and photoproduct analysis" *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **163** (3) 473-480
- Domine, F., Houdier, S., Taillandier, A.S. and Simpson, W.R. (2010) "Acetaldehyde in the Alaskan subarctic snowpack" *Atmospheric Chemistry and Physics* **10** (3) 919-929
- Dulin, D. and Mill, T. (1982) "Development and evaluation of sunlight actinometers" *Environmental Science & Technology* **16** (11) 815-820
- Dumdei, B.E., Kenny, D.V., Shepson, P.B., Kleindienst, T.E., Nero, C.M., Cupitt, L.T. and Claxton, L.D. (1988) "MS/MS analysis of the products of toluene photooxidation and measurement of their mutagenic activity" *Environmental Science & Technology* **22** (12) 1493-1498
- Economou, C. and Mihalopoulos, N. (2002) "Formaldehyde in the rainwater in the eastern Mediterranean: occurrence, deposition and contribution to organic carbon budget" *Atmospheric Environment* **36** (8) 1337-1347
- Elliott, E.M., Kendall, C., Wankel, S.D., Burns, D.A., Boyer, E.W., Harlin, K., Bain, D.J. and Butler, T.J. (2007) "Nitrogen Isotopes as Indicators of NO<sub>x</sub> Source Contributions to Atmospheric Nitrate Deposition Across the Midwestern and Northeastern United States" *Environmental Science & Technology* **41** (22) 7661-7667
- Enders, G., Dlugi, R., Steinbrecher, R., Clement, B., Daiber, R., Eijk, J.v., Gäb, S., Haziza, M. *et al.* (1992) "Biosphere/Atmosphere interactions: Integrated research in a European coniferous forest ecosystem" *Atmospheric Environment* **26** (1) 171-189
- Ervens, B., Gligorovski, S., Herrmann and H. (2003a) "Temperature-dependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions" *Physical Chemistry Chemical Physics* **5** 1811-1824
- Ervens, B., George, C., Williams, J.E., Buxton, G.V., Salmon, G.A., Bydder, M., Wilkinson, F., Dentener, F. *et al.* (2003b) "CAPRAM 2.4 (MODAC mechanism): An extended

- and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application" *Journal of Geophysical Research* **108** (D14) 4426
- Ervens, B., Feingold, G., Frost, G.J. and Kreidenweis, S.M. (2004) "A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1. Chemical pathways and speciated organic mass production" *Journal of Geophysical Research* **109** (D15) D15205
- Ervens, B. and Volkamer, R. (2010) "Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles" *Atmospheric Chemistry and Physics* **10** (17) 8219 - 8244
- Facchini, M.C., Fuzzi, S., Lind, J.A., Fierlinger-Oberlinninger, H., Kalina, M., Puxbaum, H., Winiwarter, W., Arends, B.G. *et al.* (1992) "Phase-partitioning and chemical reactions of low molecular weight organic compounds in fog" *Tellus B* **44** (5) 533-544
- Fang, X., Mark, G. and von Sonntag, C. (1996) "OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions Part I: the chemistry underlying the terephthalate dosimeter" *Ultrasonics Sonochemistry* **3** (1) 57-63
- Faust, B.C. and Hoigné, J. (1990) "Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain" *Atmospheric Environment* **24** (1) 79-89
- Faust, B.C. and Allen, J.M. (1993a) "Aqueous-phase photochemical formation of hydroxyl radical in authentic cloudwaters and fogwaters" *Environmental Science & Technology* **27** (6) 1221-1224
- Faust, B.C. and Zepp, R.G. (1993b) "Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters" *Environmental Science & Technology* **27** (12) 2517-2522
- Faust, B.C. (1994) "Photochemistry of Clouds, Fogs, and Aerosols" *Environmental Science & Technology* **28** (5) 216-222
- Feczko, T., Puxbaum, H., Kasper-Giebl, A., Handler, M., Limbeck, A., Gelencsér, A., Pio, C., Preunkert, S. *et al.* (2007) "Determination 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** (D23) D23S10
- Feng, J. and Möller, D. (2004) "Characterization of Water-Soluble Macromolecular Substances in Cloud Water" *Journal of Atmospheric Chemistry* **48** (3) 217-233
- Feng, W. and Nansheng, D. (2000) "Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview" *Chemosphere* **41** (8) 1137-1147
- Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts, J.N. (1999). Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications.
- Flynn, C.M. (1984) "Hydrolysis of inorganic iron(III) salts" *Chemical Reviews* **84** (1) 31-41
- Fowler, D., Pilegaard, K., Sutton, M.A., Ambus, P., Raivonen, M., Duyzer, J., Simpson, D., Fagerli, H. *et al.* (2009) "Atmospheric composition change: Ecosystems-Atmosphere interactions" *Atmospheric Environment* **43** (33) 5193-5267
- François, S., Sowka, I., Monod, A., Temime-Roussel, B., Laugier, J.M. and Wortham, H. (2005) "Development of an online analyzer of atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and several organic hydroperoxides for field campaigns" *Atmospheric Research* **74** (1-4) 525-545
- Gaeggeler, K., Prevot, A.S.H., Dommen, J., Legreid, G., Reimann, S. and Baltensperger, U. (2008) "Residential wood burning in an Alpine valley as a source for oxygenated volatile organic compounds, hydrocarbons and organic acids" *Atmospheric Environment* **42** (35) 8278-8287
- Gavrilescu, M. (2005) "Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation" *Engineering in Life Sciences* **5** (6) 497-526

- Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C. *et al.* (2007) "Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin" *Journal of Geophysical Research* **112** (D23) D23S04
- Ghauri, B.M., Ishaq Mirza, M., Richter, R., Dutkiewicz, V.A., Rusheed, A., Khan, A.R. and Husain, L. (2001) "Composition of aerosols and cloud water at a remote mountain site (2.8 kms) in Pakistan" *Chemosphere* **3** (1) 51-63
- Gilardoni, S., Russell, L.M., Sorooshian, A., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Bates, T.S., Quinn, P.K., Allan, J.D. *et al.* (2007) "Regional variation of organic functional groups in aerosol particles on four U.S. east coast platforms during the International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004 campaign" *Journal of Geophysical Research* **112**
- Gioda, A., Mayol-Bracero, O., Morales-García, F., Collett, J., Decesari, S., Emblico, L., Facchini, M., Morales-De Jesús, R. *et al.* (2009) "Chemical Composition of Cloud Water in the Puerto Rican Tropical Trade Wind Cumuli" *Water, Air, & Soil Pollution* **200** (1) 3-14
- Glotfelty, D.E., Seiber, J.N. and Liljedahl, A. (1987) "Pesticides in fog" *Nature* **325** (6105) 602-605
- Glotfelty, D.E., Majewski, M.S. and Seiber, J.N. (1990) "Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogues in a foggy atmosphere" *Environmental Science & Technology* **24** (3) 353-356
- Goldstein, A.H. and Galbally, I.E. (2007) "Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere" *Environmental Science & Technology* **41** (5) 1514-1521
- Graber, E.R. and Rudich, Y. (2006) "Atmospheric HULIS: how humic-like are they? A comprehensive and critical review" *Atmospheric Chemistry and Physics* **6** 729-753
- Grosjean, D. (1982) "Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air" *Environmental Science & Technology* **16** (5) 254-262
- Grosjean, D. (2002) "Organic acids in Southern California air: ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes" *Environmental Science & Technology* **23** (12) 1506-1514
- Gross, S. and Bertram, A.K. (2008) "Reactive Uptake of NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, and O<sub>3</sub> on Three Types of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Surfaces" *The Journal of Physical Chemistry* **112** (14) 3104-3113
- Grutter, M., Flores, E., Andraca-Ayala, G. and Báez, A. (2005) "Formaldehyde levels in downtown Mexico City during 2003" *Atmospheric Environment* **39** (6) 1027-1034
- Gunz, D.W. and Hoffmann, M.R. (1990) "Atmospheric chemistry of peroxides: a review" *Atmospheric Environment* **24** (7) 1601-1633
- Haag, W.R., Hoigne, J., Gassman, E. and Braun, A.M. (1984) "Singlet oxygen in surface waters -- Part I: Furfuryl alcohol as a trapping agent" *Chemosphere* **13** (5-6) 631-640
- Hageman, K.J., Simonich, S.L., Campbell, D.H., Wilson, G.R. and Landers, D.H. (2006) "Atmospheric Deposition of Current-Use and Historic-Use Pesticides in Snow at National Parks in the Western United States" *Environmental Science & Technology* **40** (10) 3174-3180
- Hallett, J., Hudson, J.G. and Rogers, C.F. (1989) "Characterization of Combustion Aerosols for Haze and Cloud Formation" *Aerosol Science and Technology* **10** (1) 70 - 83
- Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M. *et al.* (2009) "The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues" *Atmospheric Chemistry and Physics* **9** 5155-5236

- Hanson, D.R., Burkholder, J.B., Howard, C.J. and Ravishankara, A.R. (1992) "Measurement of hydroxyl and hydroperoxy radical uptake coefficients on water and sulfuric acid surfaces" *The Journal of Physical Chemistry* **96** (12) 4979-4985
- Harner, T. and Bidleman, T.F. (1998) "Octanol - Air Partition Coefficient for Describing Particle/Gas Partitioning of Aromatic Compounds in Urban Air" *Environmental Science & Technology* **32** (10) 1494-1502
- Havers, N., Burba, P., Lambert, J. and Klockow, D. (1998) "Spectroscopic Characterization of Humic-Like Substances in Airborne Particulate Matter" *Journal of Atmospheric Chemistry* **29** (1) 45-54
- Hegg, D.A. and Hobbs, P.V. (1981) "Cloud water chemistry and the production of sulfates in clouds" *Atmospheric Environment* **15** (9) 1597-1604
- Hegg, D.A., Gao, S. and Jonsson, H. (2002) "Measurements of selected dicarboxylic acids in marine cloud water" *Atmospheric Research* **62** (1-2) 1-10
- Herckes, P., Leenheer, J.A. and Collett, J.L. (2006) "Comprehensive Characterization of Atmospheric Organic Matter in Fresno, California Fog Water" *Environmental Science & Technology* **41** (2) 393-399
- Herrmann, H., Ervens, B., Jacobi, H.W., Wolke, R., Nowacki, P. and Zellner, R. (2000) "CAPRAM 2.3: A Chemical Aqueous Phase Radical Mechanism for Tropospheric Chemistry" *Journal of Atmospheric Chemistry* **36** (3) 231-284
- Herrmann, H., Tilgner, A., Barzaghi, P., Majdik, Z., Gligorovski, S., Poulain, L. and Monod, A. (2005) "Towards a more detailed description of tropospheric aqueous phase organic chemistry: CAPRAM 3.0" *Atmospheric Environment* **39** (23-24) 4351-4363
- Herrmann, H., Hoffmann, D., Schaefer, T., Bräuer, P. and Tilgner, A. (2010) "Tropospheric Aqueous-Phase Free-Radical Chemistry: Radical Sources, Spectra, Reaction Kinetics and Prediction Tools" *ChemPhysChem* **11** (18) 3796-3822
- Hirakawa, T., Yawata, K. and Nosaka, Y. (2007) "Photocatalytic reactivity for O<sub>2</sub><sup>-</sup> and OH radical formation in anatase and rutile TiO<sub>2</sub> suspension as the effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition" *Applied Catalysis A: General* **325** (1) 105-111
- Hirose, K. (2007) "Metal-organic matter interaction: Ecological roles of ligands in oceanic DOM" *Applied Geochemistry* **22** (8) 1636-1645
- Hoekman, S.K. (2002) "Speciated Measurements and Calculated Reactivities of Vehicle Exhaust Emissions from Conventional and Reformulated Gasolines" *Environmental Science & Technology* **26** (6) 1206-1216
- Hoffmann, P., Dedik, A.N., Ensling, J., Weinbruch, S., Weber, S., Sinner, T., Gütlich, P. and Ortner, H.M. (1996) "Speciation of iron in atmospheric aerosol samples" *Journal of Aerosol Science* **27** (2) 325-337
- Hoffmann, P., Dedik, A.N., Deutsch, F., Sinner, T., Weber, S., Eichler, R., Sterkel, S., Sastri, C.S. *et al.* (1997) "Solubility of single chemical compounds from an atmospheric aerosol in pure water" *Atmospheric Environment* **31** (17) 2777-2785
- Houdier, S., Perrier, S., Defrancq, E. and Legrand, M. (2000) "A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds: sensitivity improvement and application to environmental water samples" *Analytica Chimica Acta* **412** (1-2) 221-233
- Houdier, S., Perrier, S., Dominé, F., Cabanes, A., Legagneux, L., Grannas, A.M., Guimbaud, C., Shepson, P.B. *et al.* (2002) "Acetaldehyde and acetone in the Arctic snowpack during the ALERT2000 campaign. Snowpack composition, incorporation processes and atmospheric impact" *Atmospheric Environment* **36** (15-16) 2609-2618
- Houdier, S., Barret, M., Dominé, F., Charbouillot, T., Deguillaume, L. and Voisin, D. (2011) "Sensitive determination of glyoxal, methylglyoxal and hydroxyacetaldehyde in environmental water samples by using dansylacetamidooxamine derivatization and liquid chromatography/fluorescence" *Analytica Chimica Acta* **704** (1-2) 162-173

- Husarova, S., Vařtilingom, M., Deguillaume, L., Traikia, M., Vinatier, V., Sancelme, M., Amato, P., Matulova, M. *et al.* (2011) "Biotransformation of methanol and formaldehyde by bacteria isolated from clouds. Comparison with radical chemistry" *Atmospheric Environment* **45** (33) 3093-6102
- Hutchings, J., Robinson, M., McIlwraith, H., Triplett Kingston, J. and Herckes, P. (2009) "The Chemistry of Intercepted Clouds in Northern Arizona during the North American Monsoon Season" *Water, Air, & Soil Pollution* **199** (1) 191-202
- Igawa, M., Munger, J.W. and Hoffmann, M.R. (1989) "Analysis of aldehydes in cloud- and fogwater samples by HPLC with a postcolumn reaction detector" *Environmental Science & Technology* **23** (5) 556-561
- Jaffrezo, J.L., Calas, N. and Bouchet, M. (1998) "Carboxylic acids measurements with ionic chromatography" *Atmospheric Environment* **32** (14-15) 2705-2708
- Jayson, G.G., Parsons, B. J. and Swallow, A. J. (1973) "Oxidation of ferrous ions by perhydroxyl radicals" *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **69** 236-242
- Jeong, J. and Yoon, J. (2005) "pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system" *Water Research* **39** (13) 2893-2900
- Kallenborn, R., Oehme, M., Wynn-Williams, D.D., Schlabach, M. and Harris, J. (1998) "Ambient air levels and atmospheric long-range transport of persistent organochlorines to Signy Island, Antarctica" *The Science of the Total Environment* **220** 167-180
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B. *et al.* (2005) "Organic aerosol and global climate modelling: a review" *Atmospheric Chemistry and Physics* **5** (4) 1053-1123
- Kawa, S.R., Fahey, D.W., Kelly, K.K., Dye, J.E., Baumgardner, D., Gandrud, B.W., Loewenstein, M., Ferry, G.V. *et al.* (1992) "The Arctic Polar Stratospheric Cloud Aerosol: Aircraft Measurements of Reactive Nitrogen, Total Water, and Particles" *Journal of Geophysical Research* **97** (D8) 7925-7938
- Kawamura, K., Kasukabe, H., Yasui, O. and Barrie, L.A. (1995) "Production of dicarboxylic acids in the Arctic atmosphere at polar sunrise" *Geophysical Research Letters* **22** (10) 1253-1256
- Kawamura, K., Steinberg, S. and Kaplan, I.R. (1996) "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** 1035-1052
- Kawamura, K. and Kaplan, I.R. (2002) "Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air" *Environmental Science & Technology* **21** (1) 105-110
- Keene, W.C., Galloway, J.N. and Holden, J.D.J. (1983) "Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world" *Journal of Geophysical Research* **88** (C9) 5122-5130
- Khan, I., Brimblecombe, P. and Clegg, S.L. (1995) "Solubilities of pyruvic acid and the lower (C1-C6) carboxylic acids. Experimental determination of equilibrium vapour pressures above pure aqueous and salt solutions" *Journal of Atmospheric Chemistry* **22** (3) 285-302
- Khare, P., Satsangi, G.S., Kumar, N., Maharaj Kumari, K. and Srivastava, S.S. (1997) "HCHO, HCOOH and CH<sub>3</sub>COOH in air and rain water at a rural tropical site in North Central India" *Atmospheric Environment* **31** (23) 3867-3875
- Khare, P., Kumar, N., Kumari, K.M. and Srivastava, S.S. (1999) "Atmospheric Formic and Acetic Acids: An Overview" *Reviews of Geophysics* **37** (2) 227-248

- Khwaja, H.A. (1995) "Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site" *Atmospheric Environment* **29** (1) 127-139
- Khwaja, H.A., Brudnoy, S. and Husain, L. (1995) "Chemical characterization of three summer cloud episodes at whiteface mountain" *Chemosphere* **31** (5) 3357-3381
- Kieber, R.J. and Seaton, P.J. (1995) "Determination of Subnanomolar Concentrations of Nitrite in Natural Waters" *Analytical Chemistry* **67** (18) 3261-3264
- Kippenberger, M., Winterhalter, R. and Moortgat, G. (2008) "Determination of higher carboxylic acids in snow samples using solid-phase extraction and LC/MS-TOF" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **392** (7) 1459-1470
- Kohler, H. (1936) "The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets" *Transactions of the Faraday Society* **32** 1152-1161
- Konwick, B.J., Fisk, A.T., Garrison, A.W., Avants, J.K. and Black, M.C. (2005) "Acute enantioselective toxicity of fipronil and its desulfinyl photoproduct to *Ceriodaphnia dubia*" *Environmental Toxicology and Chemistry* **24** (9) 2350-2355
- Kopcewicz, B. and Kopcewicz, M. (2001) "Long-term measurements of iron-containing aerosols by Mössbauer spectroscopy in Poland" *Atmospheric Environment* **35** (21) 3739-3747
- Kraus, A. and Hofzumahaus, A. (1998) "Field Measurements of Atmospheric Photolysis Frequencies for O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and HONO by UV Spectroradiometry" *Journal of Atmospheric Chemistry* **31** (1) 161-180
- Kumar, N., Kulshrestha, U.C., Saxena, A., Kumari, K.M. and Srivastava, S.S. (1993) "Formate and Acetate in Monsoon Rainwater of Agra, India" *Journal of Geophysical Research* **98** (D3) 5135-5137
- Kumari, B., Madan, V. and Kathpal, T. (2007) "Pesticide residues in rain water from Hisar, India" *Environmental Monitoring and Assessment* **133** (1) 467-471
- Kundu, S., Kawamura, K., Andreae, T.W., Hoffer, A. and Andreae, M.O. (2010) "Molecular distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and  $\hat{I}\pm$ -dicarbonyls in biomass burning aerosols: implications for photochemical production and degradation in smoke layers" *Atmospheric Chemistry and Physics* **10** 2209-2225
- Lafon, S., Rajot, J.-L., Alfaro, S.C. and Gaudichet, A. (2004) "Quantification of iron oxides in desert aerosol" *Atmospheric Environment* **38** (8) 1211-1218
- Lavieille, D., ter Halle, A. and Richard, C. (2008) "Understanding mesotriene photochemistry when applied on leaves" *Environmental Chemistry* **5** (6) 420-425
- Lazrus, A.L., Kok, G.L., Gitlin, S.N., Lind, J.A. and McLaren, S.E. (1985) "Automated fluorimetric method for hydrogen peroxide in atmospheric precipitation" *Analytical Chemistry* **57** (4) 917-922
- Leaitch, W.R., Banic, C.M., Isaac, G.A., Couture, M.D., Liu, P.S.K., Gultepe, I., Li, S.M., Kleinman, L. *et al.* (1996) "Physical and chemical observations in marine stratus during the 1993 North Atlantic Regional Experiment: Factors controlling cloud droplet number concentrations" *Journal of Geophysical Research* **101** (D22) 29123-29135
- Ledoux, F., Laversin, H., Courcot, D., Courcot, L., Zhilinskaya, E.A., Puskaric, E. and Aboukais, A. (2006) "Characterization of iron and manganese species in atmospheric aerosols from anthropogenic sources" *Atmospheric Research* **82** (3-4) 622-632
- Lee, D.S. and Pacyna, J.M. (1999) "An industrial emissions inventory of calcium for Europe" *Atmospheric Environment* **33** (11) 1687-1697
- Lee, M., Kim, J.-A., Kim, Y.-M. and Lee, G. (2008) "Characteristics of atmospheric hydrogen peroxide variations in Seoul megacity during 2002-2004" *Science of The Total Environment* **393** (2-3) 299-308

- Legrand, M. and De Angelis, M. (1995) "Origins and variations of light carboxylic acids in polar precipitation" *Journal of Geophysical Research* **100** 1445-1462
- Legrand, M., Preunkert, S., Oliveira, T., Pio, C.A., Hammer, S., Gelencsér, A., Kasper-Giebl, A. and Laj, P. (2007) "Origin of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect" *Journal of Geophysical Research* **112** (D23) D23S07
- Leriche, M., Voisin, D., Chaumerliac, N., Monod, A. and Aumont, B. (2000) "A model for tropospheric multiphase chemistry: application to one cloudy event during the CIME experiment" *Atmospheric Environment* **34** (29-30) 5015-5036
- Leriche, M., Chaumerliac, N. and Monod, A. (2001) "Coupling quasi-spectral microphysics with multiphase chemistry: a case study of a polluted air mass at the top of the Puy de Dôme mountain (France)" *Atmospheric Environment* **35** (32) 5411-5423
- Leriche, M., Deguillaume, L. and Chaumerliac, N. (2003) "Modeling study of strong acids formation and partitioning in a polluted cloud during wintertime" *Journal of Geophysical Research* **108** (D14) 4433
- Leriche, M., Curier, R., Deguillaume, L., Caro, D., Sellegri, K. and Chaumerliac, N. (2007) "Numerical quantification of sources and phase partitioning of chemical species in cloud: application to wintertime anthropogenic air masses at the Puy de Dôme station" *Journal of Atmospheric Chemistry* **57** (3) 281-297
- Li, P.-H., Wang, Y., Li, Y.-H., Wang, Z.-F., Zhang, H.-Y., Xu, P.-J. and Wang, W.-X. (2010) "Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons deposition in PM<sub>2.5</sub> and cloud/fog water at Mount Taishan (China)" *Atmospheric Environment* **44** (16) 1996-2003
- Li, S.-M., Macdonald, A.M., Leithead, A., Leaitch, W.R., Gong, W., Anlauf, K.G., Toom-Saunty, D., Hayden, K. *et al.* (2008) "Investigation of carbonyls in cloudwater during ICARTT" *Journal of Geophysical Research* **113** (D17) D17206
- Lin, J., Chen, J., Wnag, Y., Cai, X., Wei, X. and Qiao, X. (2008) "More Toxic and Photoresistant Products from Photodegradation of Fenoxaprop-p-ethyl" *Journal of agricultural and food chemistry* **56** (17) 8226-8235
- Lin, Y.-C., Cheng, M.-T., Ting, W.-Y. and Yeh, C.-R. (2006) "Characteristics of gaseous HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> and particulate ammonium nitrate in an urban city of Central Taiwan" *Atmospheric Environment* **40** (25) 4725-4733
- Lindsey, M.E. and Tarr, M.A. (2000) "Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide" *Chemosphere* **41** (3) 409-417
- Lipari, F. and Swarin, S.J. (1982) "Determination of formaldehyde and other aldehydes in automobile exhaust with an improved 2,4-dinitrophenylhydrazine method" *Journal of Chromatography A* **247** (2) 297-306
- Loegager, T., Holcman, J., Sehested, K. and Pedersen, T. (1992) "Oxidation of ferrous ions by ozone in acidic solutions" *Inorganic Chemistry* **31** (17) 3523-3529
- Löflund, M., Kasper-Giebl, A., Schuster, B., Giebl, H., Hitzenberger, R. and Puxbaum, H. (2002) "Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic acid concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water" *Atmospheric Environment* **36** (9) 1553-1558
- Louit, G., Foley, S., Cabillic, J., Coffigny, H., Taran, F., Valleix, A., Renault, J.P. and Pin, S. (2005) "The reaction of coumarin with the OH radical revisited: hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography" *Radiation Physics and Chemistry* **72** (2-3) 119-124
- Lüttke, J. and Levsen, K. (1997) "Phase partitioning of phenol and nitrophenols in clouds" *Atmospheric Environment* **31** (16) 2649-2655

- Madronich, S. and Calvert, J.G. (1990) "Permutation Reactions of Organic Peroxy Radicals in the Troposphere" *Journal of Geophysical Research* **95** (D5) 5697-5715
- Madronich, S. and Flocke, S. (1998). The role of solar radiation in atmospheric chemistry in Handbook of environmental chemistry.
- Majestic, B.J., Anbar, A.D. and Herckes, P. (2009) "Elemental and iron isotopic composition of aerosols collected in a parking structure" *Science of the Total Environment* **407** (18) 5104-5109
- Marinoni, A., Laj, P., Sellegri, K. and Maillhot, G. (2004) "Cloud chemistry at the Puy de Dôme: variability and relationships with environmental factors" *Atmospheric Chemistry and Physics* **4** (3) 715-728
- Marinoni, A., Parazols, M., Brigante, M., Deguillaume, L., Amato, P., Delort, A.-M., Laj, P. and Maillhot, G. (2011) "Hydrogen peroxide in natural cloud water: Sources and photoreactivity" *Atmospheric Research* **101** (1-2) 256-263
- Martell, A.E., Smith, R.M. and Motekaitis, R.J. (1997). Critically selected stability constant of 521 metal complexes database, Plenum Press.
- Martin, R.S., Westberg, H., Allwine, E., Ashman, L., Farmer, J.C. and Lamb, B. (1991) "Measurement of isoprene and its atmospheric oxidation products in a central Pennsylvania deciduous forest" *Journal of Atmospheric Chemistry* **13** (1) 1-32
- Martins, L.J.A., Fernandes, M.M.M.M., Kemp, T.J., Formosinho, S.J. and Branco, J.S. (1991) "Interaction of halide and pseudohalide ions with the triplet state of 1-nitronaphthalene. Effect of acidity: a flash photolysis study" *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **87** (22) 3617-3624
- McCulloch, A., Aucott, M.L., Benkovitz, C.M., Graedel, T.E., Kleiman, G., Midgley, P.M. and Li, Y.-F. (1999) "Global emissions of hydrogen chloride and chloromethane from coal combustion, incineration and industrial activities: Reactive Chlorine Emissions Inventory" *Journal of Geophysical Research* **104** (D7) 8391-8403
- Meijer, S.N., Shoeib, M., Jantunen, L.M.M., Jones, K.C. and Harner, T. (2003) "Air-Soil Exchange of Organochlorine Pesticides in Agricultural Soils. 1. Field Measurements Using a Novel in Situ Sampling Device" *Environmental Science & Technology* **37** (7) 1292-1299
- Mellor, R.B., Ronnenberg, J., Campbell, W.H. and Diekmann, S. (1992) "Reduction of nitrate and nitrite in water by immobilized enzymes" *Nature* **355** (6362) 717-719
- Millero, F.J., Sotolongo, S., Stade, D.J. and Vega, C.A. (1991) "Effect of ionic interactions on the oxidation of Fe(II) with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solutions" *Journal of Solution Chemistry* **20** (11) 1079-1092
- Minero, C., Maurino, V., Borghesi, D., Pelizzetti, E. and Vione, D. (2010) "An overview of possible processes able to account for the occurrence of nitro-PAHs in Antarctic particulate matter" *Microchemical Journal* **96** (2) 213-217
- Möhler, O., Demott, P.J., Vali, G. and Levin, Z. (2007) "Microbiology and atmospheric processes: the role of biological particles in cloud physics" *Biogeosciences* **4** 1059-1071
- Möller, D., Acker, K. and Wiprecht, W. (1996) "A relationship between liquid water content and chemical composition in clouds" *Atmospheric Research* **41** (3-4) 321-335
- Monks, P.S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M.L., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A. *et al.* (2009) "Atmospheric composition change - global and regional air quality" *Atmospheric Environment* **43** (33) 5268-5350
- Moore, K.F., Sherman, D.E., Reilly, J.E. and Collett, J.L. (2004) "Drop size-dependent chemical composition in clouds and fogs. Part I. Observations" *Atmospheric Environment* **38** (10) 1389-1402



- Moortgat, G.K. (2001) "Important photochemical processes in the atmosphere" *Pure and applied chemistry* **73** (3) 487-490
- Mozurkewich, M. (1995) "Mechanisms for the release of halogens from sea-salt particles by free radical reactions" *Journal of Geophysical Research* **100** (D7) 14199-14207
- Munger, J.W., Collett Jr, J., Daube, B.C. and Hoffmann, M.R. (1989) "Carboxylic acids and carbonyl compounds in southern California clouds and fogs" *Tellus B* **41B** (3) 230-242
- Munger, J.W., Jacob, D.J., Daube, B.C., Horowitz, L.W., Keene, W.C. and Heikes, B.G. (1995) "Formaldehyde, glyoxal, and methylglyoxal in air and cloudwater at a rural mountain site in central Virginia" *Journal of Geophysical Research* **100** (D5) 9325-9333
- Nagarajan, V. and Fessenden, R.W. (1985) "Flash photolysis of transient radicals. 1. X<sub>2</sub><sup>-</sup> with X = Cl, Br, I, and SCN" *The Journal of Physical Chemistry* **89** (11) 2330-2335
- Nakatani, N., Hashimoto, N., Shindo, H., Yamamoto, M., Kikkawa, M. and Sakugawa, H. (2007a) "Determination of photoformation rates and scavenging rate constants of hydroxyl radicals in natural waters using an automatic light irradiation and injection system" *Analytica Chimica Acta* **581** (2) 260-267
- Nakatani, N., Ueda, M., Shindo, H., Takeda, K. and Sakugawa, H. (2007b) "Contribution of the Photo-Fenton Reaction to Hydroxyl Radical Formation Rates in River and Rain Water Samples" *Analytical Sciences* **23** (9) 1137-1142
- Neal, M., Neal, C., Wickham, H. and Harman, S. (2007) "Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate and sulphate by ion chromatography: comparisons of methodologies for rainfall, cloud water and river waters at the Plynlimon catchments of mid-Wales" *Hydrology and Earth System Sciences* **11** 294-300
- Nienow, A.M., Bezares-Cruz, J.C., Poyer, I.C., Hua, I. and Jafvert, C.T. (2008) "Hydrogen peroxide-assisted UV photodegradation of Lindane" *Chemosphere* **72** (11) 1700-1705
- Oliveira, T.S., Pio, C.A., Alves, C.A., Silvestre, A.J.D., Evtyugina, M., Afonso, J.V., Fialho, P., Legrand, M. *et al.* (2007) "Seasonal variation of particulate lipophilic organic compounds at nonurban sites in Europe" *Journal of Geophysical Research* **112** (D23) D23S09
- Ooki, A., Uematsu, M., Miura, K. and Nakae, S. (2002) "Sources of sodium in atmospheric fine particles" *Atmospheric Environment* **36** (27) 4367-4374
- Pacyna, J.M., Pacyna, E.G. and Aas, W. (2009) "Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium" *Atmospheric Environment* **43** (1) 117-127
- Page, S.E., Arnold, W.A. and McNeill, K. (2010) "Terephthalate as a probe for photochemically generated hydroxyl radical" *Journal of Environmental Monitoring* **12** (9) 1658-1665
- Parazols, M., Marinoni, A., Amato, P., Abida, O., Laj, P. and Mailhot, G. (2006) "Speciation and role of iron in cloud droplets at the puy de Dôme station" *Journal of Atmospheric Chemistry* **54** (3) 267-281
- Pehkonen, S.O., Siefert, R., Erel, Y., Webb, S. and Hoffmann, M.R. (1993) "Photoreduction of iron oxyhydroxides in the presence of important atmospheric organic compounds" *Environmental Science & Technology* **27** (10) 2056-2062
- Penkett, S.A., Jones, B.M.R., Brich, K.A. and Eggleton, A.E.J. (1979) "The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater" *Atmospheric Environment* **13** (1) 123-137
- Perri, M.J., Seitzinger, S. and Turpin, B.J. (2009) "Secondary organic aerosol production from aqueous photooxidation of glycolaldehyde: Laboratory experiments" *Atmospheric Environment* **43** (8) 1487-1497

- Perrier, S., Houdier, S., Dominé, F., Cabanes, A., Legagneux, L., Sumner, A.L. and Shepson, P.B. (2002) "Formaldehyde in Arctic snow. Incorporation into ice particles and evolution in the snowpack" *Atmospheric Environment* **36** (15-16) 2695-2705
- Pio, C.A., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F. *et al.* (2007) "Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe" *Journal of Geophysical Research* **112** (D23) D23S02
- Plum, C.N., Sanhueza, E., Atkinson, R., Carter, W.P.L. and Pitts, J.N. (1983) "Hydroxyl radical rate constants and photolysis rates of .alpha-dicarbonyls" *Environmental Science & Technology* **17** (8) 479-484
- Possanzini, M., Di Palo, V., Petricca, M., Fratarcangeli, R. and Brocco, D. (1996) "Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air" *Atmospheric Environment* **30** (22) 3757-3764
- Possanzini, M., Palo, V.D. and Cecinato, A. (2002) "Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air" *Atmospheric Environment* **36** (19) 3195-3201
- Prezni, A.J., DeMott, P.J., Kreidenweis, S.M., Sherman, D.E., Russell, L.M. and Ming, Y. (2001) "The Effects of Low Molecular Weight Dicarboxylic Acids on Cloud Formation" *Journal of Physical Chemistry A* **105** (50) 11240-11248
- Pruppacher, H.R., Klett, J.D. and Wang, P.K. (1998). Microphysics of Clouds and Precipitation.
- Rabani, J., Klug-Roth, D. and Lilie, J. (1973) "Pulse radiolytic investigations of the catalyzed disproportionation of peroxy radicals. Aqueous cupric ions" *The Journal of Physical Chemistry* **77** (9) 1169-1175
- Ren, Que, Li, Y.-F., Liu, Wan, Xu, Sverko, E. and Ma, J. (2007) "Polychlorinated Biphenyls in Chinese Surface Soils" *Environmental Science & Technology* **41** (11) 3871-3876
- Reyes-Rodríguez, G.J., Gioda, A., Mayol-Bracero, O.L. and Collett Jr, J. (2009) "Organic carbon, total nitrogen, and water-soluble ions in clouds from a tropical montane cloud forest in Puerto Rico" *Atmospheric Environment* **43** (27) 4171-4177
- Richards, L.W., Anderson, J.A., Blumenthal, D.L., McDonald, J.A., Kok, G.L. and Lazrus, A.L. (1983) "Hydrogen peroxide and sulfur (IV) in Los Angeles cloud water" *Atmospheric Environment* **17** (4) 911-914
- Richards, L.W. (1995) "Airborne chemical measurements in nighttime stratus clouds in the Los Angeles Basin" *Atmospheric Environment* **29** (1) 27-46
- Rush, J.D. and Bielski, B.H.J. (1985) "Pulse radiolytic studies of the reactions of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> with Fe(II)/Fe(III) ions. The reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction" *The Journal of Physical Chemistry* **89** (23) 5062-5066
- Ryan, C.C., Tan, D.T. and Arnold, W.A. (2011) "Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent" *Water Research* **45** (3) 1280-1286
- Saarnio, K., Sillanpää, M., Hillamo, R., Sandell, E., Pennanen, A.S. and Salonen, R.O. (2008) "Polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated particulate matter from six urban sites in Europe" *Atmospheric Environment* **42** (40) 9087-9097
- Sahni, M. and Locke, B.R. (2006) "Quantification of Hydroxyl Radicals Produced in Aqueous Phase Pulsed Electrical Discharge Reactors" *Industrial & Engineering Chemistry Research* **45** (17) 5819-5825
- Sanches, S., Barreto Crespo, M.T. and Pereira, V.J. (2010) "Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes" *Water Research* **44** (6) 1809-1818

- Sauer, F., Schuster, G., Schäfer, C. and Moortgat, G.K. (1996) "Determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides in cloud- and rain-water on the Kleiner Feldberg during FELDEX" *Geophysical Research Letters* **23** (19) 2605-2608
- Sauret, N., Wortham, H., Putaud, J.-P. and Mirabel, P. (2008) "Study of the effects of environmental parameters on the gas/particle partitioning of current-use pesticides in urban air" *Atmospheric Environment* **42** (3) 544-553
- Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H. and Seinfeld, J.H. (1995) "Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles" *Journal of Geophysical Research* **100** (D9) 18755-18770
- Saxena, P. and Hildemann, L.M. (1996) "Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds" *Journal of Atmospheric Chemistry* **24** (1) 57-109
- Scheyer, A., Graeff, C., Morville, S., Mirabel, P. and Millet, M. (2005) "Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France)" *Chemosphere* **58** (11) 1517-1524
- Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P. and Millet, M. (2007) "Pesticides analysed in rainwater in Alsace region (Eastern France): Comparison between urban and rural sites" *Atmospheric Environment* **41** (34) 7241-7252
- Schwartz, S.E. (1986). Mass-Transport Considerations Pertinent to Aqueous Phase Reactions of Gases in Liquid-Water Clouds.
- Sedlak, D.L. and Hoigné, J. (1993) "The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters" *Atmospheric Environment* **27** (14) 2173-2185
- Sedlak, D.L., Hoigné, J., David, M.M., Colville, R.N., Seyffer, E., Acker, K., Wiepercht, W., Lind, J.A. *et al.* (1997) "The cloudwater chemistry of iron and copper at Great Dun Fell, U.K." *Atmospheric Environment* **31** (16) 2515-2526
- Sedwick, P.N., Sholkovitz, E.R. and Church, T.M. (2007) "Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea" *Geochemistry Geophysics Geosystems* **8** (Q10Q06)
- Seinfeld, J.H. and Pankow, J.F. (2003) "Organic atmospheric particulate material" *Annual Review of Physical Chemistry* **54** 121-140
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (2006). Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change.
- Sellegrì, K., Laj, P., Dupuy, R., Legrand, M., Preunkert, S. and Putaud, J.P. (2003a) "Size-dependent scavenging efficiencies of multicomponent atmospheric aerosols in clouds" *Journal of Geophysical Research* **108** (D11) 4334
- Sellegrì, K., Laj, P., Marinoni, A., Dupuy, R., Legrand, M. and Preunkert, S. (2003b) "Contribution of gaseous and particulate species to droplet solute composition at the Puy de Dôme, France" *Atmospheric Chemistry and Physics* **3** (5) 1509-1522
- Sellegrì, K., Laj, P., Peron, F., Dupuy, R., Legrand, M., Preunkert, S., Putaud, J.P., Cachier, H. *et al.* (2003c) "Mass balance of free tropospheric aerosol at the Puy de Dôme (France) in winter" *Journal of Geophysical Research* **108** (D11) 4333
- Shapiro, J.B., Simpson, H.J., Griffin, K.L. and Schuster, W.S.F. (2007) "Precipitation chloride at West Point, NY: Seasonal patterns and possible contributions from non-seawater sources" *Atmospheric Environment* **41** (10) 2240-2254
- Smith, G.D., Molina, L.T. and Molina, M.J. (2002) "Measurement of Radical Quantum Yields from Formaldehyde Photolysis between 269 and 339 nm" *The Journal of Physical Chemistry* **106** (7) 1233-1240
- Sorooshian, A., Varutbangkul, V., Brechtel, F.J., Ervens, B., Feingold, G., Bahreini, R., Murphy, S.M., Holloway, J.S. *et al.* (2006) "Oxalic acid in clear and cloudy atmospheres: Analysis of data from International Consortium for Atmospheric

- Research on Transport and Transformation 2004" *Journal of Geophysical Research* **111** (D23) D23S45
- Souza, S.R., Vasconcellos, P.C. and Carvalho, L.R.F. (1999) "Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in São Paulo City, Brazil" *Atmospheric Environment* **33** (16) 2563-2574
- Staudinger, J. and Roberts, P.V. (1996) "A critical review of Henry's law constants for environmental applications" *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **26** 205-297
- Stookey, L.L. (1970) "Ferrozine - a new spectrophotometric reagent for iron" *Analytical Chemistry* **42** (7) 779-781
- Straub, D.J., Lee, T. and Collett, J.L., Jr. (2007) "Chemical composition of marine stratocumulus clouds over the eastern Pacific Ocean" *Journal of Geophysical Research* **112** (D4) D04307
- Su, Y., Hung, H., Blanchard, P., Patton, G.W., Kallenborn, R., Konoplev, A., Fellin, P., Li, H. *et al.* (2008) "A circumpolar perspective of atmospheric organochlorine pesticides (OCPs): Results from six Arctic monitoring stations in 2000-2003" *Atmospheric Environment* **42** (19) 4682-4698
- Summers, D.P. (1999) "Sources and Sinks for Ammonia and Nitrite on the Early Earth and the Reaction of Nitrite with Ammonia" *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **29** (1) 33-46
- Sun, J. and Ariya, P.A. (2006) "Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): A review" *Atmospheric Environment* **40** (5) 795-820
- Sur, B., Rolle, M., Minero, C., Maurino, V., Vione, D., Brigante, M. and Mailhot, G. (2011) "Formation of hydroxyl radicals by irradiated 1-nitronaphthalene (1NN): oxidation of hydroxyl ions and water by the 1NN triplet state" *Photochemical & Photobiological Sciences* **Accepted**
- Talbot, R.W., Beecher, K.M., Harriss, R.C. and Cofer, W.R. (1988) "Atmospheric Geochemistry of Formic and Acetic Acids at a Mid-Latitude Temperate Site" *Journal of Geophysical Research* **93** (D2) 1638-1652
- Tan, Y., Carlton, A.G., Seitzinger, S.P. and Turpin, B.J. (2010) "SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: Measurement and prediction of key products" *Atmospheric Environment* **44** (39) 5218-5226
- Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X., Tamura, K., Kakimoto, H., Mishukov, V.F. *et al.* (2005) "Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries" *Atmospheric Environment* **39** (32) 5817-5826
- Ter Halle, A. and Richard, C. (2006) "Simulated Solar Light Irradiation of Mesotrione in Natural Waters" *Environmental Science & Technology* **40** (12) 3842-3847
- Ter Halle, A., Lavieille, D. and Richard, C. (2010) "The effect of mixing two herbicides mesotrione and nicosulfuron on their photochemical reactivity on cuticular wax film" *Chemosphere* **79** (4) 482-487
- Thompsen, J.C. and Mottola, H.A. (1984) "Kinetics of the complexation of iron(II) with ferrozine" *Analytical Chemistry* **56** (4) 755-757
- Tilgner, A., Majdik, Z., Sehili, A.M., Simmel, M., Wolke, R. and Herrmann, H. (2005) "SPACCIM: Simulations of the multiphase chemistry occurring in the FEBUKO hill cap cloud experiments" *Atmospheric Environment* **39** (23-24) 4389-4401
- Tilgner, A. and Herrmann, H. (2010) "Radical-driven carbonyl-to-acid conversion and acid degradation in tropospheric aqueous systems studied by CAPRAM" *Atmospheric Environment* **44** (40) 5415-5422

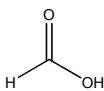
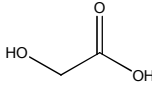
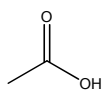
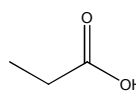
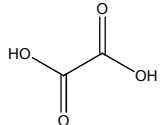
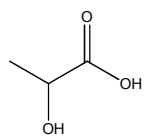
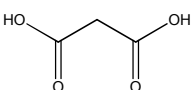
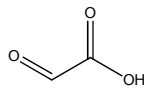
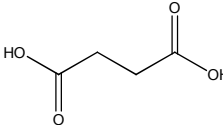
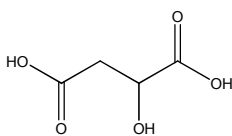
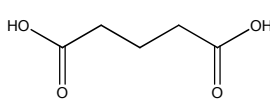
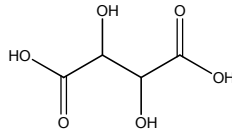
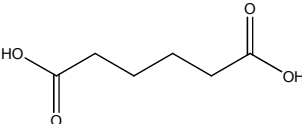

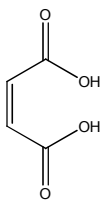

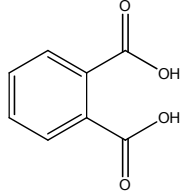
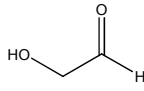
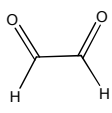
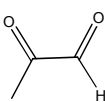
- Trautner, F., Huber, K. and Niessner, R. (1992) "Appearance and concentration ranges of atrazine in spring time cloud and rainwater from the Vosges France" *Journal of Aerosol Science* **23** (Supplement 1) 999-1002
- Trotter, W. and Testa, A.C. (1970) "Photoreduction of 1-nitronaphthalene by protonation in the excited state" *The Journal of Physical Chemistry* **74** (4) 845-847
- Vaitilingom, M., Amato, P., Sancelme, M., Laj, P., Leriche, M. and Delort, A.-M. (2009) "Contribution of microbial activity to carbon chemistry in clouds" *Applied and Environmental Microbiology* **76** (1) 23-29
- Valavanidis, A., Fiotakis, K., Vlahogianni, T., Bakeas, E.B., Triantafillaki, S., Paraskevopoulou, V. and Dassenakis, M. (2006) "Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece)" *Chemosphere* **65** (5) 760-768
- Van Pinxteren, D. and Herrmann, H. (2007) "Determination of functionalised carboxylic acids in atmospheric particles and cloud water using capillary electrophoresis/mass spectrometry" *Journal of Chromatography A* **1171** (1-2) 112-123
- Venzac, H., Sellegri, K., Villani, P., Picard, D. and Laj, P. (2009) "Seasonal variation of aerosol size distributions in the free troposphere and residual layer at the puy de Dôme station, France" *Atmospheric Chemistry and Physics* **9** (4) 1465-1478
- Vincenti, M., Maurino, V., Minero, C. and Pelizzetti, E. (2001) "Detection of Nitro-Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Antarctic Airborne Particulate" *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **79** (4) 257 - 272
- Vione, D., Barra, S., de Gennaro, G., de Rienzo, M., Gilardoni, S., Perrone, M.G. and Pozzoli, L. (2004) "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere: Monitoring, Sources, Sinks and Fate. II: Sinks and Fate" *Annali di Chimica* **94** (4) 257-268
- Vione, D., Maurino, V., Minero, C. and Pelizzetti, E. (2005) "Nitration and Photonitration of Naphthalene in Aqueous Systems" *Environmental Science & Technology* **39** (4) 1101-1110
- Vione, D., Falletti, G., Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Malandrino, M., Ajassa, R., Olariu, R.-I. *et al.* (2006) "Sources and Sinks of Hydroxyl Radicals upon Irradiation of Natural Water Samples" *Environmental Science & Technology* **40** (12) 3775-3781
- Vione, D., Ponzio, M., Bagnus, D., Maurino, V., Minero, C. and Carlotti, M. (2010) "Comparison of different probe molecules for the quantification of hydroxyl radicals in aqueous solution" *Environmental Chemistry Letters* **8** (1) 95-100
- Voisin, D., Legrand, M., Chaumerliac and N. (2000) "Scavenging of acidic gases (HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>, HCl, and SO<sub>2</sub>) and ammonia in mixed liquid-solid water clouds at the Puy de Dôme mountain (France)" *Journal of Geophysical Research* **105** (D5) 6817-6835
- Von Piechowski, M., Nauser, T., Hoigne, J. and Buehler, R.E. (1993) "O<sub>2</sub><sup>-</sup> Decay Catalyzed by Cu<sup>2+</sup> and Cu<sup>+</sup> Ions in Aqueous Solutions: A Pulse Radiolysis Study for Atmospheric Chemistry" *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **97** 762-771
- Vong, R.J., Baker, B.M., Brechtel, F.J., Collier, R.T., Harris, J.M., Kowalski, A.S., McDonald, N.C. and McInnes, L.M. (1997) "Ionic and trace element composition of cloud water collected on the Olympic Peninsula of Washington State" *Atmospheric Environment* **31** (13) 1991-2001
- Walker, J.T., Whittall, D.R., Robarge, W. and Paerl, H.W. (2004) "Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density" *Atmospheric Environment* **38** (9) 1235-1246

- Wang, Z., Bi, X., Sheng, G. and Fu, J. (2009) "Characterization of organic compounds and molecular tracers from biomass burning smoke in South China I: Broad-leaf trees and shrubs" *Atmospheric Environment* **43** (19) 3096-3102
- Warneck, P. and Wurzinger, C. (1988) "Product quantum yields for the 305 nm photodecomposition of nitrate in aqueous solution" *Journal of Physical Chemistry* **92** (22) 6278-6283
- Warneck, P. (2003) "In-cloud chemistry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere" *Atmospheric Environment* **37** (17) 2423-2427
- Watanabe, K., Ishizaka, Y. and Takenaka, C. (2001) "Chemical characteristics of cloud water over the Japan Sea and the Northwestern Pacific Ocean near the central part of Japan: airborne measurements" *Atmospheric Environment* **35** (4) 645-655
- Weathers, K.C., Likens, G.E., Bormann, F.H., Bicknell, S.H., Bormann, B.T., Daube, B.C., Eaton, J.S., Galloway, J.N. *et al.* (1988) "Cloudwater chemistry from ten sites in North America" *Environmental Science & Technology* **22** (9) 1018-1026
- Weingartner, E., Burtscher, H. and Baltensperger, U. (1997) "Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles" *Atmospheric Environment* **31** (15) 2311-2327
- White, L.M., Ernst, W.R., Julien, G., Garron, C. and Leger, M. (2006) "Ambient air concentrations of pesticides used in potato cultivation in Prince Edward Island, Canada" *Pest Management Science* **62** 126-136
- Wilkinson, J., Reynolds, B., Neal, C., Hill, S., Neal, M. and Harrow, M. (1999) "Major, minor and trace element composition of cloudwater and rainwater at Plynlimon" *Hydrology and Earth System Sciences* **1** (3) 557-569
- Yao, X., Fang, M. and Chan, C.K. (2002) "Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles" *Atmospheric Environment* **36** (13) 2099-2107
- Yao, Y., Harner, T., Blanchard, P., Tuduri, L., Waite, D., Poissant, L., Murphy, C., Belzer, W. *et al.* (2008) "Pesticides in the Atmosphere Across Canadian Agricultural Regions" *Environmental Science & Technology* **42** (16) 5931-5937
- Yasmeen, F., Sauret, N., Gal, J.F., Maria, P.C., Massi, L., Maenhaut, W. and Claeys, M. (2010) "Characterization of oligomers from methylglyoxal under dark conditions : a pathway to produce secondary organic aerosol through cloud processing during nighttime" *Atmospheric Chemistry and Physics* **10** 3803-3812
- Yoboué, V., Galy-Lacaux, C., Lacaux, J. and Silué, S. (2005) "Rainwater Chemistry and Wet Deposition over the Wet Savanna Ecosystem of Lamto (Côte d'Ivoire)" *Journal of Atmospheric Chemistry* **52** (2) 117-141
- Yu, X.-Y. and Barker, J.R. (2003) "Hydrogen Peroxide Photolysis in Acidic Aqueous Solutions Containing Chloride Ions. II. Quantum Yield of HO•(Aq) Radicals" *Journal of Physical Chemistry A* **107** (9) 1325-1332
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D. and Sylvestre, S. (2002) "PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition" *Organic Geochemistry* **33** (4) 489-515
- Yusà, V., Coscollà, C., Mellouki, W., Pastor, A. and de la Guardia, M. (2009) "Sampling and analysis of pesticides in ambient air" *Journal of Chromatography A* **1216** (15) 2972-2983
- Zellner, R., Exner, M. and Herrmann, H. (1990) "Absolute OH quantum yields in the laser photolysis of nitrate, nitrite and dissolved H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 308 and 351 nm in the temperature range 278–353 K" *Journal of Atmospheric Chemistry* **10** (4) 411-425
- Zepp, R.G., Faust, B.C. and Hoigne, J. (1992) "Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction" *Environmental Science & Technology* **26** (2) 313-319

- Zhang, J., Li, P.J. and He, Q. (2002) "Characteristics of aldehydes: concentrations, sources, and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments" *Environmental Science & Technology* **28** (1) 146-152
- Zhang, J., Lan, W., Qiao, C. and Jiang, H. (2004) "Bioremediation of Organophosphorus Pesticides by Surface-Expressed Carboxylesterase from Mosquito on Escherichia coli" *Biotechnology Progress* **20** (5) 1567-1571
- Zuo, Y. (2003) "Light-induced formation of hydroxyl radicals in fog waters determined by an authentic fog constituent, hydroxymethanesulfonate" *Chemosphere* **51** (3) 175-179

## Annexes

### **Annexe 1 : Structure chimique des acides carboxyliques et des aldéhydes évoqués dans ce manuscrit**

	Acide formique		Acide glycolique
	Acide acétique		Acide propionique
	Acide oxalique		Acide lactique
	Acide malonique		Acide glyoxylique
	Acide succinique		Acide malique
	Acide glutarique		Acide tartrique
	Acide adipique		Formaldéhyde
	Acide maléique		Acétaldéhyde
	Acide phtalique		Hydroxyacétaldéhyde
			Glyoxal
			Méthylglyoxal



**Annexe 2 : Réactions chimiques prises en compte dans le modèle M2C2 en phase aqueuse**

*Chimie des composés de type  $H_xO_y$  ( $n$  = ordre de la réaction)*

Reactions		$k_{298}(M^{-n+1}.s^{-1})$	Ea/R (°K)	Reference
$O_3 + hv + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2$	(A1)	Calculated		Graedel and Weschler, 1981
$H_2O_2 + hv \rightarrow 2 OH$	(A2)	Calculated		Graedel and Weschler, 1981
$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	(A3)	$3.6 \cdot 10^9$	930	Elliot, 1989
$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	(A4)	$2.8 \cdot 10^{10}$	0	Elliot and Buxton, 1992
$OH + O_2^- \rightarrow HO^- + O_2$	(A5)	$3.5 \cdot 10^{10}$	720	Elliot and Buxton, 1992
$OH + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2$	(A6)	$1.0 \cdot 10^8$		Sehested et al., 1984
$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	(A7)	$3.2 \cdot 10^7$	1700	Christensen et al., 1982
$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	(A8)	$8.3 \cdot 10^5$	2700	Bielski et al., 1985
$HO_2 + O_2^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$	(A9)	$9.6 \cdot 10^7$	910	Christensen and Sehested, 1988
$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2O_2$	(A10)	$<1.0 \cdot 10^4$		Sehested et al., 1984
$O_3 + O_2^- + H_2O \rightarrow OH + 2O_2 + OH^-$	(A11)	$1.5 \cdot 10^9$	2200	Sehested et al., 1983
$OH + HSO_3^- \rightarrow SO_3^- + H_2O$	(A12)	$2.7 \cdot 10^9$		Buxton et al., 1996b
$OH + SO_3^{2-} \rightarrow SO_3^- + OH^-$	(A13)	$4.6 \cdot 10^9$		Buxton et al., 1996b

- Annexes -

Chimie du chlore

Reactions		$k_{298}(\text{M}^{-n+1} \cdot \text{s}^{-1})$	Ea/R (°K)	Reference
$\text{Cl}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{OHCl}^-$	(A14)	$4.3 \cdot 10^9$		Jayson et al. 1973
$\text{OHCl}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OH}^-$	(A15)	$6.1 \cdot 10^9$		Jayson et al. 1973
$\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OHCl}^- + \text{H}^+$	(A16)	$1.7 \cdot 10^5$		Yu et al., 2004
$\text{OHCl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	(A17)	$3.3 \cdot 10^{10}$		Yu and Barker, 2003a
$\text{Cl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^-$	(A18)	$7.8 \cdot 10^9$		Yu and Barker, 2003a
$\text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^-$	(A19)	$5.7 \cdot 10^4$		Yu and Barker, 2003a
$\text{Cl}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OHCl}^- + \text{H}^+$	(A20)	$1 \cdot 10^2$		Yu et al., 2004
$\text{Cl}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{OHCl}^- + \text{Cl}^-$	(A21)	$2.0 \cdot 10^7$		Grigor'ev et al. 1987
$\text{OHCl}^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^- + \text{OH}^-$	(A22)	$1.0 \cdot 10^4$		Grigor'ev et al. 1987
$\text{Cl}_2^- + \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$	(A23)	$9.0 \cdot 10^8$	2000	Yu et al., 2004
$\text{Cl}_2^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	(A24)	$2.1 \cdot 10^9$		Yu et al., 2004
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HOCl}$	(A25)	22.3	7600	Wang and Margerum 1994
$\text{Cl}^- + \text{HOCl} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(A26)	$4.4 \cdot 10^4$	3500	Wang and Margerum 1994
$\text{HOCl} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2 + \text{Cl}^-$	(A27)	$7.5 \cdot 10^6$		Long and Bielski 1980
$\text{HOCl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{Cl}^-$	(A28)	$7.5 \cdot 10^6 = k_{27}$		Estimated
$\text{Cl}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2^- + \text{O}_2 + \text{H}^+$	(A29)	$1.0 \cdot 10^9$		Bjergbakke et al. 1981
$\text{Cl}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{Cl}_2^- + \text{O}_2$	(A30)	$1.0 \cdot 10^9 = k_{29}$		Estimated
$\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	(A31)	$3.1 \cdot 10^9$	1500	Graedel and Goldberg 1983
$\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	(A32)	$2.0 \cdot 10^9$		Yu and Barker, 2003a
$\text{Cl}^- + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$	(A33)	$3.4 \cdot 10^8$		Buxton et al., 1999b
$\text{NO}_3^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$	(A34)	$1.0 \cdot 10^8$		Buxton et al., 1999b
$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$	(A35)	$2.47 \cdot 10^8$		Buxton et al. 1999a
$\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	(A36)	$2.1 \cdot 10^8$		Buxton et al. 1999a
$\text{Cl}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{OHCl}^- + \text{Cl}^-$	(A37)	$1.0 \cdot 10^9$		Wagner et al., 1986
$\text{Cl}_2^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	(A38)	$1.3 \cdot 10^{10}$		Jacobi 1996
$\text{Cl}_2^- + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{Cl}^-$	(A39)	$6.0 \cdot 10^9$		Jacobi 1996
$\text{Cl}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	(A40)	$5 \cdot 10^4$		Jacobi et al., 1999
$\text{Cl}_2^- + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OHCl}^- + \text{Cl}^- + \text{OH}^- + \text{O}_2$	(A41)	$9.0 \cdot 10^7$		Bielski et al., 1993
$\text{Cl}_2^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_3^- + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	(A42)	$1.7 \cdot 10^8$	400	Jacobi et al. 1996
$\text{Cl}_2^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^- + 2\text{Cl}^-$	(A43)	$6.2 \cdot 10^7$		Jacobi et al. 1996

- Annexes -

*Chimie des carbonates*

Reactions		$k_{298}(\text{M}^{-n+1} \cdot \text{s}^{-1})$	Ea/R (°K)	Reference
$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^-$	(A44)	$1.7 \cdot 10^7$	1900	Exner, 1990
$\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^-$	(A45)	$4.2 \cdot 10^8$	2840	Buxton et al., 1988
$\text{HCO}_3^- + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{CO}_3^-$	(A46)	$1.5 \cdot 10^6$		Schmidt, 1972
$\text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{CO}_3^- + \text{H}^+$	(A47)	$4.1 \cdot 10^7$		estimated from Herrmann et al., 2000
$\text{CO}_3^{2-} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{CO}_3^-$	(A48)	$4.1 \cdot 10^7$		estimated from Herrmann et al., 2000
$\text{HCO}_3^- + \text{Cl}_2^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{CO}_3^- + \text{H}^+$	(A49)	$2.7 \cdot 10^6$		estimated from Herrmann et al., 2000
$\text{CO}_3^{2-} + \text{Cl}_2^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{CO}_3^-$	(A50)	$2.7 \cdot 10^6$		estimated from Herrmann et al., 2000
$\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^-$	(A51)	$2.8 \cdot 10^6$	2100	Huie and Clifton, 1990
$\text{CO}_3^{2-} + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_3^-$	(A52)	$4.1 \cdot 10^6$	3200	Padmaja et al., 1993
$\text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{CO}_3^-$	(A53)	$2.4 \cdot 10^9$		Buxton et al., 2000
$\text{CO}_3^{2-} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{CO}_3^-$	(A54)	$5.0 \cdot 10^8$		Mertens and von Sonntag, 1995
$\text{CO}_3^- + \text{CO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_2^- + 2\text{CO}_2$	(A55)	$2.2 \cdot 10^6$		Huie and Clifton, 1990
$\text{CO}_3^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{O}_2$	(A56)	$5.6 \cdot 10^7$		Behar et al., 1970
$\text{CO}_3^- + \text{O}_2^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{O}_2$	(A57)	$6.5 \cdot 10^8$		Eriksen et al., 1985
$\text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HCO}_3^-$	(A58)	$4.3 \cdot 10^5$		Draganic et al., 1991
$\text{CO}_3^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{SO}_3^-$	(A59)	$1.0 \cdot 10^7$		estimated from Herrmann et al., 2000
$\text{CO}_3^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{SO}_3^-$	(A60)	$2.9 \cdot 10^7$	470	Huie et al., 1991
$\text{CO}_3^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{O}_2$	(A61)	$1.0 \cdot 10^5$		Sehested et al., 1983
$\text{CO}_3^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}_3^-$	(A62)	$1.0 \cdot 10^9$		Lilie et al., 1978

- Annexes -

*Chimie des ions nitrates*

Reactions		$k_{298}(\text{M}^{-n+1} \cdot \text{s}^{-1})$	Ea/R (°K)	Reference
$\text{HNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	(A63)	calculated		Graedel and Weschler, 1981
$\text{NO}_2^- + h\nu + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{OH} + \text{OH}^-$	(A64)	calculated		Graedel and Weschler, 1981 and Zellner et al., 1990
$\text{HNO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(A65)	$1.0 \cdot 10^{10}$		Barker et al., 1970
$\text{NO}_2^- + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}^-$	(A66)	$9.1 \cdot 10^9$		Barker et al., 1970
$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	(A67)	$6.3 \cdot 10^3$	6700	Lee and Lind, 1986
$\text{NO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	(A68)	$5.0 \cdot 10^5$	6900	Damschen and Martin, 1983
$\text{HNO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	(A69)	$8.0 \cdot 10^6$		Katsumura et al., 1998
$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3^-$	(A70)	$1.4 \cdot 10^9$		Herrmann and Zellner, 1998
$\text{NO}_2^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + 2\text{Cl}^-$	(A71)	$6.0 \cdot 10^7$		Jacobi, 1996
$\text{NO}_2^- + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$	(A72)	$6.6 \cdot 10^5$	850	Huie et al., 1991
$\text{NO}_2^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$	(A73)	$7.2 \cdot 10^8$		Reese, 1997
$\text{NO}_2^- + \text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}^-$	(A74)	$5.0 \cdot 10^9$		Buxton et al., 2000
$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	(A75)	$1.2 \cdot 10^{10}$		Wagner et al., 1980
$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO}_4$	(A76)	$1.8 \cdot 10^9$		Logager and Sehested, 1993
$\text{NO}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_4^-$	(A77)	$4.5 \cdot 10^9$		Logager and Sehested, 1993
$\text{HNO}_4 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	(A78)	$2.6 \cdot 10^{-2}$		Goldstein et al., 1998
$\text{HNO}_4 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{O}_2$	(A79)	$7.0 \cdot 10^{-4}$		Logager and Sehested, 1993
$\text{NO}_4^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	(A80)	1.1		Goldstein et al., 1998
$\text{NO}_4^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2^-$	(A81)	1.3		Goldstein et al., 1998
$\text{HNO}_4 + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	(A82)	$3.3 \cdot 10^5$		Amels et al., 1996
$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	(A83)	$8.4 \cdot 10^7$	-2900	Park and Lee, 1988
$\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	(A84)	$3.0 \cdot 10^8$		Hoffmann and Calvert, 1985
$\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	(A85)	$2.0 \cdot 10^{10}$	1500	Strehlow and Wagner, 1982
$\text{NO}_3^- + h\nu + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH} + \text{OH}^-$	(A86)	calculated		Graedel and Weschler, 1981 and Zellner et al., 1990
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$	(A87)	$1.0 \cdot 10^{15}$		Estimated
$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	(A88)	calculated		Graedel and Weschler, 1981
$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	(A89)	$3.0 \cdot 10^9$		Sehested et al., 1994
$\text{NO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{OH}$	(A90)	$9.4 \cdot 10^7$	2700	Exner et al., 1992
$\text{NO}_3 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	(A91)	$3.0 \cdot 10^9 = k_{90}$		Estimated
$\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2$	(A92)	$4.9 \cdot 10^6$	2000	Herrmann et al., 1994
$\text{NO}_3 + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{SO}_4^-$	(A93)	$2.6 \cdot 10^5$		Raabe, 1996
$\text{NO}_3 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^-$	(A94)	$1.0 \cdot 10^5$		Logager et al., 1993
$\text{NO}_3 + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_3^- + \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	(A95)	$1.3 \cdot 10^9$	2200	Exner et al., 1992
$\text{NO}_3 + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{SO}_3^-$	(A96)	$3.0 \cdot 10^8$		Exner et al., 1992

- Annexes -

*Chimie des composés organiques en C<sub>1</sub>*

Reactions		$k_{298}(\text{M}^{-n+1} \cdot \text{s}^{-1})$	Ea/R (°K)	Reference
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	(A97)	$4.2 \cdot 10^5 = k_8/2$	3000	estimated from Jacob, 1986
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	(A98)	$4.8 \cdot 10^7 = k_9/2$	1600	estimated from Jacob, 1986
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	(A99)	$1.1 \cdot 10^8$	2200	Herrmann et al, 1999b
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{SO}_3^-$	(A100)	$5.0 \cdot 10^5$		Herrmann et al, 1999b
$\text{OHCH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 + \text{HO}_2$	(A101)	6	7000	estimated from Monod and Carlier, 1999
$\text{OHCH}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 + \text{HO}_2 + \text{OH}^-$	(A102)	$2.1 \cdot 10^{10}$	7200	Neta et al., 1990
$\text{OHCH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OHCH}_2\text{OOH} + \text{O}_2$	(A103)	$4.2 \cdot 10^5 = k_{97}$	3000	Estimated
$\text{OHCH}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OHCH}_2\text{OOH} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	(A104)	$4.8 \cdot 10^7 = k_{98}$	1600	Estimated
$\text{OHCH}_2\text{O}_2 + \text{OHCH}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	(A105)	$7.4 \cdot 10^8$	1400	Huie and Clifton, 1993
$\text{OHCH}_2\text{OOH} + h\nu + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{OH} + \text{HO}_2$	(A106)	estimated= $J_{\text{H}_2\text{O}_2}$		Graedel and Weschler, 1981
$\text{OHCH}_2\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{OHCH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(A107)	$1.9 \cdot 10^7 = k_{115}$	1700	Estimated
$\text{OHCH}_2\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	(A108)	$8.1 \cdot 10^6 = k_{116}$	1700	Estimated
$\text{OHCH}_2\text{OOH} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{OHCH}_2\text{O}_2$	(A109)	$4.9 \cdot 10^6 = k_{92}$	2000	Estimated
$\text{OHCH}_2\text{OOH} + \text{CO}_3^- \rightarrow \text{OHCH}_2\text{O}_2 + \text{HCO}_3^-$	(A110)	$4.3 \cdot 10^5 = k_{58}$		Estimated
$\text{OHCH}_2\text{OOH} + \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{OHCH}_2\text{O}_2 + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	(A111)	$5.0 \cdot 10^4 = k_{40}$		Estimated
$\text{OHCH}_2\text{OOH} + \text{Cl} \rightarrow \text{OHCH}_2\text{O}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	(A112)	$2.0 \cdot 10^9 = k_{32}$		Estimated
$\text{OHCH}_2\text{OOH} + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{OHCH}_2\text{O}_2$	(A113)	$2.8 \cdot 10^7 = k_{174}$		Estimated
$\text{CH}_3\text{OOH} + h\nu + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH} + \text{HO}_2$	(A114)	estimated= $J_{\text{H}_2\text{O}_2}$		Graedel and Weschler, 1981
$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(A115)	$1.9 \cdot 10^7 (*)$	1700	estimated from Jacob, 1986
$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	(A116)	$8.1 \cdot 10^6 (*)$	1700	estimated from Jacob, 1986
$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{O}_2$	(A117)	$4.9 \cdot 10^6 = k_{92}$	2000	Estimated
$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{CO}_3^- \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HCO}_3^-$	(A118)	$4.3 \cdot 10^5 = k_{58}$		Estimated
$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	(A119)	$5.0 \cdot 10^4 = k_{40}$		Estimated
$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	(A120)	$2.0 \cdot 10^9 = k_{32}$		Estimated
$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{O}_2$	(A121)	$2.8 \cdot 10^7 = k_{174}$		Estimated
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OHCH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(A122)	$1.0 \cdot 10^9$	600	Elliot and McCracken, 1989
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{NO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{OHCH}_2\text{O}_2$	(A123)	$5.4 \cdot 10^5$	4300	Herrmann and Zellner, 1998
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OHCH}_2\text{O}_2$	(A124)	$5.7 \cdot 10^3$	3100	Clifton et al., 1993
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{OHCH}_2\text{O}_2$	(A125)	$5.0 \cdot 10^4$	5500	Jacobi et al., 1999
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{OHCH}_2\text{O}_2$	(A126)	$1.0 \cdot 10^9$	1450	Buxton et al., 2000
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{OHCH}_2\text{O}_2$	(A127)	$9.0 \cdot 10^6$	2200	Clifton and Huie, 1989
$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(A128)	$7.8 \cdot 10^8$	1000	Chin and Wine, 1994

- Annexes -

Reactions		$k_{298}(\text{M}^{-n+1} \cdot \text{s}^{-1})$	Ea/R (°K)	Reference
$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 + \text{NO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{HCOOH}$	(A129)	$1.0 \cdot 10^6$	4500	Exner et al., 1993
$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HO}_2 + \text{HCOOH}$	(A130)	$1.3 \cdot 10^4$		Zellner et al, 1996
$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{HCOOH} + \text{HO}_2$	(A131)	$3.1 \cdot 10^4$	4400	Jacobi et al., 1999
$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 + \text{Cl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{HCOOH} + \text{HO}_2$	(A132)	$1.4 \cdot 10^9$		Buxton et al., 2000
$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 + \text{SO}_4^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HCOOH} + \text{HO}_2 + \text{H}^+$	(A133)	$1.4 \cdot 10^7$	1300	Buxton et al., 1990
$\text{HCOOH} + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(A134)	$1.0 \cdot 10^8$	1000	Chin and Wine, 1994
$\text{HCOO}^- + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2 + \text{OH}^-$	(A135)	$3.4 \cdot 10^9$	1200	Chin and Wine, 1994
$\text{HCOOH} + \text{NO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{CO}_2 + \text{HO}_2$	(A136)	$3.8 \cdot 10^5$	3400	Exner et al., 1994
$\text{HCOO}^- + \text{NO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{CO}_2 + \text{HO}_2$	(A137)	$5.1 \cdot 10^7$	2200	Exner et al., 1994
$\text{HCOO}^- + \text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{HO}_2 + \text{OH}^-$	(A138)	$1.4 \cdot 10^5$	3300	Zellner al., 1996
$\text{HCOOH} + \text{Cl}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Cl}^- + \text{HO}_2 + \text{H}^+$	(A139)	$5.5 \cdot 10^3$	4500	Jacobi et al., 1999
$\text{HCOO}^- + \text{Cl}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Cl}^- + \text{HO}_2$	(A140)	$1.3 \cdot 10^6$		Jacobi et al., 1996
$\text{HCOOH} + \text{Cl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cl}^- + \text{HO}_2 + \text{H}^+$	(A141)	$1.3 \cdot 10^8$	1100	Buxton et al., 2000
$\text{HCOO}^- + \text{Cl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cl}^- + \text{HO}_2$	(A142)	$4.2 \cdot 10^9$	1900	Buxton et al., 2000
$\text{HCOOH} + \text{SO}_4^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{CO}_2 + \text{HO}_2$	(A143)	$2.5 \cdot 10^6$		Reese, 1997
$\text{HCOO}^- + \text{SO}_4^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_2 + \text{HO}_2$	(A144)	$2.1 \cdot 10^7$		Reese, 1997
$\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O}$		$1.9 \cdot 10^8$	2800	Ervens et al., 2003
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^-$		$1.8 \cdot 10^8$	4300	Ervens et al., 2003
$\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^-$		$6.8 \cdot 10^7$		Raabe, 1996
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{C}_2\text{O}_4^-$		$2.2 \cdot 10^8$		Raabe, 1996
$\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^- + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$		$1.3 \cdot 10^6$		Estimated as in Ervens et al., 2003
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^- + 2\text{Cl}^-$		$4.0 \cdot 10^6$		Estimated as in Ervens et al., 2003
$\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^-$		$3.4 \cdot 10^5$		Buxton et al., 1999b
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^-$		$1.0 \cdot 10^6$		Buxton et al., 1999b
$\text{C}_2\text{O}_4^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2^-$		$2.0 \cdot 10^9$		Estimated as in Ervens et al., 2003

\* estimated from A6 and the branching ratio of the gas phase reaction  $\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH}$

- Annexes -

*Chimie du soufre*

Reactions		$k_{298}(\text{M}^{-n+1} \cdot \text{s}^{-1})$	Ea/R (°K)	Reference
$\text{HSO}_3^- + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{SO}_3^-$	(A145)	$7.9 \cdot 10^2$	2990	Olson and Hoffmann, 1989
$\text{SO}_3^{2-} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{SO}_3^- + \text{OH}^-$	(A146)	$2.5 \cdot 10^7$	2450	Olson and Hoffmann, 1989
$\text{HOCH}_2\text{SO}_3^- \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{CH}_2\text{O}$	(A147)	$7.7 \cdot 10^{-3}$	9200	Möller and Mauersberger, 1995
$\text{HOCH}_2\text{SO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{CH}_2(\text{OH})_2$	(A148)	$3.7 \cdot 10^3$		Deister et al., 1986
$\text{HOCH}_2\text{SO}_3^- + \text{OH}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HCOOH} + \text{HSO}_3^-$	(A149)	$3.0 \cdot 10^8$		Buxton, 1994
$\text{HOCH}_2\text{SO}_3^- + \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \text{OHCH}_2\text{O}_2$	(A150)	$4.2 \cdot 10^6$		Herrmann et al., 1996a
$\text{HOCH}_2\text{SO}_3^- + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{OHCH}_2\text{O}_2$	(A151)	$5.0 \cdot 10^5$		Jacobi et al., 1996
$\text{HOCH}_2\text{SO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{OHCH}_2\text{O}_2$	(A152)	$2.8 \cdot 10^6$		Buxton, 1994
$\text{SO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_5^-$	(A153)	$1.1 \cdot 10^9$		Das, 2001
$\text{SO}_3^- + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	(A154)	$1.6 \cdot 10^7$	1200	Buxton et al., 1996b
$\text{SO}_5^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HSO}_5^- + \text{SO}_3^-$	(A155)	$8.6 \cdot 10^3$		Buxton et al., 1996b
$\text{SO}_5^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	(A156)	$3.6 \cdot 10^2$		Buxton et al., 1996b
$\text{SO}_5^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_5^- + \text{SO}_3^- + \text{OH}^-$	(A157)	$2.1 \cdot 10^5$		Buxton et al., 1996b
$\text{SO}_5^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$	(A158)	$5.5 \cdot 10^5$		Buxton et al., 1996b
$\text{SO}_5^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HSO}_5^- + \text{O}_2$	(A159)	$1.7 \cdot 10^9$		Buxton et al., 1996c
$\text{SO}_5^- + \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_5^- + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	(A160)	$2.34 \cdot 10^8$		Buxton et al., 1996b
$\text{SO}_5^- + \text{SO}_5^- \rightarrow 2\text{SO}_4^- + \text{O}_2$	(A161)	$2.1 \cdot 10^8$	2600	Das, 2001 ; Herrmann et al., 1995
$\text{SO}_5^- + \text{SO}_5^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{O}_2$	(A162)	$2.2 \cdot 10^8$	2600	Das, 2001 ; Herrmann et al., 1995
$\text{HSO}_5^- + \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$	(A163)	$7.1 \cdot 10^6$		Betterton and Hoffmann, 1988b
$\text{HSO}_5^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	(A164)	$7.1 \cdot 10^6 = k_{163}$		Estimated
$\text{HSO}_5^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_5^- + \text{H}_2\text{O}$	(A165)	$5.0 \cdot 10^6$	1900	Das, 2001
$\text{HSO}_5^- + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{SO}_5^- + \text{HSO}_4^-$	(A166)	$1.0 \cdot 10^6$		Das, 2001
$\text{SO}_4^- + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	(A167)	$7.0 \cdot 10^8$		Das, 2001
$\text{SO}_4^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{SO}_3^-$	(A168)	$6.8 \cdot 10^8$		Buxton et al., 1996b
$\text{SO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_3^-$	(A169)	$3.1 \cdot 10^8$	1200	Buxton et al., 1996b
$\text{SO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HSO}_5^-$	(A170)	$9.0 \cdot 10^9$		Buxton et al., 1996b
$\text{SO}_4^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	(A171)	$3.5 \cdot 10^9$		Jiang et al., 1992
$\text{SO}_4^- + \text{O}_2^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{O}_2$	(A172)	$4.0 \cdot 10^9$		Buxton et al., 1996b
$\text{SO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	(A173)	$2.0 \cdot 10^7$		Das, 2001
$\text{SO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HO}_2 + \text{H}^+$	(A174)	$2.8 \cdot 10^7$		Reese, 1997
$\text{SO}_4^- + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$	(A175)	$5.0 \cdot 10^4$		Exner et al., 1992
$\text{SO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{OH}^-$	(A176)	$4.6 \cdot 10^2$	1100	Herrmann et al., 1995
$\text{HSO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^-$	(A177)	$6.9 \cdot 10^5$		Yu et al., 2004
$\text{HSO}_3^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{O}_2$	(A178)	$3.7 \cdot 10^5$	5500	Hoffman, 1986

- Annexes -

Reactions		$k_{298}(\text{M}^{-n+1} \cdot \text{s}^{-1})$	Ea/R (°K)	Reference
$\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{O}_2$	(A179)	$1.5 \cdot 10^9$	5300	Hoffman, 1986
$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	(A180)	$9.1 \cdot 10^7$	3600	MaaB et al., 1999
$\text{HSO}_3^- + \text{CH}_3\text{OOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$	(A181)	$1.8 \cdot 10^7$	3800	Lind et al., 1987



- Annexes -

Chimie du fer

Reactions		$k_{298}(\text{M}^{-n+1} \cdot \text{s}^{-1})$	Ea/R (°K)	Reference
$\text{Fe}^{3+} + \text{hv} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH} + \text{H}^+$	(A182)	calculated		Benkelberg and Warneck, 1995
$[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{hv} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}$	(A183)	calculated		Benkelberg and Warneck, 1995
$[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+ + \text{hv} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH} + \text{OH}^-$	(A184)	calculated		Benkelberg, 1991; Weschler et al., 1986
$[\text{Fe}(\text{SO}_4)]^+ + \text{hv} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^-$	(A185)	calculated		Benkelberg and Warneck, 1995
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH} + \text{OH}^-$	(A186)	52.4	5050	Kremer, 2003 Christensen et al., 1993
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeO}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2 + \text{OH}^-$	(A187)	$9.5 \cdot 10^3$	2800	Jacobsen et al., 1997a
$\text{O}_2^- + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$	(A188)	$1.0 \cdot 10^7$		Rush and Bielski, 1985
$\text{O}_2^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	(A189)	$1.5 \cdot 10^8$		Estimated from Rush and Bielski, 1985
$\text{O}_2^- + [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	(A190)	$1.5 \cdot 10^8$		Rush and Bielski, 1985
$\text{O}_2^- + [\text{Fe}(\text{OH})_2]^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	(A191)	$1.5 \cdot 10^8$		Estimated from Rush and Bielski, 1985
$\text{HO}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	(A192)	$1.2 \cdot 10^6$	5050	Jayson et al., 1973b
$\text{HO}_2 + \text{FeO}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	(A193)	$2.0 \cdot 10^6$		Jacobsen et al., 1997a
$\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$	(A194)	$4.6 \cdot 10^8$	1100	Christensen and Sehested, 1981
$\text{OH} + \text{FeO}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	(A195)	$1.0 \cdot 10^7$		Logager et al., 1992
$\text{O}_3 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeO}^{2+} + \text{O}_2$	(A196)	$8.2 \cdot 10^5$		Logager et al., 1992
$\text{FeO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH} + \text{OH}^-$	(A197)	$1.3 \cdot 10^{-2}$	4100	Jacobsen et al., 1997a
$\text{FeO}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{OH}^-$	(A198)	$7.2 \cdot 10^4$	840	Jacobsen et al., 1997a
$\text{FeO}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}^{4+}$	(A199)	$1.8 \cdot 10^4$	5050	Jacobsen et al., 1997a
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}^{4+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{OH}^-$	(A200)	0.49	8800	Jacobsen et al., 1997a
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}^{4+} + \text{H}^+ + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	(A201)	2	5650	Jacobsen et al., 1997a
$\text{Cl}_2^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cl}^-$	(A202)	$1.0 \cdot 10^7$	3060	Thornton and Laurence, 1973
$\text{Cl}_2^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow [\text{FeCl}]^{2+} + \text{Cl}^-$	(A203)	$4.0 \cdot 10^6$	3700	Thornton and Laurence, 1973
$\text{Cl}^- + \text{Fe}(\text{O})^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{ClOH}^-$	(A204)	100		Jacobsen et al., 1998b
$\text{NO}_3 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO}_3^-$	(A205)	$8.0 \cdot 10^6$		Pikaev et al., 1974
$\text{NO}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO}_2^-$	(A206)	$3.1 \cdot 10^4$		Epstein et al., 1982
$\text{HNO}_2 + \text{FeO}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO}_2 + \text{OH}^-$	(A207)	$1.1 \cdot 10^4$	4150	Jacobsen et al., 1998b
$\text{NO}_2^- + \text{FeO}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO}_2 + \text{OH}^-$	(A208)	$1.0 \cdot 10^5$		Jacobsen et al., 1998b
$\text{HSO}_3^- + [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	(A209)	30		Ziajka et al., 1994
$\text{SO}_5^- + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{HSO}_5^-$	(A210)	$2.65 \cdot 10^7$		Williams, 1996
$\text{HSO}_5^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{SO}_4^-$	(A211)	$3.0 \cdot 10^4$		Gilbert et al., 1990
$\text{SO}_4^- + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	(A212)	$4.1 \cdot 10^9$	-2165	Buxton et al., 1997
$\text{O}_2^- + [\text{Fe}(\text{SO}_4)]^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{O}_2$	(A213)	$1.5 \cdot 10^8$		Rush and Bielski, 1985
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^-$	(A214)	17		Buxton et al., 1997

- Annexes -

Reactions		$k_{298}(\text{M}^{-n+1} \cdot \text{s}^{-1})$	Ea/R (°K)	Reference
$\text{HSO}_3^- + \text{FeO}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_3^- + \text{OH}^-$	(A215)	$2.5 \cdot 10^5$		Jacobsen et al., 1998b
$\text{HCOOH} + \text{FeO}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{CO}_2 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(A216)	160	2680	Jacobsen et al., 1998b
$\text{HCOO}^- + \text{FeO}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{CO}_2 + \text{HO}_2 + \text{OH}^-$	(A217)	$3.0 \cdot 10^5$		Jacobsen et al., 1998b
$\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{FeO}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HCOOH} + \text{HO}_2 + \text{OH}^-$	(A218)	400	5350	Jacobsen et al., 1998b
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{FeO}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}_2\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{OH}^-$	(A219)	$2.5 \cdot 10^3$		Jacobsen et al., 1998b
$\text{CO}_3^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{CO}_3^{2-}$	(A220)	$2.0 \cdot 10^7$		estimated from Herrmann; 2000
$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OHCH}_2\text{O}_2$	(A221)	52.4	5050	Chevallier et al., 2003
$\text{OHCH}_2\text{OOH} + \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{HO}_2 + \text{HCOOH}$	(A222)	52.4	5050	Chevallier et al., 2003
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{Fe}^{2+}$	(A223)	$8.6 \cdot 10^5$		Khaikin et al., 1996
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$	(A224)	$1.3 \cdot 10^3$		Khaikin et al., 1996
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH}^-$	(A225)	100		Khaikin et al., 1996
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{CH}_3\text{OOH}$	(A226)	$3.0 \cdot 10^4$		Khaikin et al., 1996
$\text{OHCH}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{OHCH}_2\text{O}_2\text{Fe}^{2+}$	(A227)	$5.9 \cdot 10^5$		Khaikin et al., 1996
$\text{OHCH}_2\text{O}_2\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{OHCH}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$	(A228)	$1.3 \cdot 10^3$		Khaikin et al., 1996
$\text{OHCH}_2\text{O}_2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OHCH}_2\text{OOH} + \text{OH}^-$	(A229)	100		Khaikin et al., 1996
$\text{OHCH}_2\text{O}_2\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OHCH}_2\text{OOH}$	(A230)	$3.0 \cdot 10^4$		Khaikin et al., 1996
$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{SO}_4)]^+$	(A231)	$3.2 \cdot 10^3$		Jayson et al., 1973a
$[\text{Fe}(\text{SO}_4)]^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	(A232)	27		Jayson et al., 1973a
$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{FeCl}]^{2+}$	(A233)	4.8		Xu et al., 1985
$[\text{FeCl}]^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^-$	(A234)	$9.2 \cdot 10^{-1}$		Estimated
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^- + \text{h}\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^-$	(A235)	calculated		Faust and Zepp, 1993
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + \text{h}\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^-$	(A236)	calculated		Faust and Zepp, 1993
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$	(A237)	$7.5 \cdot 10^6$		Estimated using stability constant : Martell and Smith, 1977
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+ \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{Fe}^{3+}$	(A238)	$3.0 \cdot 10^{-3}$		Estimated
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+ \rightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$	(A239)	$1.89 \cdot 10^4$		Martell and Smith, 1977
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$	(A240)	$3.0 \cdot 10^{-3}$		Moorhead and Sutin, 1966
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	(A241)	$4.8 \cdot 10^1$		Estimated using stability constant : Martell and Smith, 1977
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$	(A242)	$3.0 \cdot 10^{-3}$		Estimated



Contents lists available at ScienceDirect

Analytica Chimica Acta

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/aca](http://www.elsevier.com/locate/aca)

# Sensitive determination of glyoxal, methylglyoxal and hydroxyacetaldehyde in environmental water samples by using dansylacetamidooxamine derivatization and liquid chromatography/fluorescence

Stéphan Houdier<sup>a,\*</sup>, Manuel Barret<sup>a</sup>, Florent Dominé<sup>a</sup>, Tiffany Charbouillot<sup>b</sup>,  
Laurent Deguillaume<sup>c</sup>, Didier Voisin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, UMR 5183, Université Joseph Fourier–Grenoble 1/CNRS, Grenoble, F-38041, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, UMR 6505, Université Blaise Pascal/CNRS, Clermont-Ferrand, F-63000, France

<sup>c</sup> Laboratoire de Météorologie Physique, UMR 6016, Université Blaise Pascal/CNRS, Clermont-Ferrand, F-63000, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 2 March 2011

Received in revised form 28 July 2011

Accepted 1 August 2011

Available online 9 August 2011

### Keywords:

HPLC

Fluorescence

Dicarbonyl compounds

Hydroxyaldehydes

Water samples

Environment

## ABSTRACT

In this study we improved the dansylacetamidooxamine (DNSAOA)–LC–fluorescence method for the determination of aqueous-phase glyoxal (GL), methylglyoxal (MG) and hydroxyacetaldehyde (HA). As derivatization of dicarbonyls can potentially lead to complex mixtures, a thorough study of the reaction patterns of GL and MG with DNSAOA was carried out. Derivatization of GL and MG was shown to follow the kinetics of successive reactions, yielding predominantly doubly derivatized compounds. We verified that the bis-DNSAOA structure of these adducts exerted only minor influence on their fluorescence properties. Contrary to observations made with formaldehyde, derivatization of GL, MG and, to a lesser extent of HA, was shown to be faster in acidic (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) medium with a maximum of efficiency for acid concentrations of ca. 2.5 mM. Concomitant separation of GL, MG, HA and of single carbonyls was achieved within 20 min by using C<sub>18</sub> chromatography and a gradient of CH<sub>3</sub>CN in water. Detection limits of 0.27, 0.17 and 0.12 nM were determined for GL, MG and HA, respectively. Consequently, low sample volumes are sufficient and, unlike numerous published methods, neither preconcentration nor large injection volumes are necessary to monitor trace-level samples. The method shows relative measurement uncertainties better than ±15% at the 95% level of confidence and good dynamic ranges ( $R^2 > 0.99$ ) from 0.01 to 1.5 μM for all carbonyls. GL, MG and HA were identified for the first time in polar snow samples, but also in saline frost flowers for which unexpected levels of 0.1–0.6 μM were measured. Concentrations in the 0.02–2.3 μM range were also measured in cloud water. In most samples, a predominance of HA over GL and MG was observed.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In addition to formaldehyde (HCHO, FA), the main aldehyde present in the atmosphere, α-dicarbonyls (αDCs) glyoxal (CHOCHO, GL) and methylglyoxal (CH<sub>3</sub>COCHO, MG), but also hydroxyacetaldehyde (CHOCH<sub>2</sub>OH, HA) have attracted particular attention over the past few years because of their potential role in secondary organic aerosol (SOA) formation [1–4] (see Table 1 for a list of the acronyms used throughout the paper). These compounds, grouped under the term “α-oxygenated carbonyls” (αOCs), mostly originate from the oxidation of biogenic hydrocarbons such as isoprene [1,3,5]. Oxidation of toluene [1] or acetylene [3], which are typical anthropogenic hydrocarbons, is also thought to yield GL and MG. GL, MG and HA exhibit high Henry's law coefficients [6,7] and

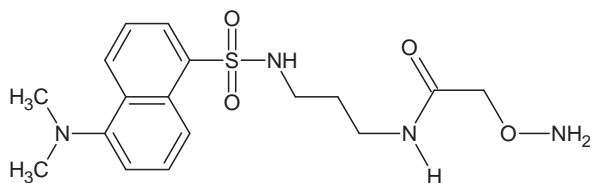
can be largely scavenged from the atmosphere by cloud, fog, dew water, rain or snow. In stagnant cloud droplets they can be further oxidized to form low volatility dicarboxylic acids or be involved in the formation of oligomers [2,4,8] which upon droplet evaporation, may condense contributing to SOA. Like many other substances, carbonyls can also be incorporated in snow [9]. As already shown for FA [10,11], acetaldehyde (CH<sub>3</sub>CHO, AA) [12–14] or acetone (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, AC) [13,15], the behavior of carbonyls in snow is rather complex, involving physical exchanges with the atmosphere or photochemical production within the snowpack from organic precursors. Carbonyls can also absorb photons and generate radicals which can in turn react with other substances, including organic compounds [16]. These processes may strongly impact the composition of the overlying air, particularly in polar regions where the mixing layer is thin [9,16]. The contribution of αOCs to these processes remains unknown and constitutes our main motivation to develop a method capable of measuring these species in the presumably low-concentrated polar snow or ice samples. In cloud

\* Corresponding author. Tel.: +33 476824211; fax: +33 476824201.

E-mail address: [houdier@lge.observatoire-jff-grenoble.fr](mailto:houdier@lge.observatoire-jff-grenoble.fr) (S. Houdier).

**Table 1**  
List of acronyms.

Acronym	Meaning	Acronym	Meaning
AA	Acetaldehyde	HA	Hydroxyacetaldehyde
AC	Acetone	LC	Liquid chromatography
$\alpha$ DCs	Alpha-dicarbonyl compounds	LOD	Limit of detection
$\alpha$ OCs	Alpha-oxygenated carbonyl compounds	LOQ	Limit of quantification
DNPH	Dinitrophenylhydrazine	MDQ	Minimum detectable quantity
DNS	Dansyl	MG	Methylglyoxal
DNSAOA	Dansylacetamidooxamine	OASIS	Ocean Atmosphere Sea-Ice Snowpack
FA	Formaldehyde	PFO	Pseudo-first-order
FF	Frost flowers	SAE	Sum of absolute errors
GL	Glyoxal	SOA	Secondary organic aerosols

**Scheme 1.** Chemical structure of DNSAOA (**1**).

water or rain, higher concentration levels are expected and our method would in theory also be suitable for the assay of  $\alpha$ OCs in these matrices.

Carbonyl compounds are generally determined by indirect methods involving a preliminary derivatization step. Various derivatizing reagents have been reported for the measurement of carbonyls in the environment [17]. Among them, 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) has undoubtedly been the most extensively used. The DNPH method was used notably for the determination of both single carbonyls and  $\alpha$ DCs in the different types of environmental water samples we focus on [18–26]. Aromatic *o*-diamino compounds react selectively with  $\alpha$ DCs, yielding highly fluorescent quinoxalines [27–30]. 2,3-diaminonaphthalene (DAN) belongs to this class of compounds and was used to determine GL and MG in tap water [29]. The selective measurement of both GL and MG in rain and snow was also achieved through their transformation into the corresponding dibutyl acetals by reaction with  $\text{BF}_3/n$ -butanol [31–33]. It is noteworthy that measurements of HA in hydrometeors have rarely been reported. Matsunaga and Kawamura [34] and Matsunaga et al. [35] used *o*-benzylhydroxylamine (BHA) to determine GL, MG and HA in snow and rain samples. To the best of our knowledge, only these studies carried out by Matsumoto et al. [24] and Igawa et al. [36] have reported on the concomitant measurement of single aldehydes, GL, MG and HA in rain, fog and dew water.

Houdier et al. [37,38] have proposed the use of 2-aminoxy-N-[3-(5-dimethylamino-naphthalene-1-sulfonylamino)-propyl]-acetamide (dansylacetamidooxamine, DNSAOA, **1**) (Scheme 1) as a sensitive probe for the detection of carbonyls in natural water samples. Reaction between **1** and carbonyls yields oxime ethers that are separated by reversed-phase LC, and detected by fluorescence spectroscopy. The method has been applied to the trace determination of C1–C4 linear aldehydes in cloud-water, ice, alpine snow [38], and more intensively in polar snow samples [10,13,14,38,39]. Low  $\alpha$ OCs levels in polar samples, combined with the poor reactivity of GL and MG with the experimental conditions used, and the intricate LC separation of the HA derivative, explain why Houdier et al. did not measure  $\alpha$ OCs.

This study shows that slight modifications of the original DNSAOA method render the determination of aqueous-phase GL, MG and HA concentrations possible. Given that GL and MG are dicarbonyls, theoretically either mono- (**2a** and **3a**) or bis-DNSAOA (**2b** and **3b**) oximes can be obtained (Scheme 2), potentially leading

to complex reaction mixtures. The first part of this work was thus dedicated to a thorough study of the characteristic features of the reactions of GL and MG with **1**. Though straightforward, the isocratic elution mode used in this preliminary study was unable to achieve the separation of the HA adduct. Subsequently, gradient elution mode was used to study the reaction behavior of HA with **1** (leading to **5**, Scheme 2), and to assess the analytical performances of the method. Because we are particularly interested in polar snow analysis, we strove to improve sensitivity. Finally, the method was applied to the analysis of the carbonyl content of different environmental matrices: cloud water, rain, alpine or polar snow, along with saline samples such as brine and frost flowers. This latter matrix consists in ice crystals that form on the surface of young sea-ice [40].

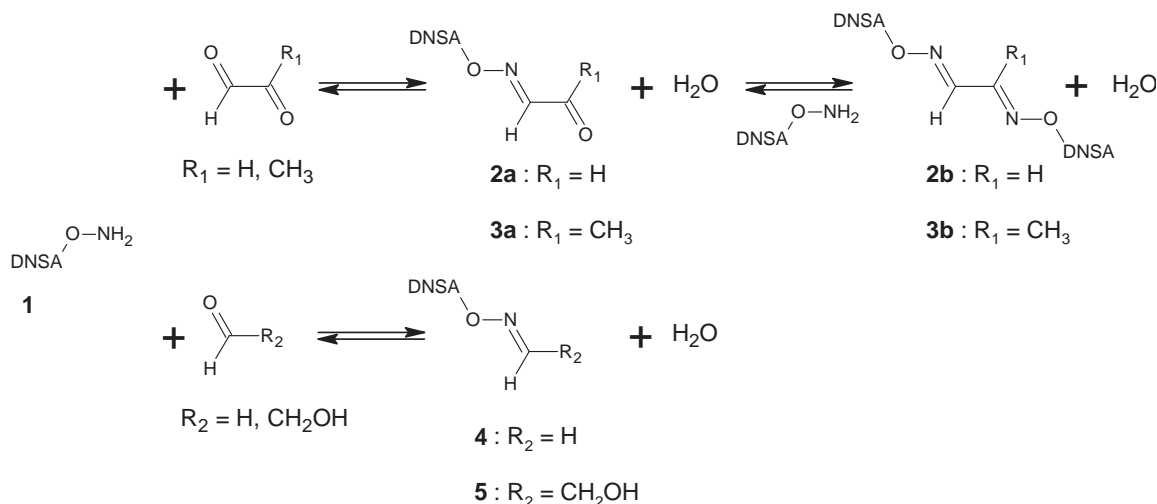
## 2. Experimental

### 2.1. Materials and reagents

Glyoxal (40%, w/w) and methylglyoxal (40%) were purchased from Sigma Chemical Co. (St Louis, MO). Hydroxyacetaldehyde dimer was obtained from Fluka (Buchs, Switzerland). Formaldehyde (37%), acetone (ACS reagent), sulphuric acid (ACS reagents) were from Acros Organics (Geel, Belgium). Acetonitrile (LC Grade) was obtained from Fisher Scientific (Loughborough, UK). Ultrapure water was delivered by an Elga (High Wycombe Bucks, UK) Maxima HPLC system. Stock solutions (*ca.* 1 mM) of the carbonyls in ultrapure water were stored at 4 °C. These solutions were further diluted to afford the *ca.* 10  $\mu\text{M}$  solutions used to prepare the standard reacting solutions. **1** was obtained from crystalline DNSAOA-*t*-butyloxycarbamate by acidic deprotection of the *t*-BOC protecting group [38]. Stock solutions of **1** in water (typically 0.5–2 mM) were stored at –15 °C and melted just before use.

### 2.2. Sample collection and storage

All snow and rain samples were collected in 60 mL borosilicated glass vials for EPA analysis (Kimble Glass Inc., Vineland, NJ) with PTFE/silicone-lined caps. Vials were preliminarily washed with ultrapure water and carefully rinsed immediately before sampling. For snow sampling, vials were left to cool to ambient temperature before being filled with snow by inserting them horizontally in the layer of interest. Depending on snow density, water equivalent volumes typically ranging from 5 to 20 mL were collected. Frost flowers and brine were collected at the sea-ice surface in a manner similar to snow samples. A glass funnel was used to collect our rain sample (20 mL) directly into a 60 mL glass vial. Cloud water samples were collected by a one stage cloud impactor made of stainless steel and aluminum [41] with a protection screen for the wind. With the air flow used (86 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>), the lower limit of the aerodynamic diameter of collected droplets was about 7  $\mu\text{m}$ , which ensured 80% collection efficiency. The sampling time ranged



**Scheme 2.** Derivatization of GL, MG, HA and FA with **1**. Only the s-anti, E, E isomers of **2b** and **3b** are represented.

from 60 to 180 min, depending on the liquid water content of the cloud, and typically 30–60 mL of water was collected. Cloud water samples were placed in 100 mL borosilicated Duran® glass bottles (Schott, Mainz, Germany). After collection, samples were stored in the shade and placed in a freezer at  $-15^\circ\text{C}$  until analysis. Samples collected during the polar campaign were stored in a cold room at  $-40^\circ\text{C}$ . Freezing is necessary to prevent sample contamination by atmospheric carbonyls. This is particularly true for low-level samples in which carbonyls are undersaturated respecting to the gas phase. Freezing and light protection also inhibit post-sampling contamination through photochemical reactions or microbiological degradation of the dissolved organic matter naturally present in environmental samples. We tested the efficiency of these precautions by analyzing snow samples fresh or after a 6 h to 7 days storage at  $-15^\circ\text{C}$  and obtained fresh/stored recoveries in the ca. 90–110%, coherent with the uncertainties determined in Section 3.7.2. Nevertheless, when feasible, samples were analyzed right after their collection. This was often the case during the polar campaign where the sampling sites and the laboratory were in vicinity.

### 2.3. Preparation of samples and standard reacting solutions

All derivatization reactions were performed in 1.8 mL clear glass Qsert vials capped with LectraBond PTFE/silicone septa (Waters, Milford, MA). Vials were preliminarily filled with  $\text{HNO}_3$  (10%, v/v) and allowed to stand for at least 1 h before being rinsed with ultrapure water. Experiments carried out to evaluate the derivatization processes and the performances of the method were conducted with reacting solutions prepared according to the procedure described below for natural samples, simply by replacing the sample aliquot with ultrapure water. To a 1.5 mL aliquot of freshly melted sample were added typically 5–20  $\mu\text{L}$  of the stock solution of **1** and, for catalyzed experiments, 2  $\mu\text{L}$  of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10%, v/v) leading to reacting solutions ca. 2.5 mM in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Typically, the reaction mixture was allowed to stand for 36 h at room temperature in a shaded area before LC analysis. Cloud water, brine and frost flower samples were diluted (usually a ratio of 2–10) with ultrapure water to reach a final volume of 1.5 mL. The standard addition method was used for calibration. Standard reacting mixtures were prepared with volumes of the natural sample and stock solution of **1** identical to those used for the sample preparation. Increasing volumes (typically 0–40  $\mu\text{L}$ ) of a freshly prepared ca. 10  $\mu\text{M}$  solution containing all the carbonyls of interest were added to give the standard reacting mixtures.

### 2.4. LC system and elution modes

LC–fluorescence analyses were carried out by a system made up of a Waters (Waters, Milford, MA) 600E Multisolvant Delivery System, a Rheodyne (Rheodyne, Cotati, CA) 7725i injection valve mounted with a 5  $\mu\text{L}$  loop, and a Waters 474 fluorescence detector mounted with a 16  $\mu\text{L}$  flow cell. Excitation and emission wavelengths were set to 330 and 530 nm, respectively. Emission slit bandwidth was set to 40 nm and RC filter mode with standard response was selected. The electronic gain was adjusted to 100 or 1000 depending on sensitivity requirements. Data acquisition and analysis were performed by using a Hercule2000 chromatography interface (JMBS Developments, France) and the Galaxie chromatography data software (Varian Inc., Palo Alto, CA). LC separations were carried out by using two different chromatographic conditions thereafter referred to as Isocratic Mode and Gradient Mode:

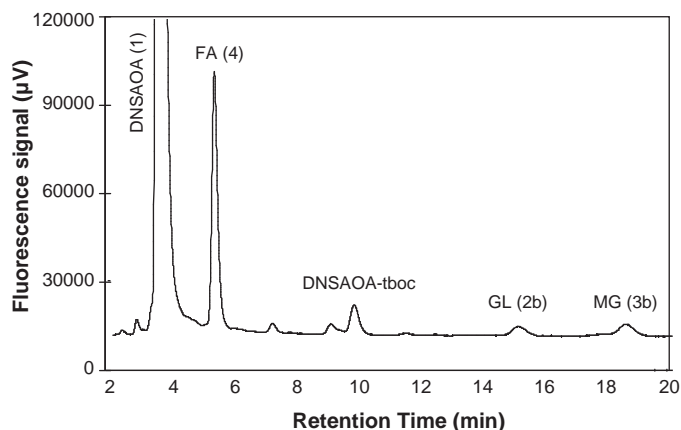
*Isocratic mode:* Column: Macherey-Nagel (Düren, Germany) Nucleodur  $\text{C}_{18}$  column (5  $\mu\text{m}$  particle size, 100 Å pore size, 4 mm  $\times$  250 mm). Flow rate: 1.25 mL  $\text{min}^{-1}$ . Eluent: 49/51 (v/v)  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ .

*Gradient mode:* Column: Dionex (Camberley, UK) Acclaim 120  $\text{C}_{18}$  column (3  $\mu\text{m}$ , 120 Å, 4.6 mm  $\times$  150 mm). Flow rate: 1 mL  $\text{min}^{-1}$ . Gradient elution program: we used a concave gradient (curve 9 of the Waters 600E) which evolved from 68/32 to 43/57 (v/v)  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  within 8 min. LC continued on 43/57 (v/v) for a further 8 min before returning to initial conditions (i.e. 68/32, v/v) following a concave gradient (curve 7) within 3 min.

Fluorescence excitation and emission spectra of compounds **2b**, **3b** and **4** were scanned with the Waters 474 detector and Isocratic elution mode. An aliquot (5  $\mu\text{L}$ ) of a solution of each adduct (3.3  $\mu\text{M}$ ) was injected in the present LC system and the flow was interrupted when the solute of interest was located in the flow cell. Emission and excitation spectra were recorded over the 265–520 ( $\lambda_{\text{em}} = 530$  nm) and 340–650 nm ( $\lambda_{\text{ex}} = 330$  nm) ranges, respectively.

### 2.5. Mass spectrometry

Mass spectrometric identification of the GL and MG adducts was made by coupling an electrospray ionization ion trap mass spectrometer (LCQ Fleet, Thermo Fischer Scientific, Waltham, MA) with the LC–fluorescence system. Positive mode ionization was used, with a 5 kV spray voltage. Sheath gas and auxiliary gas-flow rates



**Fig. 1.** Chromatogram of a mixture of **1** (5.0  $\mu\text{M}$ ) and of DNSAOA derivatives of FA (**4**), GL (**2b**) and MG (**3b**) (0.1  $\mu\text{M}$  each). Reaction time was 36 h. Peaks at  $t_r = 7.2$  and 9.8 min are due to residual contamination by the DNSAOA adduct of AC and DNSAOA-*t*-Boc [38], respectively. LC conditions: Isocratic Mode.

were set to 8 and 5 arbitrary units, respectively. Transfer capillary temperature and voltage were set at 275 °C and 29 V, respectively. A tube lens voltage of 63 V was selected to minimize unwanted fragmentation and to keep clustering by the solvent to a minimum. Full-scan spectra were obtained in the 50–1000 amu range. Each full-scan spectrum was obtained by averaging the spectrum over the elution peak and subtracting the background spectrum measured immediately before and after the peak. The signal to noise ratio observed for the adducts peaks was of the order of 3000.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. LC identification and MS characterization of the DNSAOA adducts of GL and MG

Chromatographic identification of the DNSAOA oxime ethers of GL and MG was achieved by preparing a solution of **1** and of the dicarbonyls in ultrapure water. FA was added to the solution to serve as a reference. Carbonyl concentrations were chosen to match those expected for moderately concentrated natural samples *i.e.* 0.15  $\mu\text{M}$ . In accordance with the protocol described by Houdier et al. [38] for routine analysis of linear aldehydes, a 10-fold molar excess of **1** vs total aldehydes was used and no catalyst was added. Fig. 1 shows a typical chromatogram of the mixture obtained after 36 h reaction. Isocratic chromatographic conditions used were close to those reported in [38] for the separation of the DNSAOA adducts of C1–C4 linear aldehydes. Under these conditions **1**, DNSAOA-FA (**4**) and two peaks ( $t_r = 15.2$  and 18.7 min), *a priori* attributable to the DNSAOA adducts of GL and MG, are clearly defined. Identification of the compounds eluting at 15.2 and 18.7 min as mono- (**2a** and **3a**) or bis-DNSAOA oximes (**2b** and **3b**) was achieved by coupling the LC system to an electrospray ion trap mass spectrometer. The full scan spectrum of the compound eluting at 15.2 min (Fig. 2a) shows a base peak at  $m/z$  783 corresponding to the molecular ion  $[\text{M}+\text{H}]^+$  of **2b**. The intense ion at  $m/z$  805, which corresponds to the sodium adduct  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , helps to confirm the bis-DNSAOA structure. A similar ESI spectrum (Fig. 2b) was obtained for the peak eluting at 18.7 min where ions at  $m/z$  797 (base peak) and  $m/z$  819 can be attributed to the  $[\text{M}+\text{H}]^+$  and  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  ions of **3b**, respectively. It is worth mentioning that each spectrum shows a peak at  $m/z$   $[\text{M}+44]^+$  whose structure remains unelucidated. These spectra do not reveal  $[\text{M}+(44)_n]^+$  ion series and we excluded contamination by polyethylene glycol, a common contaminant encountered in LC/MS systems. Nevertheless, similar  $[\text{M}+44]^+$  peaks were observed for compounds **1** and **4**, leading us to

suppose that  $[\text{M}+44]^+$  ions at  $m/z$  827 and 841 in Fig. 2a and b are in fact related to adduct ions formed with **2b** and **3b** and an unknown contaminant.

Oximes of non-symmetric carbonyls exist as two *syn* (*Z*) and *anti* (*E*) stereoisomers. Only one peak for each derivative was observed on our chromatograms. This suggests that **2b** or **3b** formed as a sole isomer or that, if any, the different isomers coeluted. As revealed by single-crystal X-ray analysis, glyoxal dihydrazone ( $\text{H}_2\text{NN}=\text{C}=\text{C}=\text{NNH}_2$ ), obtained by reaction of GL and hydrazine ( $\text{NH}_2-\text{NH}_2$ ), crystallizes in the *s*-anti, *E, E* conformation [42]. Carbon and nitrogen atoms were shown to be coplanar, allowing less steric hindrance and favoring conjugation along the molecular backbone. Obvious similarities between dioxime ethers and dihydrazone skeletons encourage us to hypothesize that **2b** and **3b** are largely present as their *s*-anti, *E, E* isomers (Scheme 2).

No peaks demonstrating the presence of the mono-derivatives **2a** and **3a** were visible on the chromatograms. As detailed in Section 3.3.4, the complete transformation of **2a** and **3a** into **2b** and **3b** was not achieved in the present experiments. Compounds **2a** and **3a** conserve a free carbonyl group that renders the molecule sufficiently polar to coelute with other adducts or, more certainly, with the excess of **1**. Nevertheless, as shown later in this paper, reaction completion leading exclusively to bis-derivatives was rendered possible by minor changes in reaction conditions. Taking the latter assertion into account, our results are in good agreement with the general observation that reaction of GL or MG with the classical DNPH reagent yields almost exclusively the bis-DNPH derivative [43–46]. Otherwise, more complex mixtures, containing numerous singly and doubly derivatized derivatives, seem to be obtained with oxyamino reagents [34,47,48]. In our case, even if co-elution of different isomers remains possible, observation of a single peak for **2b** and **3b** also greatly facilitate their quantification.

#### 3.2. Fluorescence properties of **2b** and **3b**

A qualitative inspection of the chromatogram in Fig. 1 shows that, for equivalent carbonyl concentrations, substantially smaller peaks were obtained for **2b** and **3b** than for **4**. The alteration of the fluorescence emission of **2b** and **3b**, presumably in relation with the bis-DNSAOA structure of these molecules, can be postulated. Fluorescence quenching may be caused by a wide variety of mechanisms [49], including intermolecular or intramolecular interactions between fluorophores (self-quenching). Changes in both total fluorescence and emission peak position have been observed with molecules bearing two interacting dansyl (DNS) moieties [50]. To verify this possibility, excitation and emission spectra of **2b**, **3b** and, for comparison purposes, of **4** were recorded. Spectra were recorded using our LC-fluorescence setup by stopping the flow of the pump at the apex of the elution peak of the species to be studied (*i.e.* at 15.2 min for **2b** and 18.7 min for **3b**). We are aware that this technique was not the most appropriate way to investigate the fluorescence properties of the DNSAOA derivatives, but synthesis, isolation and purification of pure **2b** and **3b** was not conceivable due to the limited quantity of DNSAOA at our disposal. We nevertheless want to point out that this approach was not so far different from a study of the pure isolated derivatives. Indeed, the method ensures that the optical cell contains only the eluent, the compound under study, and whatever compound that might coelute with the compound of interest. As shown in the MS study reported above, there does not seem to be any coeluting compound with **2b** and **3b** at least with a different  $m/z$ . Both *E* and *Z* isomers may however coelute, which we anyway do not care to separate as long as we can quantify them as a group. All excitation and emission spectra exhibited similar shapes and, as expected for eluents with a ~50/50  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  composition [37], optimum excitation ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) and emission ( $\lambda_{\text{em}}$ ) wavelengths lied in the 330–340 nm and 530–540 nm

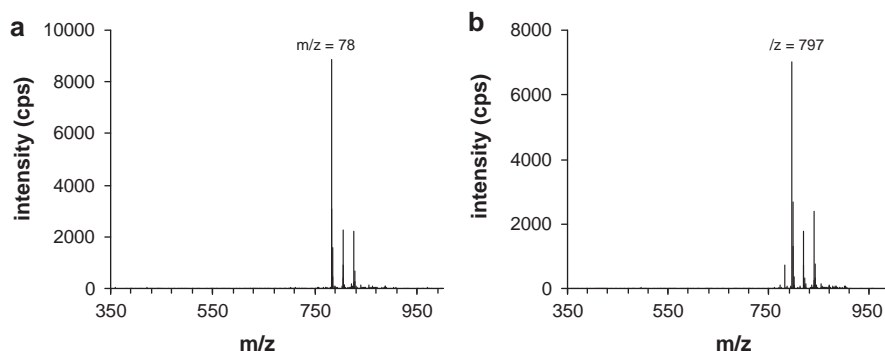


Fig. 2. Positive ion electrospray full-scan mass spectra of peaks eluting at 15.2 min (a) and 18.7 min (b).

ranges, respectively. It is worth noting that no spectral shifts for  $\lambda_{\text{ex}}$  and  $\lambda_{\text{em}}$  were observed for **2b** and **3b** vs **4**. Single excitation and emission wavelengths can therefore be used along the whole chromatogram and, in this study, further use of  $\lambda_{\text{ex}}$  and  $\lambda_{\text{em}}$  of 330 and 530 nm will be made. If the technique used to record the spectra does not allow a precise determination of the emission efficiencies of each adduct, qualitative comparison of the different spectra did not indicate any major loss or gain of fluorescence emission among **2b**, **3b** and **4**. Our results highlight that both DNS units in **2b** and **3b** are not in close interaction and, in particular, strong  $\pi$  stacking interactions of the naphthalene rings can be ruled out. This reinforces our hypothesis that these derivatives exhibit a conformation characterized by the separation of the two DNS units. The DNSAOA design includes an acetamido bridge linking the  $-\text{ONH}_2$  function to the DNS moiety [37,38]. This limits the influence of the nature of the reacting carbonyl compound on the fluorophore properties but, in our case, also separates the two DNS groups, thus limiting potentially adverse self-quenching. This structural particularity of **1** is clearly an asset for our method, especially when measuring  $\alpha$ DCs. We concluded that the difference in the peak intensities observed in Fig. 1 among **2b**, **3b** and **4** cannot be explained by their intrinsic fluorescence emission features. Instead, reactivity differences between  $\alpha$ DCs and FA may explain this observation and the following sections aim to provide a better understanding of the reaction patterns of **1** with GL and MG.

### 3.3. Reactivity of **1** with GL and MG

#### 3.3.1. Preliminary calibration experiments

Oxyamino reagents are known to be more reactive than hydrazino ones [51]. Whereas [reagent]/[ $\Sigma$  aldehydes] molar ratios higher than 100 and acidic catalysis are generally required with hydrazino reagents such as DNP, Houdier et al. [37,38] showed that [DNSAOA]/[ $\Sigma$  aldehydes] ratios in the 10–20 range were sufficient to ensure complete derivatization of the C1–C4 aliphatic aldehydes present in low content samples, even without any  $\text{H}^+$  catalyst addition. Preliminary calibration experiments were thus performed following conditions set out by Houdier et al. by preparing standard solutions of **1** (6.9  $\mu\text{M}$ ) spiked at levels of 20–160 nM for GL, MG and FA. Linear regression slopes ( $R^2$ ) of  $0.49 \times 10^{10}$  (0.993) and  $0.56 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$  (0.989) for GL and MG, respectively, were measured after 36 h reaction time. Noticeably, these values were found to be significantly lower than that obtained for FA *i.e.*  $3.56 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$  (0.992). Subsequent reanalyses of the latter solutions showed that, while reaction between **1** and FA has reached completion after two days (identical calibration slopes,  $R^2 > 0.995$ ), this was not the case with GL and MG for which calibration coefficients were shown to increase with increasing reaction times. However, due to repeated contacts between the reacting solutions and the air laboratory, contamination occurred and poor  $R^2$

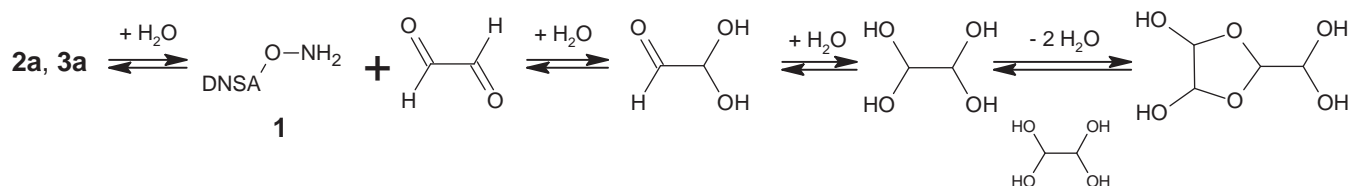
were obtained for the calibration curves. Consequently, it was not possible to evaluate satisfactorily the completion time for these reactions. Equilibrium between reactive and unreactive forms of GL/MG and/or inherent reactivity differences may explain the differences we observed between  $\alpha$ DCs and FA. These hypotheses are examined below.

#### 3.3.2. Testing for the presence of unreactive forms of GL and MG in dilute solutions

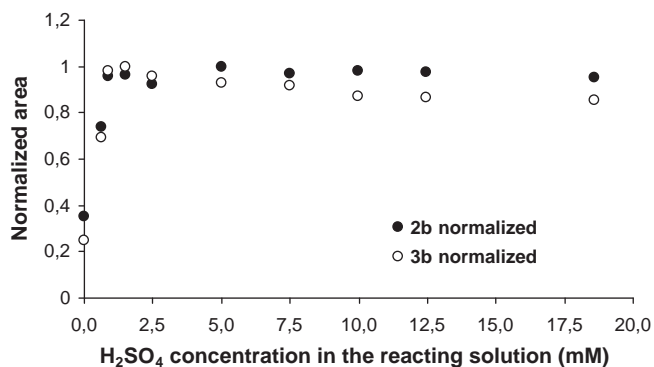
As shown in Scheme 3 for GL, carbonyl compounds in aqueous solution easily react with water to form partially or fully hydrated monomers [6]. In the case of GL and MG, hydrated monomers can subsequently form acetal or hemiacetal oligomers (mainly dimers and trimers) [52–54]. All these compounds are unreactive toward **1**. Evaluating the reactivity of carbonyls with **1** therefore requires the understanding of their degree of hydration and oligomerization. Oligomers are likely to be present in the 40% (w/w) commercial solutions used to prepare the  $10^{-3} \text{ M}$  stock solutions of GL and MG. To ensure that hydrolysis of the oligomers can happen, these stock solutions were left to stand for days before use. Hydration constants ( $K_{\text{h}} = [\Sigma \text{ hydrate monomers}]/[\text{free carbonyl}]$ ) of  $2.3 \times 10^3$ ,  $2.2 \times 10^5$  and  $2.7 \times 10^3$  have been reported for FA, GL and MG, respectively [6]. At low concentration, hydrated monomers thus largely dominate the carbonyl free form (*i.e.* the reactive form). This explains why a strong excess of derivatizing reagent is necessary to displace the equilibria in Scheme 3 and to obtain full derivatization of the carbonyls. Assuming equivalent intrinsic reactivity for FA, GL and MG toward **1**, the proximity between  $K_{\text{h}}(\text{FA})$  and  $K_{\text{h}}(\text{MG})$ , and the two orders of magnitude higher value for  $K_{\text{h}}(\text{GL})$  should have led to similar slopes in the calibration curves for FA and MG and to a lower slope for GL. As reported in Section 3.3.1, different patterns are observed. These results lead us to assume that the differences observed do not result from insufficient excess of **1**, but are more probably due to a lack of reactivity of GL and MG in comparison to FA.

#### 3.3.3. Effect of acid catalysis

The apparent poor reactivity of **1** with GL and MG contrasts with its relatively high reactivity with single aldehydes. Indeed, derivatization of FA or AA in even nM snow samples was possible within a day and did not require any form of catalysis [10,14,38]. Interestingly, Lapolla et al. [47], using the oxyamino *O*-(2,3,4,5,6-pentafluoro-benzyl)hydroxylamine reagent, successfully performed derivatization of GL and MG at pH 3. They did not justify their choice, but the obvious similarities between the latter molecule and DNSAOA led us to investigate the effect of  $\text{H}^+$  catalysis on the reaction of **1** with GL and MG. Fig. 3 shows that acidification of the reacting mixture by  $\text{H}_2\text{SO}_4$  results in significantly better yields for **2b** and **3b**. Optimum conditions were obtained for  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrations of 1.5 and 5 mM resulting in a factor



**Scheme 3.** Formation of hydrated monomers of GL in aqueous solution and mechanism of reaction with **1**. Subsequent reactions involving the glyoxal dimer dihydrate are not shown.

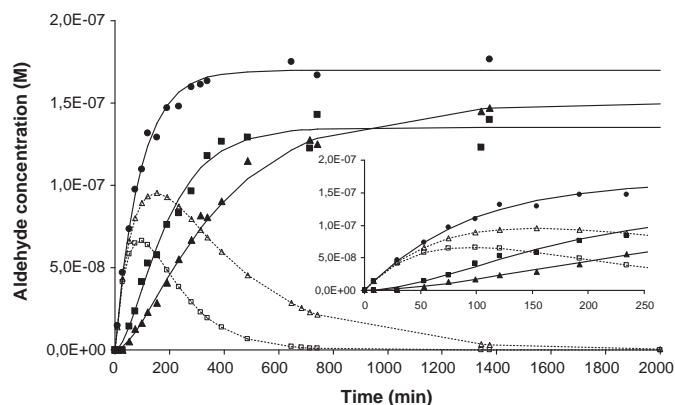


**Fig. 3.** Acidification of the reacting solutions and effect on the peak area of **2b** and **3b** measured after 36 h reaction times. Areas were normalized to the largest peak area observed. Initial conditions: [GL] = 71 nM, [MG] = 81 nM, [DNSAOA] = 2.6  $\mu$ M.

of 2.8 and 4.1 higher peak areas than in the absence of catalysis for **2b** and **3b**, respectively. Calibration experiments were carried out using the same reactant concentrations as in the preliminary experiments described in Section 3.3.1, but after acidification of the reacting solutions ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2.5 \text{ mM}$ ). It is to be noted that the chromatograms obtained did not show any emergence of new peaks and that any retention time shifts for the peaks attributed in 3.1 to **2b** and **3b** were observed. This let us to conclude that the compounds synthesized through derivatization in acidic media were actually those characterized in Section 3.1 *i.e.* compounds **2b** and **3b**. Linear regression slopes ( $R^2$ ) of  $1.35 \times 10^{10}$  (0.994),  $2.02 \times 10^{10}$  (0.991) and  $3.62 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$  (0.994) were inferred from the curves obtained for **2b**, **3b** and **4**, respectively. Comparison between the uncatalyzed and catalyzed experiments shows that, while the slopes for **4** are similar, thereby confirming complete derivatization of FA, **2b** and **3b** slopes are enhanced by a factor of 2.8 and 3.6, respectively. We tested that, under acidic conditions, increasing the concentration of **1** up to a [DNSAOA]/ $[\Sigma \text{ aldehydes}]$  molar ratio of 50 did not lead to any increase in the calibration slopes, confirming that a ratio of 10 was sufficient to reach completion

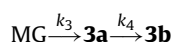
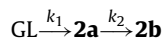
### 3.3.4. Kinetic experiments

Reaction kinetics for the derivatization of GL and MG by **1** were determined with the aim of evaluating the appropriate reaction times, but also to provide preliminary clues for the understanding of the mechanism of  $\text{H}^+$  catalysis. Experiments were carried out at room temperature ( $18^\circ\text{C}$ ) in the presence or absence of  $\text{H}^+$  catalysis ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2.5 \text{ mM}$ ) by using initial GL and MG concentrations of *ca.* 0.15  $\mu$ M. Concentration of **1** was 6.75  $\mu$ M for catalyzed reactions, and was increased to 50  $\mu$ M for uncatalyzed reactions in order to compensate for the anticipated longer reaction times. Formations of **2b** and **3b** were monitored as a function of time by LC analysis. Fig. 4 presents the curves that were obtained for the catalyzed experiments. Time evolution for the formation of **4** was also plotted for comparison purposes. If the time evolution of **4** displays a typical pseudo-first-order (PFO) kinetics plot, the upward curvature of the **2b** and **3b** concentration curves observed at short reaction times reveals that their formations display the kinetic behavior of two



**Fig. 4.** Rate of formation of **2b** ( $\blacksquare$ ), **3b** ( $\blacktriangle$ ) and **4** ( $\bullet$ ) at  $18^\circ\text{C}$  in presence of  $\text{H}^+$  catalysis ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2.5 \text{ mM}$ ). Solid lines are the theoretical curves giving the best fits with experimental data. Open symbols ( $\square$ ,  $\triangle$ ) are the calculated concentrations for mono-derivatives **2a** and **3a**, respectively. Initial concentrations (in  $\mu\text{M}$ ): [FA] = 0.17, [GL] = 0.14, [MG] = 0.15, [DNSAOA] = 6.75.

consecutive reactions. To the best of our knowledge, such kinetics have never been reported for the derivatization of dicarbonyls, even with the classical DNPH reagent with which only PFO kinetics have ever been described [44,55]. The kinetics of consecutive reactions for GL and MG can be summarized as follows:



where  $\{k_1, k_2\}$  and  $\{k_3, k_4\}$  are the rate constants for the formation of **2a**, **2b** and **3a**, **3b**, respectively. Assuming that each step is irreversible and first order with respect to the reactant, the time evolution of **2a** and **2b** concentrations can be expressed by Eqs. (1) and (2), where  $[\text{GL}]_0$  is the initial concentration of GL:

$$[\mathbf{2a}] = \frac{[\text{GL}]_0 k_1 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{k_2 - k_1} \quad (1)$$

$$[\mathbf{2b}] = [\text{GL}]_0 \frac{1 - (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t})}{k_2 - k_1} \quad (2)$$

Equivalent Eqs. (3) and (4) describing the time evolution of **3a** and **3b** concentrations, respectively, and involving  $k_3$  and  $k_4$  can be written for MG. Curve fitting **2b** and **3b** measured concentrations to predicted values obtained through Eqs. (2) and (4), was used to derive the  $\{k_1 - k_4\}$  and  $\{k'_1 - k'_4\}$  PFO constants reported in Table 2, where unprimed and primed constants refer to  $\text{H}^+$  catalyzed and uncatalyzed kinetics, respectively. Best fits were obtained by minimizing the sum of absolute errors (SAE) between experimental and predicted values. At this stage it is important to point out that switching  $k_1$  and  $k_2$  or  $k_3$  and  $k_4$  in Eqs. (2) and (4) would lead to strictly identical theoretical curves. The possibility to determine  $\{k_1, k_2\}$  and  $\{k_3, k_4\}$  by using Eqs. (1) and (3), would have more efficiently constrained our constant determination by the mere Eqs. (2) and (4). Regrettably, mono-adducts **2a** and **3a** were not measurable on our chromatograms (see Section 3.1) and



**Table 2**  
PFO ( $k_i$ ,  $k'_i$ ) and corresponding second order ( $k_i^{II}$ ,  $k'_i{}^{II}$ ) rate constants calculated for H<sup>+</sup> catalyzed and uncatalyzed reactions of **1** with GL and MG.

Reaction	Acid catalyzed kinetics <sup>a</sup>			Uncatalyzed kinetics <sup>b</sup>		
	$k_i$ (min <sup>-1</sup> )	SAE <sup>c</sup>	$k_i^{II}$ (M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$k'_i$ (min <sup>-1</sup> )	SAE	$k'_i{}^{II}$ (M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
GL → <b>2a</b>	$k_1 = 0.0135$	8.4	$k_1^{II} = 2007$	$k'_1 = 0.0169$	5.7	$k'_1{}^{II} = 338$
<b>2a</b> → <b>2b</b>	$k_2 = 0.0076$	( $n = 17$ )	$k_2^{II} = 1130$	$k'_2 = 0.0155$	( $n = 10$ )	$k'_2{}^{II} = 310$
MG → <b>3a</b>	$k_3 = 0.0124$	4.2	$k_3^{II} = 1843$	$k'_3 = 0.0148$	9.5	$k'_3{}^{II} = 296$
<b>3a</b> → <b>3b</b>	$k_4 = 0.0030$	( $n = 17$ )	$k_4^{II} = 446$	$k'_4 = 0.0124$	( $n = 10$ )	$k'_4{}^{II} = 248$

<sup>a</sup> [**1**] = 6.75 μM.<sup>b</sup> [**1**] = 50 μM.<sup>c</sup> SAE in 10<sup>-8</sup> M;  $n$ : number of data points considered in curve fitting.

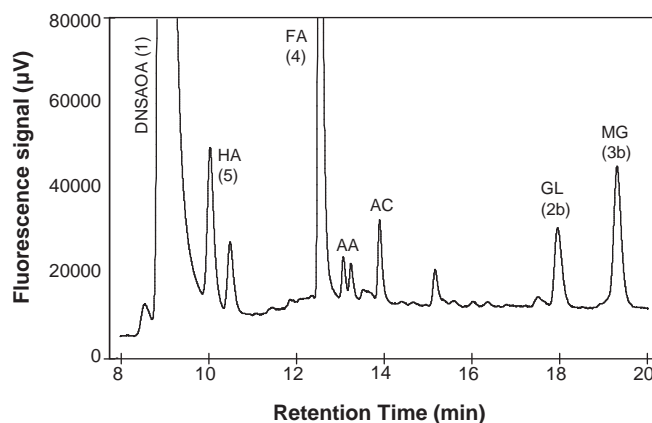
concentrations for **2a** and **3a** plotted in Fig. 4 were calculated by transposing the corresponding rate constants into Eqs. (1) and (3). Nevertheless, fairly close fits between observed and calculated **2b** and **3b** concentrations were obtained. We thus believe that the rate constants reported here provide a reasonable representation of the relative reactivities of GL and MG, but also that they clearly depict the influence of H<sup>+</sup> catalysis on the kinetics of **1** with αDCs.

To assign  $k_i$  values to the correct reactions, we considered structure–reactivity relationships. Given the less reactive nature of the keto carbonyl of MG, we expect that the first step in the derivatization of MG proceeds by the nucleophilic attack of **1** on the aldehydic carbon of MG, yielding **3a**. We thus assumed  $k_3 > k_4$ . Both carbonyl carbons involved in the reactions leading to **2a** and **3a** are of the same aldehydic nature and we expect  $k_1$  to have a value close to that of  $k_3$  i.e. 0.0124 min<sup>-1</sup>. Finally, we calculated that, under acidic conditions, reaction times of ~12 and 27 h were necessary to reach a 95% completion for GL and MG, respectively. Calculations for **2a** and **3a** confirm that very low residual concentrations are expected for these adducts at such reaction times (Fig. 4).

To facilitate comparison between catalyzed and uncatalyzed experiments, second order rate constants  $k_i^{II}$  and  $k'_i{}^{II}$ , obtained by dividing PFO constants by the concentration of **1**, are reported in Table 2. As highlighted by the systematically higher  $k_i^{II}$  constants, H<sup>+</sup> catalysis seems to be effective for both GL and MG and for both consecutive reactions. Interestingly, the highest catalytic efficiency was observed for the first reaction step that leads to **2a** and **3a**, with  $k^{II}/k^{II}$  ratios of 5.9 and 6.2, respectively. To better compare with catalyzed experiments, we used our  $k_i^{II}$  constants and assumed a concentration of **1** of 6.75 μM to calculate 95% reaction times of ~36 and 43 h for GL and MG, respectively. Rather long reaction times are thus required to ensure derivatization completion without H<sup>+</sup> catalysis and are likely to explain why MG and GL give smaller peaks relative to that of FA in the chromatogram of Fig. 1. Indeed, the **1** concentration was only 5 μM in these experiments, and even longer reaction times would have been necessary to fully derivatize GL and MG.

#### 3.4. LC conditions for concomitant separation of HA, GL, MG and single carbonyls

HA has rarely been measured in environmental water samples. A simple explanation for this lies in the fact that this molecule was not systematically sought, but also that it is difficult to identify on chromatograms. Indeed, using Isocratic Mode LC conditions (49/51 (v/v) H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN), addition of HA to a solution of **1** resulted in an unchanged chromatogram. Compound **5** bears a free hydroxyl function which makes the molecule sufficiently polar to coelute with **1**. Although we achieved separation of **1** and **5** by using isocratic elution with H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN binary eluents containing more than 65% (v/v) water, such a composition was not suitable for elution of the less polar GL and MG derivatives at reasonable retention times. Gradient elution mode was thus selected and several gradient programs were investigated with the aim of separating **1** and **5**, but also



**Fig. 5.** Chromatogram of a mixture composed of **1** and DNSAOA oximes of HA, FA, AA, AC, GL and MG. LC conditions: Gradient Mode. Fluorometer gain: 100.

to allow the simultaneous measurement of GL, MG and of single carbonyls within the shortest time. The best compromise between separation of the different adducts and run length was obtained by running the gradient program fully described in Section 2.4. As shown in Fig. 5, **1** and **5** (*Z*+*E* isomers) separate well. DNSAOA adducts of FA (**4**), AA and AC separate in the 12.5–14.5 min range and those of GL and MG in the 18–20 min range.

#### 3.5. Reactivity of HA with **1**

Kinetics for the formation of **5** were determined at 18 °C using concentrations of HA and **1** of 0.15 and 6.75 μM, respectively. The time-evolution of the peak area of **5** (sum of the *Z*+*E* peaks) showed a plot characteristic of first order kinetics. PFO and second order constants of 0.0072 and 0.0030 min<sup>-1</sup> and of 1070 and 446 M<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> were derived from the plots obtained for the H<sup>+</sup> catalyzed and uncatalyzed reactions, respectively. A 95% completion time of 6.9 h in catalyzed experiments, less than that of GL at equivalent concentrations of **1**, was calculated. Although the factor of 2.4 between uncatalyzed and catalyzed rate coefficients was lower than that measured for GL and MG, this result contradicts what we observed for FA. As observed with αDCs, compounds belonging to the hydroxylaldehyde family seem to exhibit reactivity patterns different from those of simple aldehydes, strengthening the need for further studies if one aims to correlate the structure of single or polyfunctional carbonyls to their reactivity.

#### 3.6. Summary of reactivity studies and discussion

To summarize, derivatization of GL, MG and HA by **1** clearly benefits from the addition of H<sup>+</sup> catalyst to the reacting solution. Using concentrations of **1** of 6.75 μM, derivatization of mixtures of GL, MG and HA is complete after ca. one day reaction. Although the reactivity of FA appears to be higher in non-acidified media, curves in Fig. 4 show that completion time for FA in acidic conditions remains

shorter than that of GL and MG. In practice, analysis of low concentrated samples were carried out by using concentrations of **1** in the 3–10  $\mu\text{M}$  range and we allowed reaction mixtures to react *ca.* 36 h at room temperature to ensure the full derivatization of all carbonyls. Being inversely related to the concentration of the excess reagent, reaction times could be shortened by using higher concentrations of **1**. The upper limit to which the **1** concentration may be increased is defined by the ratio between the amount of contaminants carried by the solution of **1** and the amount of carbonyls in the sample to analyze (see Section 3.7.3). The main contaminant is generally compound **4**, which concentration in the **1** solution often limits the use of **1** to concentrations less than 10  $\mu\text{M}$  to permit the analysis of nM-level samples. DNSAOA concentrations in the 0.1–1 mM range can potentially be employed for the determination of  $\mu\text{M}$ -level samples, yet providing reaction times from a few hours to less than 1 h. DNSAOA is not commercially available and is a relatively costly molecule. This is the reason why we chose to dilute our concentrated samples (cloud water, brine and FF samples) rather than to use elevated concentrations of **1**. Increasing temperature will obviously also accelerate the derivatization reaction. This has already been demonstrated for the reaction of a structural analogue of DNSAOA with acetone [37]. Preliminary tests using **1** and sub- $\mu\text{M}$  concentrations of carbonyls at temperatures of *ca.* 60 °C were performed following this idea but they were inconclusive due to impeding contaminations by FA and AA, probably originating from the vial caps at those temperatures. The use of vial caps without septa may be a response to this issue (work in progress).

### 3.7. Method validation and sensitivity studies

Being interested in polar snow analysis, sensitivity was a parameter we specifically sought to optimize. The validity of the method in terms of linearity and accuracy was thus tested at concentration levels relevant to this particular requirement. Because it ensures satisfactory LC separation of  $\alpha\text{OCs}$  and single carbonyls, these studies were performed with the Gradient Mode conditions described above.

#### 3.7.1. Linearities

To overcome possible matrix effects, the standard addition method was used for calibration. The linear regressions for **2b**, **3b**, **4** and **5** reported in Table 3 were established by spiking volumes of a solution containing almost equivalent concentration (*ca.* 10  $\mu\text{M}$ ) of each carbonyl of interest to a snow sample. They were established over the 7–170 and 13–270 nM ranges for  $\alpha\text{OCs}$  and FA, respectively. For these experiments, the concentration of **1** was 5  $\mu\text{M}$  and the electronic gain of the fluorometer was set to 1000 to favor a high sensitivity. As shown in Table 3, all calibration curves showed good  $R^2$  values (>0.995). Calibration slopes for **2b**, **3b** and **4** ranged from 1.8 to  $4.3 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}$ . The linearity has also been verified for each carbonyl and for concentrations up to 1.5  $\mu\text{M}$ . To avoid detector saturation, the fluorometer gain was lowered to 100, and slopes a factor of *ca.* ten times lower than that at gain 1000 were measured. The peak areas used to determine the regressions were those measured for the spiked mixtures to which were subtracted the areas measured for the unspiked (0  $\mu\text{L}$  addition) solution. This removes the contribution of the sample used for the calibration experiment and allows the direct use of the regression equations to calculate the concentrations of unknown samples (provided that they are of similar nature and origin). In that case, the y-intercept of each calibration curve represents the initial contamination carried by **1**. Here, for compound **4**, it represents 14 nM *i.e.* less than 0.3% of the initial concentration of **1**. The intercepts of the calibration curves for **2b**, **3b** and **5** varied only slightly from zero, illustrating the absence of contamination due to the **1** solution (see Section 3.7.3). These spiked experiments were reproduced for each type of sample we

**Table 3**  
Analytical performances of the method for the determination of GL, MG, HA and FA.

Carbonyl (adduct)	Linear regression equation <sup>a</sup>	$R^2$	$\delta_{\text{lim}}$ (RSD, %, $n = 5$ )	Recoveries <sup>b</sup>	$\delta_{\text{sys}}$ (%) <sup>c</sup>	Uncertainty (%) <sup>d</sup>	LOD (nM)	LOQ (nM)	MDQ (fmol)
GL ( <b>2b</b> )	$y = 1.84(0.05) \times 10^{11} [\text{GL}] + 183(304)$	0.9969	4.0	$104.0 \pm 1.9 (7.3)$	5.9	14.2	0.27	0.90	1.4
MG ( <b>3b</b> )	$y = 2.89(0.08) \times 10^{11} [\text{MG}] - 456(635)$	0.9958	4.1	$98.8 \pm 3.2 (8.2)$	4.7	12.5	0.17	0.57	0.9
FA ( <b>4</b> )	$y = 4.27(0.08) \times 10^{11} [\text{FA}] + 6080(994)$	0.9982	3.7	$103.9 \pm 2.9 (13.3)$	7.8	15.5	0.80	2.67	4.0
HA ( <b>5</b> )	$y = 4.11(0.07) \times 10^{11} [\text{HA}] - 347(549)$	0.9985	3.0	$98.3 \pm 2.4 (8.3)$	4.1	10.2	0.12	1.07	0.6

<sup>a</sup> "y" is the area (in arbitrary units); concentration of the carbonyl in M; numbers in parenthesis are the standard deviation of the linear regression parameters.

<sup>b</sup> Mean value  $\pm$  RSD, %,  $n = 5$ ; numbers in parenthesis are the spiked concentrations in nM.

<sup>c</sup>  $\delta_{\text{sys}} = \{ \text{abs} (100 - \text{recovery} \%) \} + \text{RSD}$ .

<sup>d</sup> Expanded uncertainties calculated using a coverage factor = 2 (level of confidence of 95%).

analyzed (*i.e.* polar snow, alpine snow, rain, etc.) and linear regressions showed consistently good linearity. This was true for all types of samples studied, including highly concentrated and saline brine and frost flowers samples. Similar slopes were also obtained when direct calibrations using standard made of purified water were performed. These results support the idea that the derivatization was not influenced by concomitants present in those natural samples. Furthermore, as spiked solutions were made of equivalent concentrations of each carbonyl, the fact that good linearities were observed for each calibration curve let us to conclude that derivatization of a given carbonyl has no manifest influence upon the analysis of the other carbonyls.

### 3.7.2. Measurement uncertainty

Random and systematic errors associated with the analytical procedure were determined to evaluate the relative measurement uncertainty of the method. Results are summarized in Table 3. Random errors (precision) may result from the preparation of the reacting solution, the derivatization reaction itself, variations of the eluent composition, fluctuations of the fluorometer lamp intensity and imprecision in peak integration. This type of error (subsequently referred as  $\delta_{\text{rdm}}$ ) was evaluated through the assay of five identical solutions of a melted snow sample. Description of this sample and carbonyl levels are reported in Table 5 (sample c). The relative standard deviation (RSD) of the concentrations calculated by using the linear regressions detailed in Table 3 was less than 4.1% for all targeted compounds. A RSD of 4.0% at the 7 nM level was calculated for GL. This value is statistically equivalent and compares favorably to the RSD of 7% (20 nM) and 5.4% (30 nM) reported by Takeda et al. [25] and Kieber and Mopper [20]. Systematic errors (bias,  $\delta_{\text{sys}}$ ) were determined from the quintupled assay of the same snow sample spiked at concentration levels of 7.3, 8.2, 13.3 and 8.3 nM for GL, MG, FA and HA, respectively. Systematic errors were expressed in terms of recovery percentage of the theoretical concentrations. Recoveries (mean values) were found to lie in the range 98.3–104.0% and were used to calculate  $\delta_{\text{sys}}$  as the deviation from 100% to which was added the RSD of the corresponding recovery. Taking into account both types of errors and assuming these to be independent, standard uncertainties were calculated as the square root of the sum of the squares of both error types. Values reported in Table 3 are the relative expanded uncertainties scaled by using a coverage factor of 2, which gives a level of confidence of *ca.* 95%. Uncertainties range from 10.2% for HA to 15.5% for FA. We are aware that these values are specific both to the studied concentration level (here 7–8 nM for  $\alpha$ OCs) and to snow samples. Spiked experiments described in Section 3.7.1 show that neither significant deviations from linearity nor *y*-intercepts strongly deviating from zero were observed. This was also the case for saline samples (once diluted) and this let us to assume that their compositions have only a limited impact on the method's accuracy.

### 3.7.3. Sensitivity

A major factor in determining the sensitivity of the method is the contamination level of the **1** solution added to the analyzed sample. Contamination generally occurs while synthesizing **1** by acid deprotection of its precursor, DNSAOA-*t*-butyloxycarbamate [38]. Indeed, solvents used may contain carbonyls but may also solubilize atmospheric carbonyls during the reaction. The level of contamination was determined for a given **1** solution, before its use for analytic purposes, as described in ref. [38]. FA is the main atmospheric carbonyl and this explains why we systematically observed contamination by **4** which ranged, depending on the deprotection experiment, between 0.1 and 1% of the concentration of **1**. We never observed any contamination by **2b**, **3b** or **5** of the solution obtained immediately after the deprotection step. The **1** solution was kept frozen and was thawed just before use.

By increasing the contact time between air and the **1** solution, freezing/thawing cycles resulted in increasing contamination levels for **4** but also in the apparition of traces of **2b** or **3b** never exceeding 0.5% of the concentration of **1**. We never observed such contamination for **5**. The limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) for GL, MG and HA were determined by deeming that the **1** solution contained no traces of **2b**, **3b** and **5**. They were estimated as the amounts for which the signal to noise ratio was 3:1 and 10:1, respectively. Due to systematic contamination of the DNSAOA solution by **4**, the LOD and LOQ for FA were defined as the equivalent concentration of 3 and 10 times the standard deviation of *n*=5 replicate analyses of the 13 nM spiked solution described in Section 3.7.2. LOD and LOQ are reported in Table 3 along with minimum detectable quantities (MDQ) obtained by multiplying the LOD by the volume of the injection loop (5  $\mu$ L). The LOD (respectively MDQ) achieved were in the 0.1–0.3 nM (0.6–1.4 fmol) range for  $\alpha$ OCs and was 0.8 nM (4 fmol) for FA.

### 3.7.4. Comparison with published sensitivities

The intricacy in comparing our sensitivity values for  $\alpha$ OCs to those found in existing publications lies in the fact that, for most techniques, the analysis of low content samples was rarely straightforward. Indeed, preconcentration of the samples implying either extraction by organic solvents [19,21,24,31,34], coated stir bars [29], C18-cartridges [20,23] or the use of a preconcentration column [25,56] was often required to reach the desired sensitivity. Large injection volumes were also frequently used to compensate for the lack of sensitivity [19,20,23,25,55]. LOD values found in literature studies for a selection of methods along with their main features are reported in Table 4. The highest sensitivities were reported by Zhou and Mopper [23], with LOD values as low as 0.05 nM for both GL and MG. In that case, samples were derivatized by DNPH and pre-concentrated by a factor of 50 before LC analysis. Such preconcentration steps may render the analytical procedure somewhat tedious but can also generate some bias due to cumulative operations and possible loss of materials. The use of large injection volumes may also result in peak broadening, altering peak separation and quantitation. Advantageously, studies by Wang et al. [26], Hara et al. [28] and Igawa et al. [36] did not resort to preconcentration steps nor to large injection volumes. MDQ of 0.8 (GL) and 1.2 pmol (MG) from Wang et al. probably represent the current limits of what can be expected from the use of the widespread DNPH–LC–UV technique. MDQ below 0.1 pmol for both GL and MG were reported by Hara et al. who used fluorescent 1,2-diamino-4,5-methylenedioxybenzene (DMB) as a derivatizing reagent. Nonetheless, this method is specific for  $\alpha$ DCs and neither HA nor single aldehydes can be measured. Because they are straightforward techniques, sensitivities reported for the last cited methods can be directly compared to our values. The DNSAOA method indubitably exhibits higher sensitivities compared to the other methods. Our method clearly benefits from the intense fluorescence of **1**, which also makes possible a simple analytical procedure and the use of relatively small sample (typically 1.5 mL) and injection volumes (5  $\mu$ L). As illustrated by the lower LOD we obtained for FA, we wish to emphasize that such high sensitivities are strongly dependent upon the purity of the DNSAOA solution used, and that particular care has to be taken to preserve this solution.

### 3.8. Application to natural samples

The proposed method was applied to the determination of  $\alpha$ OCs and single carbonyls (for clarity, only FA levels are reported) in a series of samples chosen for their different origins and concentrations. Sample description and concentrations are summarized in Table 5. Over 250 samples were collected during the Ocean Atmosphere Sea Ice Snowpack (OASIS) intensive campaign held

**Table 4**  
Reported sensitivities for the measurement of GL, MG and HA in environmental water samples obtained from a selection of methods.

Study: authors [Ref]	Derivatizing Reagent	Detection method	Analysis duration (min)	Inj. vol. (μL)	LOD in nM (MDQ) <sup>a</sup> in pmole			Application to
					GL	MG	HA	
Gunz and Hoffmann [19]	DNPB	LC-UV	b	500	80	10	n.m. <sup>c</sup>	Snow
Zhou and Mopper [23]	DNPB	LC-UV	18	2000	0.05	0.05	n.m.	Sea water
Matsumoto et al. [24]	DNPB	LC-UV	27	b	235	174	51	Rain, fog water
Takeda et al. [25]	DNPB	LC-UV	50	100	3	n.m.	n.m.	Drinking water
Wang et al. [26]	DNPB	LC-UV	30	20–50	40(0.8)	60(1.2)	n.m.	Rain
Hara et al. [28]	DMB	LC-FD	5	10	8(0.08)	7(0.07)	n.m.	No application
Neng et al. [29]	DAN	LC-DAD	10	20	0.25	0.35	n.m.	Tap water
Kawamura [31]	BF <sub>3</sub>	GC-FID	16	50	0.86	0.69	n.m.	Polar snow, rain
Igawa et al. [36]	MBTH	LC-Vis.	10	100	190(19)	99(9.9)	55(5.5)	Fog water
Lee and Zhou [55] <sup>d</sup>	DNPB	LC-UV	25	1230	1.5(1.9)	3.1(3.8)	6.2(7.6)	Air (coil technique)
This work	DNSAOA	LC-FD	19	5	0.27(0.0014)	0.17(0.0009)	0.12(0.0006)	Snow, cloudwater

<sup>a</sup> MDQ are given only for methods that do not require any preconcentration step.

<sup>b</sup> Not mentioned.

<sup>c</sup> Not measured.

<sup>d</sup> See also Zhou et al. [56] for subsequent developments.

**Table 5**  
Analysis of natural samples.

Sample	Type	Origin	Sampling date	HPLC mode	Dilution	[FA] nM <sup>a</sup>	[GL] nM	[MG] nM	[HA] nM
a <sub>1</sub>	Surface snow	Barrow land	March 2009	Isocratic	No	98.9(5.7)	37.1(3.3)	6.5(0.9)	n.m. <sup>b</sup>
a <sub>2</sub>	Surface snow	Barrow land	March 2009	Isocratic	No	105.3(15.3)	14.6(1.4)	4.8(0.6)	n.m.
a <sub>3</sub>	Precipitating snow	Barrow land	April 2009	Gradient	No	92.8	13.9	1.9	7.0
a <sub>4</sub>	Depth hoar (–23 cm) <sup>c</sup>	Barrow land	March 2009	Isocratic	No	267.3(3.1)	73.9(2.5)	18.1(0.4)	n.m.
b <sub>1</sub>	Frost flowers	Barrow sea ice	May 2009	Isocratic	Yes	5392.8(161.2)	439.7(19.3)	629.4(13.8)	n.m.
b <sub>2</sub>	Frost flowers	Barrow sea ice	May 2009	Gradient	Yes	3298.9	114.0	112.0	351.5
b <sub>3</sub>	Brine on sea ice	Barrow sea ice	March 2009	Isocratic	Yes	1063.0(3.6)	22.0(0.4)	35.9(0.6)	n.m.
b <sub>4</sub>	Windpacked snow	Barrow sea ice	March 2009	Isocratic	No	87.8(13.5)	20.4(1.0)	3.3(1.2)	n.m.
c	Alpine Snow (–1 m) <sup>c</sup>	Col du Dôme <sup>d</sup>	May 2009	Gradient	No	294	8.0	4.7	13.9
d	Rain	Grenoble <sup>e</sup>	April 2010	Gradient	Yes	1155	14.0	11.0	25.7
e <sub>1</sub>	Cloud water	puy de Dôme <sup>f</sup>	Winter 2008–2009	Gradient	Yes	3260.1	359.6	23.3	730.7
e <sub>2</sub>	Cloud water	puy de Dôme	Winter 2008–2009	Gradient	Yes	1748.3	420.6	385.0	1514.9
e <sub>3</sub>	Cloud water	puy de Dôme	Winter 2008–2009	Gradient	Yes	6977.0	2288.9	1099.4	2336.2

<sup>a</sup> Values in parenthesis are the standard deviations calculated over triplicate samples. In this case, given concentrations are the average values.

<sup>b</sup> Not measured.

<sup>c</sup> Sampling depth.

<sup>d</sup> Mont-Blanc range, France, 4250 m a.s.l.

<sup>e</sup> Sample was collected in the vicinity of the laboratory, Grenoble University campus, France.

<sup>f</sup> Centre of France, 1465 m a.s.l.

in Barrow (Alaska) in winter 2009. The full dataset and a comprehensive interpretation of their significance in terms of atmospheric chemistry will be examined elsewhere. Analyses were performed in Barrow during the campaign, for practical reasons, Isocratic Mode was generally used during the campaign, which explains why HA was not systematically measured. To evaluate the snowpack spatial heterogeneity (mainly due to wind remobilization) some snow samples were tripled and standard deviations of their concentration distribution are reported. In clean air conditions and in the absence of any particular atmospheric phenomenon, concentrations of samples  $a_{1-3}$  were typical of what we observed throughout the entire campaign for surface snow samples. In all samples, FA was found to be the dominant carbonyl, followed by GL and MG. To our knowledge, apart from the GL and MG concentrations reported by Kawamura [31] for a snow sample collected in Greenland, these data provide the first determination of GL, MG and HA (sample  $a_3$ ) in polar snow. Our alpine snow sample (c) exhibits higher FA concentration than polar snow, but levels for  $\alpha$ OCs were surprisingly lower than in samples  $a_{1-4}$ , raising the question of the sources of  $\alpha$ OCs in these particular environments. It is noteworthy that, in a general manner, and especially during the OASIS campaign, we only measured very few samples with  $\alpha$ OC concentrations below the LOQ of the method.

Frost flowers (FF) are highly saline (up to  $100 \text{ g L}^{-1}$  NaCl) ice crystals that grow on young sea ice. Elevated salinities ( $>10 \text{ g L}^{-1}$ ) were shown to reduce the reactivity of **1** with carbonyls (Houdier and Barret, unpublished results). FF ( $b_{1-2}$ ) and brine ( $b_3$ ) samples were thus diluted by a factor of *ca.* 10 to reduce the salinity. Our data, which also provide the first measurements of the carbonyl content of FF and brine, are characterized by substantial concentrations for all carbonyls. Throughout their growth, FF wick up and concentrate the solutes present in the brine that generally covers the sea ice. This mechanism has been described to explain the elevated salinity of FF [57] and may provide explanations for the staggering concentrations we measured. The observation of greater carbonyl levels in FF than in brine gives credence to this hypothesis. Bacteria were also shown to be present at high levels in FF [58] and one cannot rule out the production of the carbonyls studied here through biological activity. Nevertheless, our FF data remain sparse and other field studies and laboratory experiments will be required to better understand the processes responsible for the remarkable concentrations we measured during this campaign.

Samples  $e_{1-4}$  belong to a series of cloud water samples from continental origin collected at the puy de Dôme mountain (France) in the course of the winter 2008–2009. Concentration levels for FA, GL and MG have been reported in rain or cloud water, but only a few studies have accounted for HA concentrations [24,34]. As illustrated by samples d and  $e_{1-3}$ , we generally found that HA concentrations were higher than the ones of GL and subsequently MG. This result corroborates those of Matsunaga and Kawamura [34] who interpreted the abundance of HA by the fact that it can form a cyclic hemiacetal dimer much less reactive toward oxidation than the free HA molecule. Neglecting other minor carbonyls such as AA or AC,  $\alpha$ OCs contribute between 40 and 75% of the carbonyl carbon content of samples  $e_{1-3}$ . In the case of sample  $e_2$ , the contribution of HA to the carbonyl carbon content approaches 45%. The knowledge of GL, MG and HA concentrations in cloud water is critical if one wants to understand the processes that will subsequently yield SOA. In particular, our results lead us to emphasize the importance of measuring HA when analyzing cloud water chemical composition with this aim in mind.

#### 4. Conclusions

In the present study we improved the DNSAOA–LC–fluorescence method for the aqueous-phase measurement of three

atmospherically relevant  $\alpha$ -oxygenated carbonyls: GL, MG and HA. Using  $\text{H}^+$  catalysis to quicken the reaction of DNSAOA with GL, MG, and to a lesser extent with HA, our modified method enables the concomitant determination of  $\alpha$ OCs plus single carbonyls at the low nM level. The method is straightforward and, thanks to its low detection limits, does not require any preconcentration of trace-level samples. This technique was applied to environmentally significant samples, confirming the abundance of  $\alpha$ OCs in cloud water and their presence in polar snow. Astonishing amounts of  $\alpha$ OCs were also measured in frost flowers that develop on sea ice. In most samples studied, HA was shown to be the dominant  $\alpha$ OC and we emphasize that its measurement is not only relevant, but that it will be critical for further investigations dedicated to the understanding of the in-cloud processes involved in the formation of secondary organic aerosol.

#### Acknowledgements

This work was supported by the LEFE CHAT program of CNRS-INSU and Université Joseph Fourier of Grenoble. We would like to thank the Auvergne region for the PhD grant to T. Charbouillot. We also thank Laurent Arnaud for assistance in recording fluorescence spectra, Delphine Six for sampling snow at the Col du Dôme and Annielle Tapper for her fruitful comments on the manuscript.

#### References

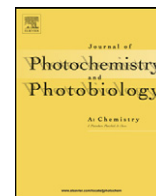
- [1] B. Ervens, G. Feingold, G.J. Frost, S.M. Kreidenweis, J. Geophys. Res. 109 (2004) D15205.
- [2] A.G. Carlton, B.J. Turpin, K.E. Altieri, S. Seitzinger, A. Reff, H.-J. Lim, B. Ervens, Atmos. Environ. 41 (2007) 7588.
- [3] T.-M. Fu, D.J. Jacob, F. Wittrock, J.P. Burrows, M. Vrekoussis, D.K. Henze, J. Geophys. Res. 113 (2008) D15303.
- [4] M.J. Perri, S. Seitzinger, B.J. Turpin, Atmos. Environ. 43 (2009) 1487.
- [5] A.G. Carlton, C. Wiedinmyer, J.H. Kroll, Atmos. Chem. Phys. 9 (2009) 4987.
- [6] E.A. Betterton, M.R. Hoffmann, Environ. Sci. Technol. 22 (1988) 1415.
- [7] X. Zhou, K. Mopper, Environ. Sci. Technol. 24 (1990) 1864.
- [8] K.E. Altieri, S.P. Seitzinger, A.G. Carlton, B.J. Turpin, G.C. Klein, A.G. Marshall, Atmos. Environ. 42 (2008) 1476.
- [9] F. Domine, P.B. Shepson, Science 297 (2002) 1506.
- [10] S. Perrier, S. Houdier, F. Domine, A. Cabanes, L. Legagneux, A.L. Sumner, P.B. Shepson, Atmos. Environ. 36 (2002) 2695.
- [11] A.L. Sumner, P.B. Shepson, A.M. Grannas, J.W. Bottenheim, K.G. Anlauf, D. Worthy, W.H. Schroeder, A. Steffen, F. Domine, S. Perrier, S. Houdier, Atmos. Environ. 36 (2002) 2553.
- [12] C. Guimbaud, A.M. Grannas, P.B. Shepson, J.D. Fuentes, H. Boudries, J.W. Bottenheim, F. Domine, S. Houdier, S. Perrier, T.B. Biesenthal, B.G. Splawn, Atmos. Environ. 36 (2002) 2743.
- [13] S. Houdier, S. Perrier, F. Domine, A. Cabanes, L. Legagneux, A.M. Grannas, C. Guimbaud, P.B. Shepson, H. Boudries, J.W. Bottenheim, Atmos. Environ. 36 (2002) 2609.
- [14] F. Domine, S. Houdier, A.S. Taillandier, W.R. Simpson, Atmos. Chem. Phys. 10 (2010) 919.
- [15] F. Domine, L. Rey-Hanot, Geophys. Res. Lett. 29 (2002) 1873.
- [16] A.M. Grannas, A.E. Jones, J. Dibb, M. Ammann, C. Anastasio, H.J. Beine, M. Bergin, J. Bottenheim, C.S. Boxe, G. Carver, G. Chen, J.H. Crawford, F. Domine, M.M. Frey, M.I. Guzman, D.E. Heard, D. Helmig, M.R. Hoffmann, R.E. Honrath, L.G. Huey, M. Hutterli, H.W. Jacob, P. Klan, B. Lefer, J. McConnell, J. Plane, R. Sander, J. Savarino, P.B. Shepson, W.R. Simpson, J.R. Sodeau, R. von Glasow, R. Weller, E.W. Wolff, T. Zhu, Atmos. Chem. Phys. 7 (2007) 4329.
- [17] M. Vogel, A. Büldt, U. Karst, Fresenius J. Anal. Chem. 366 (2000) 781.
- [18] S. Steinberg, I.R. Kaplan, Int. J. Environ. Anal. Chem. 18 (1984) 253.
- [19] D.W. Gunz, M.R. Hoffmann, Atmos. Environ. Part A 24 (1990) 1601.
- [20] R.J. Kieber, K. Mopper, Environ. Sci. Technol. 24 (1990) 1477.
- [21] J.W. Munger, D.J. Jacob, B.C. Daube, L.W. Horowitz, W.C. Keene, B.G. Heikes, J. Geophys. Res. 100 (1995) 9325.
- [22] K. Kawamura, S. Steinberg, I.R. Kaplan, Atmos. Environ. 30 (1996) 1035.
- [23] X. Zhou, K. Mopper, Mar. Chem. 56 (1997) 201.
- [24] K. Matsumoto, S. Kawai, M. Igawa, Atmos. Environ. 39 (2005) 7321.
- [25] K. Takeda, S. Katoh, N. Nakatani, H. Sakugawa, Anal. Sci. 22 (2006) 1509.
- [26] H. Wang, X. Zhang, Z. Chen, Environ. Chem. 6 (2009) 389.
- [27] W. Bednarski, L. Jedrychowski, E.G. Hammond, Z.L. Nikolov, J. Dairy Sci. 72 (1989) 2474.
- [28] S. Hara, M. Yamaguchi, Y. Takemori, T. Yoshitake, M. Nakamura, Anal. Chim. Acta 215 (1988) 267.
- [29] N.R. Neng, C.A.A. Cordeiro, A.P. Freire, J.M.F. Nogueira, J. Chromatogr. A 1169 (2007) 47.
- [30] L. Zardari, M. Khuhawar, A. Laghari, Chromatographia 70 (2009) 891.

- [31] K. Kawamura, *Anal. Chem.* 65 (1993) 3505.
- [32] R. Sempéré, K. Kawamura, *Atmos. Environ.* 28 (1994) 449.
- [33] R. Sempéré, K. Kawamura, *Atmos. Environ.* 30 (1996) 1609.
- [34] S. Matsunaga, K. Kawamura, *Anal. Chem.* 72 (2000) 4742.
- [35] S.N. Matsunaga, A.B. Guenther, Y. Izawa, C. Wiedinmyer, J.P. Greenberg, K. Kawamura, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 790.
- [36] M. Igawa, J.W. Munger, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989) 556.
- [37] S. Houdier, M. Legrand, D. Boturn, S. Croze, E. Defrancq, J. Lhomme, *Anal. Chim. Acta* 382 (1999) 253.
- [38] S. Houdier, S. Perrier, E. Defrancq, M. Legrand, *Anal. Chim. Acta* 412 (2000) 221.
- [39] F. Domine, A.S. Taillandier, S. Houdier, F. Parrenin, W.R. Simpson, T.A. Douglas, in: W.F. Kuhs (Ed.), *Physics and Chemistry of Ice*, Royal Society of Chemistry, UK, Cambridge, 2007, p. 27.
- [40] F. Domine, A.S. Taillandier, W.R. Simpson, K. Severin, *Geophys. Res. Lett.* 32 (2005) L13502.
- [41] C. Kruijsz, A. Berner, B. Brandner, in: P.M. Borrell, P. Borrell, T. Cvitas, W. Seiler (Eds.), *Proceedings of the EUROTRAC Symposium '92*, Academic Publishing bv, The Hague, 1993, p. 523.
- [42] B. Chaloner-Gill, C.J. Cheer, J.E. Roberts, W.B. Euler, *Macromolecules* 23 (1990) 4597.
- [43] L.A. Jones, C.K. Hancock, R.B. Seligman, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 228.
- [44] R.P. Gilbert, R.B. Brandt, *Anal. Chem.* 47 (1975) 2418.
- [45] G. Zurek, U. Karst, *Anal. Chim. Acta* 351 (1997) 247.
- [46] S.D. Richardson, T.V. Caughran, T. Poiger, Y. Guo, F.G. Crumley, *Ozone Sci. Eng.* 22 (2000) 653.
- [47] A. Lapolla, R. Flamini, T. Tonus, D. Fedele, A. Senesi, R. Reitano, E. Marotta, G. Pace, R. Seraglia, P. Traldi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 17 (2003) 876.
- [48] B.D. Pacolay, J.E. Ham, J.R. Wells, *J. Chromatogr. A* 1131 (2006) 275.
- [49] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 2006.
- [50] M. Kadirvel, A. Gbaj, D. Mansell, S.M. Miles, B. Arsic, E.V. Bichenkova, S. Freeman, *Tetrahedron* 64 (2008) 5598.
- [51] F.W. Fitzpatrick, J.D. Gettler, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 530.
- [52] F. Chastrette, M. Chastrette, C. Bracoud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1986) 822.
- [53] W.P. Hastings, C.A. Koehler, E.L. Bailey, D.O. De Haan, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8728.
- [54] K.W. Loeffler, C.A. Koehler, N.M. Paul, D.O. De Haan, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 6318.
- [55] Y.N. Lee, X. Zhou, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 749.
- [56] X. Zhou, G. Huang, K. Civerolo, J. Schwab, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2753.
- [57] L. Alvarez-Aviles, W.R. Simpson, T.A. Douglas, M. Sturm, D. Perovich, F. Domine, *J. Geophys. Res.* 113 (2008) D21304.
- [58] J.S. Bowman, J.W. Deming, *Geophys. Res. Lett.* 37 (2010) L13501.



Contents lists available at ScienceDirect

# Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jphotochem](http://www.elsevier.com/locate/jphotochem)

## Performance and selectivity of the terephthalic acid probe for $\bullet\text{OH}$ as a function of temperature, pH and composition of atmospherically relevant aqueous media

Tiffany Charbouillot<sup>a,b</sup>, Marcello Brigante<sup>a,b,\*</sup>, Gilles Mailhot<sup>a,b</sup>, Pratap Reddy Maddigapu<sup>c</sup>, Claudio Minero<sup>c</sup>, Davide Vione<sup>c,d,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, BP 10448, F-63000, Clermont-Ferrand, France

<sup>b</sup> CNRS, UMR 6505, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, BP 80026 F-63171 Aubière Cedex, France

<sup>c</sup> Dipartimento di Chimica Analitica<sup>1</sup>, Università di Torino, Via P. Giuria 5, 10125 Torino, Italy

<sup>d</sup> Centro Interdipartimentale NatRisk, Università di Torino, Via Leonardo da Vinci 44, 10095 Grugliasco (TO), Italy

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 January 2011

Received in revised form 1 April 2011

Accepted 17 May 2011

Available online 26 May 2011

#### Keywords:

Hydroxyl radical

Chemical probe

Fluorescence

Atmospheric oxidant

Aqueous phase

### ABSTRACT

In the present study, we investigated the performance and selectivity of terephthalic acid (TA) as a trapping molecule for the laboratory quantification of photogenerated  $\bullet\text{OH}$  in synthetic water (where the organic and inorganic concentration is perfectly controlled), adopted as a proxy of natural atmospheric water (i.e. cloud droplets). TA reacts with  $\bullet\text{OH}$  to yield 2-hydroxyterephthalic acid (TAOH). First, we focused our investigation on the reactivity of TA as a function of pH and temperature of laboratory-made solutions, by using nitrate and hydrogen peroxide as photochemical  $\bullet\text{OH}$  sources. For the pH dependence of the TAOH formation yield ( $Y_{\text{TAOH}}$ ), by fitting data using linear regression we obtained the relationship  $Y_{\text{TAOH}} = (0.0248 \pm 0.0059)\text{pH} + (0.046 \pm 0.035)$  at  $T = 288\text{ K}$ , in the pH range 3.9–7.5. For the temperature dependence we got  $Y_{\text{TAOH}} = (0.0059 \pm 0.0011)T - (1.50 \pm 0.31)$ , between 278 and 303 K at pH 5.4. Furthermore, the performance and selectivity of TA were assessed in the presence of different photochemical  $\bullet\text{OH}$  sources (nitrate and  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and scavengers (alcohols and carboxylic acids) at variable concentrations. These species are naturally present in the atmospheric aqueous phase. From these experiments we obtained the second-order reaction rate constant between TA and  $\bullet\text{OH}$ ,  $k_{\text{TA},\bullet\text{OH}} = (4.0 \pm 0.1) \times 10^9\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$  in aerated solution, at pH 6.0 and  $293 \pm 2\text{ K}$ .

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The quantification of the hydroxyl radical in aquatic systems and more particularly in atmospheric water is of great interest, because  $\bullet\text{OH}$  is a major oxidant. In the atmosphere, the relevant impact of  $\bullet\text{OH}$  (also called the “cleaning agent” of the atmosphere) on the chemical composition of the gas phase, of aerosols and of cloud droplets is well established [1–3]. In particular, aerosols and cloud droplets could modify the ground radiation budget and play the double role of cooling (reflecting the incident solar light) and reheating the Earth (greenhouse effect) [4–6]. This opposing role strongly depends on the chemical aerosol composition and, as a consequence, also on the photochemical fate of its constituents.

A large number of recent studies allow for a proper characterization of the main physico-chemical and chemical properties of the particles in the atmosphere [7]. However, as far as the reactive species (e.g.  $\bullet\text{OH}$ ) are concerned, the most important mechanisms of their photochemical generation and the relevant quantification techniques are still not completely understood or have not been characterized. The quantification of the possible sources and sinks of photogenerated radical species is a key step in assessing the transformation of organic and inorganic molecules in the atmosphere, including the formation of Humic-Like substances (HULIS) that may play an important role in photosensitized reactions [8].

Moreover, the current atmospheric models are able to predict the physico-chemical processes of the atmosphere, to prevent pollution episodes and help a policy targeted at the improvement of air quality. However, to predict the atmospheric fate of organic compounds, the models require more precise estimates of the radical reactions that take place in the gas, liquid and on the solid phases. The exact quantification of  $\bullet\text{OH}$  photogeneration in cloud water is, therefore, of paramount importance.

The radical  $\bullet\text{OH}$  in cloud water could be generated via ozone ( $\text{O}_3$ ) photolysis to electronically excited oxygen atoms  $\text{O}(^1\text{D})$ , followed by reaction with water. It could also reach the aqueous phase by dis-

\* Corresponding author at: Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, BP 10448, F-63000, Clermont-Ferrand, France. Tel.: +33 0473405514.

\*\* Corresponding author at: Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino, Via P. Giuria 5, 10125 Torino, Italy.

E-mail addresses: [marcello.brigante@univ-bpclermont.fr](mailto:marcello.brigante@univ-bpclermont.fr) (M. Brigante), [davide.vione@unito.it](mailto:davide.vione@unito.it) (D. Vione).

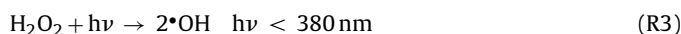
<sup>1</sup> <http://www.chimicadellambiente.unito.it>.

solution from the gas phase [1]. Moreover, atmospheric hydrogen peroxide is currently considered as an important photochemical source of hydroxyl ( $\bullet\text{OH}$ ) and hydroperoxyl ( $\text{HO}_2\bullet$ ) radicals [1]. In addition, inorganic species and organic pollutants present in the atmospheric aqueous phase such as  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , Fe complexes and more recently nitro-PAHs, are known sources of  $\bullet\text{OH}$  via photochemical and photosensitized reactions [9–12]. The relative importance of the cited  $\bullet\text{OH}$  sources is highly variable, depending on the composition of the aqueous phase.

Due to its high reactivity with the organic and inorganic constituents of atmospheric waters, the quantification of  $\bullet\text{OH}$  is extremely difficult. Moreover, reactive species such as triplet states, singlet oxygen and  $\text{NO}_x$  radicals could react with the  $\bullet\text{OH}$  probe molecules and perturb as a consequence the  $\bullet\text{OH}$  measurement. In order to determine its photochemical formation and to quantify  $\bullet\text{OH}$  in natural systems, different techniques are employed and different reactive molecules are used as probes: benzene, benzoic acid, salicylate, hydroxymethanesulfonate (HMSA) and more recently phthalhydrazide [13–16].

Fang and coworkers [17] investigated the possible reaction of  $\bullet\text{OH}$  with terephthalic acid (TA) upon addition to the aromatic ring. The authors reported that the main reaction was the attack of  $\bullet\text{OH}$  to produce 2-hydroxyterephthalic acid (TAOH) (see Fig. 1), quantifiable via fluorescence. The yield was estimated to be at least 84% in oxygen-free solution. However, the presence of oxygen enables ring-fragmentation reactions that reduce the hydroxylation yield to 35%. Unfortunately no literature data are available, to our knowledge, on the dependence of the TAOH formation yield as a function of pH, temperature and the presence of inorganic or organic compounds that could modify the chemical composition and the ionic strength of the solution [18–21]. These knowledge gaps could considerably hinder the applicability of TA as a molecular probe for  $\bullet\text{OH}$  quantification in laboratory studies.

Therefore, the aim of this work is to assess the suitability of terephthalic acid (TA) as a probe for photogenerated hydroxyl radical in water, using nitrate and hydrogen peroxide (both naturally present in atmospheric water [22,23]) as photochemical  $\bullet\text{OH}$  precursors:



In the first part of the work, we assessed the performance and selectivity of terephthalic acid as  $\bullet\text{OH}$  probe, studying the TAOH yield as a function of the pH and temperature of the aqueous solution. In the second part, we investigated on the reactivity of TA towards  $\bullet\text{OH}$ , photogenerated by nitrate and hydrogen peroxide, and on the impact that inorganic and organic compounds present in cloud water can have on the reaction.

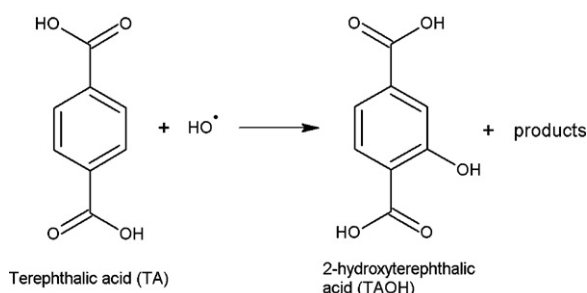


Fig. 1. TA and TAOH chemical structures.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Chemicals

Terephthalic acid (benzene-1,4-dicarboxylic acid) (Aldrich) and 2-hydroxyterephthalic acid (TAOH) (Atlantic Research Chemical), with a purity of 98 and 97%, respectively, were used without additional purification. NaOH,  $\text{HClO}_4$ , 2-propanol (HPLC grade) and other solvents were purchased from Aldrich.

The water used to prepare the solutions was purified with a Millipore water system (Millipore  $\alpha\text{Q}$ , resistivity  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ,  $\text{DOC} < 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ ). All synthetic solutions were stored in the dark at  $277 \text{ K}$  and their stability was checked regularly by ion chromatography. Fresh solutions doped with nitrate or  $\text{H}_2\text{O}_2$  were prepared before each experiment. The concentration of the stock solution of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in milli-Q water was determined using a molar absorption coefficient of  $38.1 \pm 1.4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  at  $240 \text{ nm}$  [24].

### 2.2. Quantification of TAOH in aqueous solution

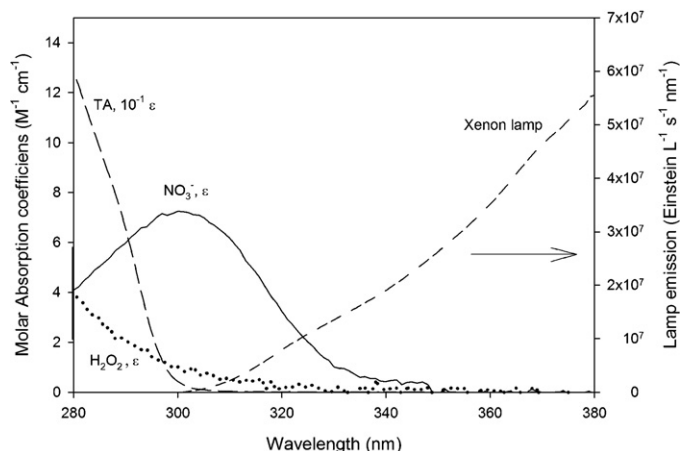
Two different setups were used to explore and understand the sensitivity and suitability of TA as probe for the quantification of  $\bullet\text{OH}$  in irradiated aqueous solutions.

Polychromatic irradiation followed by quantification of TA and TAOH concentration via HPLC analysis was used to explore the effect of pH and temperature on the phototransformation yield of TA into TAOH. The adopted procedure was the following: 40 mL of TA solution with nitrate (or  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) were irradiated in a thermostated cylindrical reactor under polychromatic radiation ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ), generated by a 1000 W Xenon lamp equipped with a Pyrex filter. At fixed time intervals an aliquot of the solution ( $200 \mu\text{L}$ ) was withdrawn and analyzed by HPLC (Waters Alliance instrument) equipped with UV-visible and fluorescence detectors. The column used was a Hypersil BDS C18 ( $5 \mu\text{m}$ ,  $125 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ ). The samples were eluted with a gradient of  $\text{CH}_3\text{CN}$  (A) and  $\text{H}_2\text{O}$  (B), the latter containing 5 mM tetrabutylammonium bromide at pH 2.8, adjusted with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . The gradient used was: 80% (B) at  $t=0$ , to 70% (B) at  $t=15 \text{ min}$  and keep for 1 min, back to the initial conditions in 1 min and keep for 2 min. TAOH was detected by fluorescence ( $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$  and  $\lambda_{\text{em}} = 420 \text{ nm}$ ), TA by UV-vis absorption at  $240 \text{ nm}$ . The flow rate was  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , the injection volume  $50 \mu\text{L}$ . The column was thermostated at  $293 \text{ K}$  and, under such conditions, the retention times were (min): TA (4.9) and TAOH (11.8).

The time evolution of TA was fitted with pseudo-first order decay equations of the form  $C_t = C_0 \exp(-k_{\text{TA}}^{\text{d}} t)$ , where  $C_t$  is the concentration of TA at the time  $t$ ,  $C_0$  its initial concentration, and  $k_{\text{TA}}^{\text{d}}$  the pseudo-first order degradation rate constant of TA. The initial degradation rate of TA is  $k_{\text{TA}}^{\text{d}} C_0$ . The time evolution of TAOH was fitted with  $C'_t = k_{\text{TAOH}}^{\text{f}} C_0 (k_{\text{TAOH}}^{\text{d}} - k_{\text{TA}}^{\text{d}})^{-1} [\exp(-k_{\text{TA}}^{\text{d}} t) - \exp(-k_{\text{TAOH}}^{\text{d}} t)]$ , where  $k_{\text{TAOH}}^{\text{f}}$  and  $k_{\text{TAOH}}^{\text{d}}$  are the pseudo-first order rate constants for the formation and the degradation of TAOH, respectively. The initial formation rate of TAOH is  $k_{\text{TAOH}}^{\text{f}} C_0$ . The error bounds associated to the rate data represent  $\mu \pm \sigma$ , derived from the scattering of the experimental data around the fitting curves (intra-series variability).

To check the reactivity of TA towards different  $\bullet\text{OH}$  sources at variable concentrations, we proceeded as follows: 3 mL of TA solution ( $50 \mu\text{M}$  if not otherwise specified) were irradiated in a stirred quartz cuvette (Hellma QS) under monochromatic light ( $313 \text{ nm}$ ) by means of a Hg 200 W lamp (ORIEL) equipped with a monochromator. The incident photon flux at  $313 \text{ nm}$  was measured as  $12 \text{ W m}^{-2}$  using ferrioxalate actinometry [25]. At fixed time intervals during irradiation, the cuvette was transferred into a Perkin-Elmer MPF 3 L spectrofluorimeter. The formation of  $\bullet\text{OH}$  was monitored from the





**Fig. 2.** Emission spectrum of the 1000 W xenon lamp (with Pyrex filter) (long-dashed line), molar absorption coefficients of the aqueous solutions of terephthalic acid (short-dashed line), nitrate (solid line) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (dotted line).

fluorescence of TAOH ( $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{em}} = 420 \text{ nm}$ ), quantifiable using standard solutions. TAOH derives from the  $\bullet\text{OH}$ -mediated oxidation of TA. Monochromatic irradiation experiments were carried out at ambient temperature ( $293 \pm 2 \text{ K}$ ). It should be noted that the direct determination of TAOH by fluorescence spectroscopy is much easier and faster than the HPLC analysis.

Fig. 2 reports the emission spectrum of the 1000 W xenon lamp, measured with an Ocean Optics SD 2000 CCD spectrophotometer (calibrated by using a DH-2000-CAL Deuterium Tungsten Halogen reference lamp), and the absorption spectra of TA, nitrate and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , measured with a Varian Cary 300 UV-vis spectrophotometer.

### 2.3. Hydroxylation yield of TA into TAOH

The hydroxylation yield of TA into TAOH ( $Y_{\text{TAOH}}$ ) in the presence of  $\bullet\text{OH}$  was determined as the ratio between the initial formation rate of TAOH ( $R_{\text{TAOH}}^{\text{f}}$ ) and the initial degradation rate of TA ( $R_{\text{TA}}^{\text{d}}$ ). For each experiment, a control was carried out to evaluate the possible formation of TAOH in the dark. The initial formation rate of TAOH was then calculated as  $R_{\text{TAOH}}^{\text{f}} = R_{\text{TAOH}}^{\text{irradiation}} - R_{\text{TAOH}}^{\text{dark}}$ , where  $R_{\text{TAOH}}^{\text{irradiation}}$  and  $R_{\text{TAOH}}^{\text{dark}}$  are the formation rates of TAOH with and without irradiation, respectively. No dark formation of TAOH was appreciated with nitrate as the  $\bullet\text{OH}$  source, while in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  the dark formation of TAOH had to be taken into account to calculate  $R_{\text{TAOH}}^{\text{f}}$ . In order to evaluate the possible formation of TAOH and the degradation of TA under the adopted photochemical conditions, both molecules were irradiated in ultra-pure water for 20 min under polychromatic and monochromatic wavelengths. No variations of the UV-vis spectrum and fluorescence signal were noticed.

## 3. Results and discussion

The goal of this work is to assess the performance and sensitivity of TA as a probe for  $\bullet\text{OH}$  production upon irradiation of laboratory-made solutions, where the  $\bullet\text{OH}$  sources and sinks can be easily controlled and quantified. In the first part we investigated the pH and temperature dependence of the reactivity of TA towards  $\bullet\text{OH}$ , produced by irradiation of nitrate or  $\text{H}_2\text{O}_2$ . We continued our work by investigating the role of single constituents of atmospheric cloud water such as  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and carboxylic acids, in order to assess the suitability of TA as an  $\bullet\text{OH}$  probe in such media. In Table S1 (Supporting Information, hereafter SI), we report the concentration of major organic (carboxylic acids) and inorganic constituents of artificial cloud water used during this work. The adopted concentration values and the studied ranges of pH (3.9–7.5) and temperature

(278–303 K) were chosen with the purpose of obtaining conditions that are relevant to atmospheric waters [1,22]. Also note that Fe(II) and Fe(III) were not adopted here as  $\bullet\text{OH}$  sources, because their complex aqueous chemistry makes it difficult to quantify their importance as sources of hydroxyl radicals in atmospheric waters, which may well be limited under many conditions [20]. Fe(II) and Fe(III) might be associated with Fenton and Fenton-like reactions that produce oxidizing species, the exact nature of which is still under dispute ( $\bullet\text{OH}$  and/or ferryl ion) and, for this reason, is not exactly quantifiable [26]. These considerations do not support the use of Fe(III) and/or the Fenton reaction to test an  $\bullet\text{OH}$  probe. Ozone was also not adopted as  $\bullet\text{OH}$  source because, although important in the (photo)chemistry of atmospheric water droplets [12], due to its very short lifetime it would play a negligible role as  $\bullet\text{OH}$  source in most laboratory investigations.

### 3.1. TAOH formation yield: effect of pH

To analyze the pH dependence of the yield of the reaction  $\text{TA} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{TAOH}$ , solutions containing  $200 \mu\text{M}$  TA and  $200 \mu\text{M}$  nitrate in the pH range 3.9–7.5 were irradiated. The temperature of the solution was settled at  $288 \pm 1 \text{ K}$ . As shown in Fig. 3A, the formation yield of TAOH ( $Y_{\text{TAOH}}$ ) decreased with decreasing pH, ranging from 0.23 to 0.15 at pH 7.5 and 3.9, respectively. A linear correlation between  $Y_{\text{TAOH}}$  and pH followed the relationship  $Y_{\text{TAOH}} = (0.0248 \pm 0.0059) \text{ pH} + (0.046 \pm 0.035)$  ( $R^2 = 0.85$  from linear regression analysis). Error bounds represent  $\pm 1\sigma$ . The Spearman test indicated that the linear correlation is statistically significant ( $p < 0.03$ ).

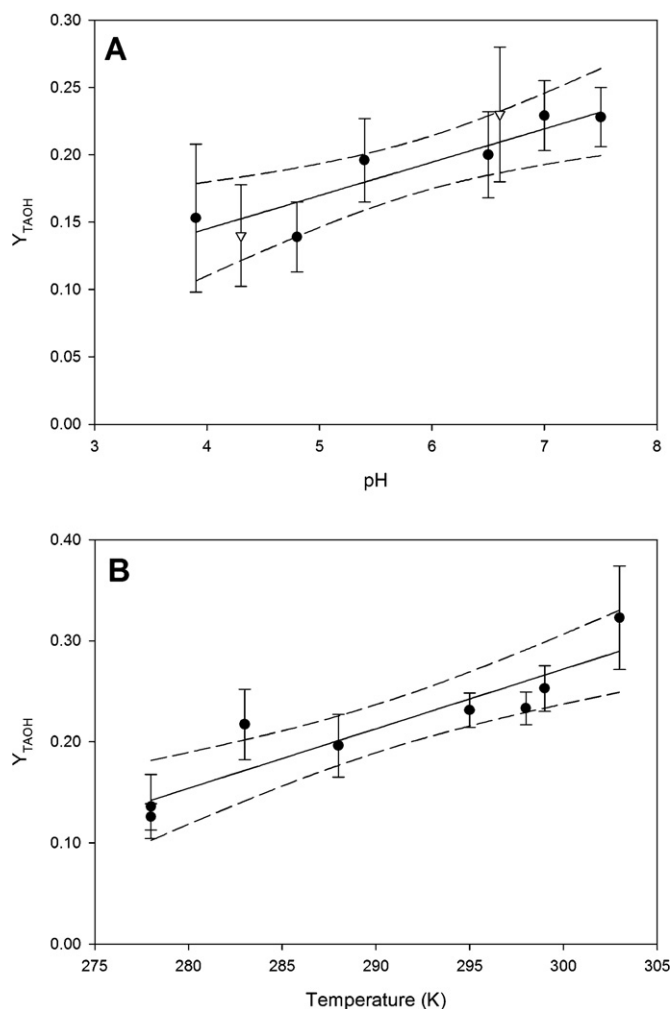
The pH values could affect the reactivity of TA towards  $\bullet\text{OH}$ , or the photoformation yield of  $\bullet\text{OH}$  from nitrate (see reaction (R1)). To discriminate among the two processes, similar experiments were carried out by irradiating  $4 \mu\text{M}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  in the presence of  $200 \mu\text{M}$  TA, at pH 4.3 and 6.7. The results, shown in Fig. 3A (empty triangles), are in agreement with those obtained from nitrate photolysis. Because the  $\bullet\text{OH}$  photogeneration by  $\text{H}_2\text{O}_2$  does not depend on pH [22,27], it is possible to conclude that the observed pH trend of  $Y_{\text{TAOH}}$  is caused by the reactivity between TA and  $\bullet\text{OH}$  and, therefore, can be generalized to photochemical systems other than nitrate under irradiation. The pH trend of  $Y_{\text{TAOH}}$  should be taken into account when studying the formation of  $\bullet\text{OH}$  by use of TA in natural samples.

Note that TA is a dicarboxylic acid with  $\text{pK}_a$  values of 3.52 and 4.46 [28]. Therefore, over most of the studied pH range the doubly dissociated form would prevail, which could not account for the observed pH effect. Given the relatively complex reaction pathways that define  $Y_{\text{TAOH}}$  through competition between ring addition and ring cleavage [17], it is possible that the pH effect derives from equilibria involving one or more reaction intermediates.

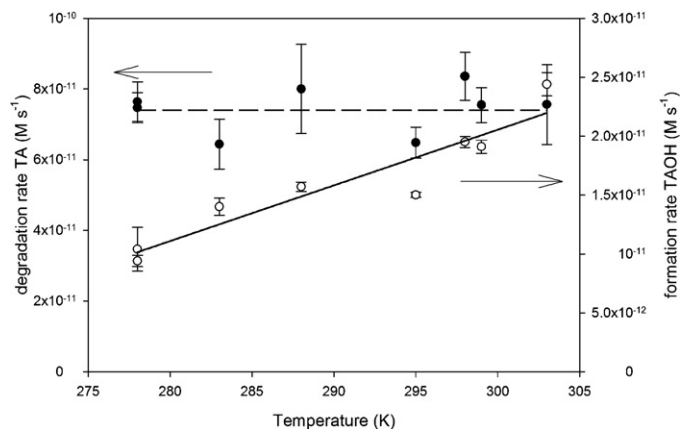
### 3.2. Effect of the temperature

The temperature effect on the reaction  $\text{TA} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{TAOH}$  was investigated upon irradiation of  $200 \mu\text{M}$  TA in the presence of  $200 \mu\text{M}$   $\text{NO}_3^-$  at pH 5.4, between 278 and 303 K. The value of  $Y_{\text{TAOH}}$  at 278 K ( $0.13 \pm 0.03$ ) was approximately 40% of that obtained at 303 K ( $0.32 \pm 0.05$ ). Moreover, as shown in Fig. 3B, the data could be fitted with the linear regression  $Y_{\text{TAOH}} = (0.0059 \pm 0.0011)T - (1.50 \pm 0.31)$  ( $R^2 = 0.84$  from linear regression analysis). The Spearman test indicated that the linear correlation is statistically significant ( $p < 0.005$ ).

In analogy with the case of pH, the effect of temperature on  $Y_{\text{TAOH}}$  could depend on the photogeneration yield of  $\bullet\text{OH}$  from nitrate and/or on TA reactivity. To clarify this point, the degradation and formation rates of TA and TAOH were plotted as a function of solution temperature. As shown in Fig. 4, the degradation rate of TA ( $k_{\text{TA}}^{\text{d}}$ ) is close to  $\sim 7.4 \times 10^{-11} \text{ M s}^{-1}$ , while the



**Fig. 3.** pH (A) and temperature (B) dependence of the TAOH yield, obtained under polychromatic wavelength irradiation ( $\lambda > 300$  nm) of aqueous solutions containing 200  $\mu\text{M}$  TA and 200  $\mu\text{M}$  nitrate (filled circles) or 4  $\mu\text{M}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (empty triangles). The temperature of (A) was settled at  $288 \pm 1$  K and pH was changed by using  $\text{HClO}_4$  or  $\text{NaOH}$ . The experiments in (B) were performed at pH 5.4. The solid line represents the linear fit of the experimental data and the dashed line denotes the 95% confidence interval of this fit.



**Fig. 4.** Degradation and formation rates ( $\text{M s}^{-1}$ ) of TA (filled circles, dashed line) and TAOH (empty circles, solid line), respectively, as a function of solution temperature. The errors bars represent  $\pm 1\sigma$ , based on the fit of the experimental data.

**Table 1**

Quantum yield of  $\cdot\text{OH}$  formation from nitrate photolysis in aqueous solution, and comparison with literature data.

Scavenger	$\lambda$ (nm)	$T$ (K)	pH	$\Phi_{\cdot\text{OH}}$ ( $\times 10^3$ )	Ref.
Butyl chloride, nitrobenzene $\text{SCN}^-$	313	293	6.2–8.2	$1.3 \pm 0.2$	[29]
		303		$1.7 \pm 0.3$	
2-Propanol	308	293	4–9	$1.5 \pm 0.3$	[28]
		298		$1.7 \pm 0.3$	
Cyclopentene	305	295	5.6	$1.0 \pm 0.1$	[27]
				$0.92 \pm 0.04$	
Terephthalic acid	313	293	5.1	$1.2 \pm 0.2$	This work
			6.0	$1.6 \pm 0.4$	
			7.6	$1.4 \pm 0.1$	

formation rate of TAOH shows a temperature dependence and ranges from  $1.0 \times 10^{-11} \text{ M s}^{-1}$  at 278 K to  $2.4 \times 10^{-11}$  at 303 K. It is also possible to obtain a linear dependence of the TAOH formation rate on the temperature:  $R_{\text{TAOH}}^f = (4.73 \pm 0.71) \times 10^{-13} T - (1.21 \pm 0.21) \times 10^{-10}$ . TA is the main  $\cdot\text{OH}$  scavenger in the studied systems, thus  $R_{\text{TA}}^d$  would be equal to the formation rate of  $\cdot\text{OH}$  by nitrate. Because  $R_{\text{TA}}^d$  does not show any significant temperature dependence (the value is always close to  $7.4 \times 10^{-11} \text{ M s}^{-1}$ ) compared to  $R_{\text{TAOH}}^f$  (see Fig. 4), we can argue that the formation of  $\cdot\text{OH}$  upon nitrate photolysis is unaffected by temperature. The temperature variation of  $Y_{\text{TAOH}}$  would thus be accounted for by changes in the reaction pathways of the hydroxylation process.

### 3.3. Nitrate and hydrogen peroxide photolysis

A major issue to be tested is that the TAOH formation rate really measures the rate of  $\cdot\text{OH}$  production through the yield  $Y_{\text{TAOH}}$ . Fig. S2A (SI) reports the time evolution of the fluorescence intensity at 420 nm, upon irradiation at 313 nm of solutions containing different concentrations of nitrate (from 50  $\mu\text{M}$  to 1 mM) in the presence of 50  $\mu\text{M}$  TA. The linear increase of the fluorescence intensity with the irradiation time enabled the calculation of the formation rate of TAOH from the line slope. The linearity of the TAOH initial formation rate vs. nitrate and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration is shown in Fig. S2B (SI).

Irradiation of 200  $\mu\text{M}$   $\text{NO}_3^-$  with different TA concentrations (50, 300 and 500  $\mu\text{M}$ ) was performed to determine the amount of TA necessary to trap all the photogenerated  $\cdot\text{OH}$ . If the amount of TA is high enough to react rapidly with all the  $\cdot\text{OH}$  radicals,  $R_{\text{TAOH}}^f$  would depend on the rate of  $\cdot\text{OH}$  formation and would, therefore, be independent of the TA concentration. The experimental data confirm such a condition and suggest that the adopted 50  $\mu\text{M}$  TA is able to quantitatively trap  $\cdot\text{OH}$  produced by nitrate photolysis in water.

### 3.4. Quantum yield of $\cdot\text{OH}$ production

In order to compare the use of TA with other methods of  $\cdot\text{OH}$  quantification, the quantum yield values ( $\Phi_{\cdot\text{OH}}$ ) obtained upon nitrate photolysis in this and other studies are reported in Table 1. From the experimental data of  $Y_{\text{TAOH}}$  obtained during this work we were able to derive the quantum yield  $\Phi_{\cdot\text{OH}}$  of nitrate photolysis at 313 nm, as  $0.0012 \pm 0.002$ ,  $0.016 \pm 0.004$  and  $0.014 \pm 0.001$  at  $T = 298$  K, for pH 5.1, 6.0 and 7.6, respectively. The estimated  $\cdot\text{OH}$  quantum yield values ( $\Phi_{\cdot\text{OH}}$ ) are in good agreement with the published data obtained under similar pH and temperature conditions [29–31]. It can be concluded that TA is a suitable molecule for  $\cdot\text{OH}$  detection.

### 3.5. Effect of inorganic ions

The assessment of the role of inorganic ions, as species able to interfere with the reaction  $\text{TA} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{TAOH}$ , was carried out in the presence of acetic, formic, succinic and oxalic acids as major organic compounds identified in the cloud aqueous phase (see Table S1, SI) [32].

Experiments were carried out with 50  $\mu\text{M}$  TA and different amounts of nitrate (200  $\mu\text{M}$ , 700  $\mu\text{M}$  and 2 mM). No change in the initial formation rate of TAOH was observed upon addition of inorganic ions relevant to the atmospheric aqueous phase, such as  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  [33]. The data also indicate that  $Y_{\text{TAOH}}$  is independent of the ionic strength ( $I$ ) of the solution in the range of  $I = 250 \mu\text{M} - 2 \text{ mM}$ . Therefore, it is concluded that these ions do not interfere with the TA/TAOH probe reaction, under conditions that are relevant to the atmospheric aqueous phase.

### 3.6. $\bullet\text{OH}$ formation rate and reaction rate constant between TA and $\bullet\text{OH}$

In order to derive the second-order rate constant between TA and  $\bullet\text{OH}$ , aqueous solutions of 50  $\mu\text{M}$  TA were irradiated in the presence of 200  $\mu\text{M}$   $\text{NO}_3^-$  or 200  $\mu\text{M}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , with the addition of different concentration values of 2-propanol (2Pr). This alcohol is a  $\bullet\text{OH}$  scavenger, with a second-order rate constant  $k_{2\text{Pr},\bullet\text{OH}} = 1.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [34].

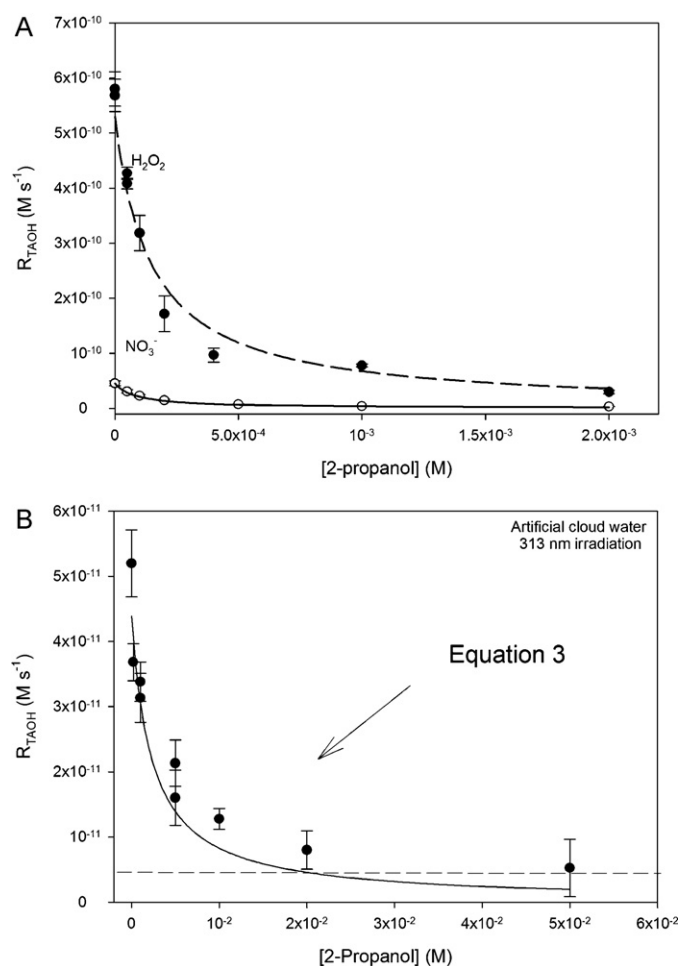
In the case of nitrate, which does not react with  $\bullet\text{OH}$ , there is only competition between TA and 2-propanol for reaction with  $\bullet\text{OH}$ . With  $R_{\text{OH},\text{NO}_3^-}$  as the formation rate of  $\bullet\text{OH}$  upon irradiation of nitrate one obtains:

$$R_{\text{TAOH},\text{NO}_3^-}^f = \frac{Y_{\text{TAOH}} R_{\text{OH},\text{NO}_3^-} k_{\text{TA},\bullet\text{OH}} [\text{TA}]}{k_{\text{TA},\bullet\text{OH}} [\text{TA}] + k_{2\text{Pr},\bullet\text{OH}} [2\text{Pr}]} \quad (1)$$

From the data fitting of the nitrate experiment with Eq. (1), which is reported in Fig. 5A, and by using  $Y_{\text{TAOH}} = 0.19$ , we obtained  $R_{\text{OH},\text{NO}_3^-} = (2.01 \pm 0.11) \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$  and  $k_{\text{TA},\bullet\text{OH}} = (3.9 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . The photolysis of  $\text{H}_2\text{O}_2$  is also a rather clean source of  $\bullet\text{OH}$  (R3), although the reaction between  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\bullet\text{OH}$  introduces some complications into the system ( $k_{\text{H}_2\text{O}_2,\bullet\text{OH}} = 2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [34]. However, the formation of  $\text{HO}_2\bullet/\text{O}_2\bullet^-$  might only cause limited interference because hydroperoxide and superoxide are poorly reactive. In the presence of irradiated  $\text{H}_2\text{O}_2$ , there is competition for photogenerated  $\bullet\text{OH}$  between  $\text{H}_2\text{O}_2$  itself, TA and 2-propanol. With  $R_{\text{OH},\text{H}_2\text{O}_2}$  as the formation rate of  $\bullet\text{OH}$  upon irradiation of hydrogen peroxide and  $k_{\text{TA},\bullet\text{OH}}$  as the reaction rate constant between TA and  $\bullet\text{OH}$ , upon application of the steady-state approximation to  $[\bullet\text{OH}]$  one derives the following equation:

$$R_{\text{TAOH},\text{H}_2\text{O}_2}^f = \frac{Y_{\text{TAOH}} R_{\text{OH},\text{H}_2\text{O}_2} k_{\text{TA},\bullet\text{OH}} [\text{TA}]}{k_{\text{TA},\bullet\text{OH}} [\text{TA}] + k_{\text{H}_2\text{O}_2,\bullet\text{OH}} [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{2\text{Pr},\bullet\text{OH}} [2\text{Pr}]} \quad (2)$$

From the fit with Eq. (2) of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  data, which is reported in Fig. 5A, and by using  $Y_{\text{TAOH}} = 0.19$  we obtained  $R_{\text{OH},\text{H}_2\text{O}_2} = (2.62 \pm 0.14) \times 10^{-9} \text{ M s}^{-1}$  and  $k_{\text{TA},\bullet\text{OH}} = (4.1 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Note the very good agreement of the  $k_{\text{TA},\bullet\text{OH}}$  values obtained upon irradiation of nitrate and  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The agreement constitutes further evidence of the suitability of TA as  $\bullet\text{OH}$  probe. The value of the second-order rate constant between TA and  $\bullet\text{OH}$  obtained in these experiments compares well with the results of Saran and Summer [35]. These authors reported a reaction rate constant  $k_{\text{TA},\bullet\text{OH}} = 3.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , showing a possible competition of the probe molecule (TA) with biomolecules under physiological conditions.



**Fig. 5.** (A) Initial formation rate of TAOH from 50  $\mu\text{M}$  TA, upon 313 nm irradiation of 200  $\mu\text{M}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (filled circles, dashed line) and 200  $\mu\text{M}$   $\text{NO}_3^-$  (empty circles, solid line), as a function of the concentration of 2-propanol. The solid curve shows the fit with Eq. (1) and the dashed curve the fit with Eq. (2). (B) Initial formation rate of TAOH from 50  $\mu\text{M}$  TA, upon 313 nm irradiation of artificial cloud water, as a function of the concentration of 2-propanol. The solid curve shows the fit with Eq. (3). The errors bars represent  $\pm 2\sigma$ , based on the fit of the experimental data. The dashed line represents our detection limit for  $R_{\text{TAOH}}^f \sim 5 \times 10^{-12} \text{ M s}^{-1}$ .

The data obtained with both  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  suggest that TA undergoes selective reaction with  $\bullet\text{OH}$ , with rate constant  $k_{\text{TA},\bullet\text{OH}} = (4.0 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

### 3.7. $\bullet\text{OH}$ quantification in artificial cloud water

As discussed in the materials and methods section, synthetic solutions were used as proxies of cloud water composition.

To evaluate the adequate concentration of TA needed to quantitatively determine  $\bullet\text{OH}$  photoformation in synthetic cloud water, a series of experiments was performed and the results indicated a plateau of  $R_{\text{TAOH}}^f$  for  $[\text{TA}] > 900 \mu\text{M}$ .

Further experiments were carried out with 1 mM TA in artificial cloud water, with the composition reported in Table S1. Fig. 5B reports  $R_{\text{TAOH}}^f$ , upon 313 nm irradiation of artificial cloud water, as a function of the concentration of added 2-propanol. In the systems under study, the expected source of  $\bullet\text{OH}$  is nitrate and the possible scavengers are TA, 2-propanol and the organic acids. The reaction rate constants with  $\bullet\text{OH}$  are  $1.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (2-propanol),  $7.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (acetic acid),  $2.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (formic acid),  $5.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (succinic acid), and  $7.7 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (oxalic acid) [34,36]. For the reaction rate constant of TA with  $\bullet\text{OH}$ , we used

$4.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  as previously evaluated in this paper. The experimental data reported in Fig. 5B were fitted with the following equation:

$$R_{\text{TAOH}}^f = \frac{Y_{\text{TAOH}} R_{\bullet\text{OH}, \text{NO}_3^-} k_{\text{TA}, \text{OH}} [\text{TA}]}{k_{\text{TA}, \text{OH}} [\text{TA}] + k_{2\text{Pr}, \bullet\text{OH}} [2\text{Pr}] + \sum_i k_{S_i} [S_i]} \quad (3)$$

where  $Y_{\text{TAOH}} \times R_{\bullet\text{OH}, \text{NO}_3^-}$  was the only fit variable. The value of  $\sum_i k_{S_i} [S_i]$  was calculated as the sum of the contributions of 20.0  $\mu\text{M}$  acetic acid, 14.5  $\mu\text{M}$  formic acid, 1.5  $\mu\text{M}$  succinic acid and 3.0  $\mu\text{M}$  oxalic acid, with the reaction rate constants reported above.  $\sum_i k_{S_i} [S_i] = 4.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  was obtained. Fig. 5B shows the very good fit of Eq. (3) to the experimental data, taking into account the detection limit of our measures quantified as  $5 \times 10^{-12} \text{ M s}^{-1}$  (obtained by taking into account the signal-to noise ratio of the fluorescence detection system). It is further confirmed that TA is a good  $\bullet\text{OH}$  probe under the adopted conditions and that, for instance, its reaction yield with  $\bullet\text{OH}$  is not modified by the adopted cloud water components (organic acids and inorganic anions). This conclusion is further supported by the agreement between the value of  $R_{\bullet\text{OH}, \text{NO}_3^-}$  measured in artificial cloud water containing 200  $\mu\text{M}$  nitrate ( $(2.00 \pm 0.03) \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$ ) and that reported in Fig. 5A for 200  $\mu\text{M}$  nitrate alone ( $(2.01 \pm 0.11) \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$ ).

#### 4. Conclusions and atmospheric implications

This paper shows that the reaction between TA and  $\bullet\text{OH}$  in oxygenated solution gives TAOH, with pH and temperature trends that should be taken into account for a laboratory quantification of  $\bullet\text{OH}$  photogeneration in atmospheric waters. The values of  $Y_{\text{TAOH}}$  are not affected by common cloud water components such as inorganic anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ) and carboxylic acids (formic, acetic, succinic, oxalic), at atmospherically relevant concentration. TA appears as a more selective  $\bullet\text{OH}$  probe compared to nitrobenzene and benzoic acid, which undergo significant interference by additional reactive species (possibly nitrogen dioxide and atomic oxygen) that are produced by nitrate photolysis [37]. In oxygenated solution the TAOH yield is relatively low compared to the phenol yield from benzene, but the reverse is true in oxygen-free solution [17,38]. Two important advantages of TA versus benzene are the safer use and the limited volatility, which allows the degradation rate of TA to be taken into account. In contrast, that of benzene is often biased by volatilization [31,37]. The accurate determination of the rate of TA degradation in addition to TAOH formation is interesting as it allows the use of  $Y_{\text{TAOH}}$  to identify possible interference. That would be more useful in surface-water photochemistry, where the excited triplet states of organic compounds are likely to play a more important role than in atmospheric waters [39,40]. Moreover, the fluorescence of TAOH allows more sensitive detection (by direct fluorescence spectroscopy or HPLC-Fluorescence) compared to non-fluorescent compounds.

#### Acknowledgements

GM acknowledges the support of the INSU-CNRS through the LEFE-CHAT and ORE BEAM projects. GM and MB also thank the Auvergne region for the PhD grant provided to TC and the support of "Fédération des Recherches en Environnement". DV and CM acknowledge the financial support of PNRA-Progetto Antartide. DV also acknowledges support from MIUR-PRIN 2007 (2007L8Y4NB, Area 02, project no. 36). The work of PRM in Torino was supported by a Marie Curie International Incoming Fellowship (IIF), under FP7 (contract no. PIIF-GA-2008-219350).

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jphotochem.2011.05.003.

#### References

- [1] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, Chemistry of the Upper and Low Atmosphere, Academic Press, San Diego, 2000.
- [2] A.R. Ravishankara, Introduction: atmospheric chemistry long-term issues, Chem. Rev. 103 (2003) 4505–4508.
- [3] H. Herrmann, Kinetics of aqueous phase reactions relevant for atmospheric chemistry, Chem. Rev. 103 (2003) 4691–4716.
- [4] IPCC, Summary for policy makers: a report of working group I of the intergovernmental panel on climate change, in: World Meteorological Organisation, United Nations Environment Programme, Geneva, 2001.
- [5] D. Kim, V. Ramanathan, Solar radiation budget and radiative forcing due to aerosols and clouds, J. Geophys. Res. 113 (2008).
- [6] I. Koren, L. Oreopoulos, G. Feingold, L.A. Remer, O. Altaratz, How small is a small cloud? Atmos. Chem. Phys. 8 (2008) 3855–3864.
- [7] K. Müller, S. Lehmann, D. van Pinxteren, T. Gnauk, N. Niedermeier, A. Wiedensohler, H. Herrmann, Particle characterization at the Cape Verde atmospheric observatory during the 2007 RHaMBLe intensive, Atmos. Chem. Phys. 10 (2010) 2709–2721.
- [8] E.R. Graber, Y. Rudich, Atmospheric HULIS: how humic-like are they? A comprehensive and critical review, Atmos. Chem. Phys. 6 (2006) 729–753.
- [9] M. Brigante, T. Charbouillot, D. Vione, G. Mailhot, Photochemistry of 1-Nitronaphthalene: a potential source of singlet oxygen and radical species in atmospheric waters, J. Phys. Chem. A 114 (2010) 2830–2836.
- [10] B.C. Faust, J. Hoigné, Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain, Atmos. Environ. 24 (1990) 79–89.
- [11] J. Mack, J.R. Bolton, Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review, J. Photochem. Photobiol. A 128 (1999) 1–13.
- [12] P. Warneck, The relative importance of various pathways for the oxidation of sulfur dioxide and nitrogen dioxide in sunlit continental fair weather clouds, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 5471–5483.
- [13] C. Anastasio, K.G. McGregor, Chemistry of fog waters in California's Central Valley. 1. In situ photoformation of hydroxyl radical and singlet molecular oxygen, Atmos. Environ. 35 (2001) 1079–1089.
- [14] B.C. Faust, J.M. Allen, Aqueous-phase photochemical formation of hydroxyl radical in authentic cloudwaters and fogwaters, Environ. Sci. Technol. 27 (1993) 1221–1224.
- [15] B. Bektasoglu, M. Özyürek, K. Güçlü, R. Apak, Hydroxyl radical detection with a salicylate probe using modified CUPRAC spectrophotometry and HPLC, Talanta 77 (2008) 90–97.
- [16] C.J. Miller, A.L. Rose, T.D. Waite, Phthalhydrazide chemiluminescence method for determination of hydroxyl radical production: modifications and adaptations for use in natural systems, Anal. Chem. 83 (2011) 261–268.
- [17] X. Fang, G. Mark, C. von Sonntag, OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions. Part I. The chemistry underlying the terephthalate dosimeter, Ultrason. Sonochem. 3 (1996) 57–63.
- [18] W. Freinbichler, L. Bianchi, M.A. Colivicchi, C. Ballini, K.F. Tipton, W. Linert, L.D. Corte, The detection of hydroxyl radicals in vivo, J. Inorg. Biochem. 102 (2008) 1329–1333.
- [19] K.-i. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Detection of active oxidative species in TiO<sub>2</sub> photocatalysis using the fluorescence technique, Electrochem. Commun. 2 (2000) 207–210.
- [20] L. Villeneuve, L. Alberti, J.P. Steghens, J.M. Lancelin, J.L. Mestas, Assay of hydroxyl radicals generated by focused ultrasound, Ultrason. Sonochem. 16 (2009) 339–344.
- [21] J.C. Barreto, G.S. Smith, N.H.P. Strobel, P.A. McQuillin, T.A. Miller, Terephthalic acid: a dosimeter for the detection of hydroxyl radicals in vitro, Life Sci. 56 (1994) 89–96.
- [22] M. Parazols, Physical-chemical characterization and reactivity of cloud aqueous phase collected at the top of puy de Dôme. Ph.D. dissertation in Blaise Pascal University, Clermont-Ferrand (2007).
- [23] A. Marinoni, M. Parazols, M. Brigante, L. Deguillaume, P. Amato, A.-M. Delort, P. Laj, G. Mailhot, Hydrogen peroxide in natural cloud water: sources and photoreactivity, Atmos. Res. doi:10.1016/j.atmosres.2011.02.013.
- [24] W.L. Miller, D.R. Kester, Hydrogen peroxide measurement in seawater by (*p*-hydroxyphenyl)acetic acid dimerization, Anal. Chem. 60 (2002) 2711–2715.
- [25] C.G. Hatchard, C.A. Parker, A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, Proc. R. Soc. Lond. A 235 (1956) 518–536.
- [26] S.H. Bossmann, E. Oliveros, M. Kantor, S. Niebler, A. Bonfill, N. Shahin, M. Würner, A.M. Braun, New insights into the mechanisms of the thermal Fenton reactions occurring using different iron(II)-complexes, Water Sci. Technol. 49 (2004) 75–80.
- [27] L. Chu, C. Anastasio, Formation of hydroxyl radical from the photolysis of frozen hydrogen peroxide, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 6264–6271.
- [28] A.E. Martell, R.M. Smith, R.J. Motekaitis, Critically selected stability constant of metal complexes database, version 4.0 (1997).

- [29] R. Zellner, M. Exner, H. Herrmann, Absolute OH quantum yields in the laser photolysis of nitrate, nitrite and dissolved H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 308 and 351 nm in the temperature range 278–353 K, *J. Atmos. Chem.* 10 (1990) 411–425.
- [30] R.G. Zepp, J. Hoigne, H. Bader, Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 443–450.
- [31] P. Warneck, C. Wurzinger, Product quantum yields for the 305-nm photodecomposition of nitrate in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6278–6283.
- [32] <http://www.obs.univ-bpclermont.fr/SO/beam/data.php>.
- [33] M. Neal, C. Neal, H. Wickham, S. Harman, Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate and sulphate by ion chromatography: comparisons of methodologies for rainfall, cloud water and river waters at the Plym-limon catchments of mid-Wales, *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 11 (2007) 294–300.
- [34] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ ) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1998) 513–886.
- [35] M. Saran, K.H. Summer, Assaying for hydroxyl radicals: hydroxylated terephthalate is a superior fluorescence marker than hydroxylated benzoate, *Free Radical Res.* 31 (1999) 429–436.
- [36] B. Ervens, S. Gligorovski, H. Herrmann, Temperature-dependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1811–1824.
- [37] D. Vione, M. Ponzio, D. Bagnus, V. Maurino, C. Minero, M. Carlotti, Comparison of different probe molecules for the quantification of hydroxyl radicals in aqueous solution, *Environ. Chem. Lett.* 9 (2010) 78–86.
- [38] U. Deister, P. Warneck, C. Wurzinger, OH radicals generated by NO<sub>3</sub><sup>-</sup> photolysis in aqueous solution-competition kinetics and a study of the reaction OH + CH<sub>2</sub>(OH)SO<sub>3</sub>, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 94 (1990) 594–599.
- [39] A. Albinet, C. Minero, D. Vione, Photochemical generation of reactive species upon irradiation of rainwater: negligible photoactivity of dissolved organic matter, *Sci. Tot. Environ.* 408 (2010) 3367–3373.
- [40] F.a. Housari, D. Vione, S. Chiron, S. Barbati, Reactive photoinduced species in estuarine waters. Characterization of hydroxyl radical, singlet oxygen and dissolved organic matter triplet state in natural oxidation processes, *Photochem. Photobiol. Sci.* 9 (2010) 78–86.

# Atmospheric Aqueous-Phase Photoreactivity: Correlation Between the Hydroxyl Radical Photoformation and Pesticide Degradation Rate in Atmospherically Relevant Waters

Tiffany Charbouillot<sup>1,2,3,4</sup>, Marcello Brigante<sup>\*1,2</sup>, Laurent Deguillaume<sup>3,4</sup> and Gilles Mailhot<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, Clermont Université, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France

<sup>2</sup>CNRS, UMR 6505, LPMM, Aubière, France

<sup>3</sup>Laboratoire de Météorologie Physique/Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand, Clermont Université, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France

<sup>4</sup>CNRS, UMR 6016, LaMP/OPGC, Aubière, France

Received 9 September 2011, accepted 3 October 2011, DOI: 10.1111/j.1751-1097.2011.01014.x

## ABSTRACT

In the present study, we investigated the correlation between the hydroxyl radical formation rate ( $R_{\text{OH}}$ ) and the degradation of a pesticide (mesotrione) in synthetic cloud water solutions and in two real atmospheric cloud waters collected at the top of puy de Dôme station (France). Using terephthalic acid as the hydroxyl radical chemical probe, we established the linear correlation between the photogenerated hydroxyl radical under polychromatic wavelengths and the pesticide degradation rate:  $R_{\text{meso}} (\text{M s}^{-1}) = (1.61 \pm 0.15) \times 10^{-1} R_{\text{OH}} (\text{M s}^{-1})$ . Moreover, the formation rate of hydroxyl radical in two natural cloud waters was estimated considering  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{NO}_3^-$  and the difference between the predicted values and those experimentally obtained could be attributed to the presence of other photochemical sources: iron-complexes and total organic matter. The organic constituents could play a dual role of sources and scavengers of photoformed hydroxyl radicals in the aqueous phase.

## INTRODUCTION

Clouds, which are composed of these different phases, cover approximately 50% of the Earth's surface at any time corresponding to 7–15% of the tropospheric volume (1) and it has been shown that the atmospheric aqueous phase can play an important role in atmospheric homogeneous and heterogeneous chemistry (2).

It is now well established that cloud droplets contain organic compounds, where carboxylic acids constitute a representative fraction (3–5), and inorganic ions, such as nitrates, sulfates, ammonium and halogenide anions, which are present up to a few 100  $\mu\text{M}$  (6,7).

Among the organic compounds, the presence of pesticide is well established in all environmental compartments, such as gas phase, soil, snow and atmospheric waters (8–16). Pesticides can be emitted and transported in the atmosphere (17). This

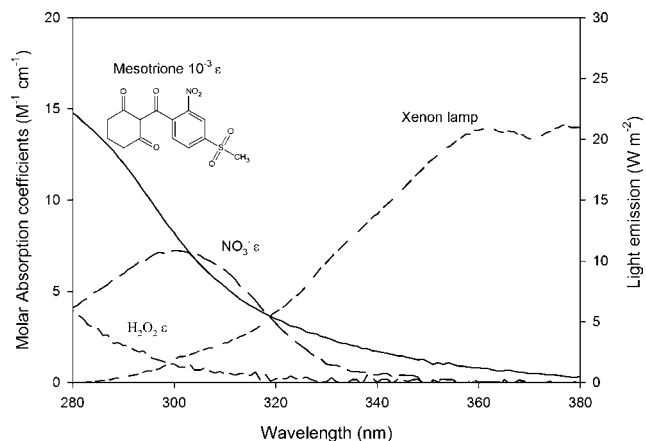
was first shown in the 1960s for organochlorine pesticides, which were intensively used during this period and found in the atmosphere and in animals (18–20). Moreover, the atmosphere is a medium where pesticides can be transformed and the effect of cloud water chemistry on their fate has never been investigated in the past. In fact, hydroxyl radical ( $\bullet\text{OH}$ ), also called the “detergent of the atmosphere,” is the most efficient oxidant in the atmosphere during the day due to its photochemical formation. Reactions of chemical species with hydroxyl radical, occurring in both the aqueous and gas phase, have an important impact on the tropospheric chemical composition. In atmospheric water, hydroxyl radicals can react with a large variety of organic as well as inorganic compounds (21). However, due to their high reactivity (*i.e.* short lifetime), it is always difficult to quantify their photoformation rate under natural atmospheric conditions.

In this article, the photosensitized degradation of mesotrione (called “Meso” hereinafter) in cloud water was studied to evaluate the fate of this pollutant once it has reached the atmospheric aqueous phase. Mesotrione was chosen because its fate (under photochemical and dark conditions) has been investigated in water and soils (22,23). The photodegradation of mesotrione was studied in the presence of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), both species naturally present in the atmospheric aqueous phase and well known as being hydroxyl radical photochemical sources (24–26). Then, its photochemical fate in solutions mimicking the chemical composition of cloud water and in two natural cloud samples collected at the top of the puy de Dôme mountain was investigated. The final objective was to gain better understanding of the fate of chemical compounds in the atmosphere as a function of the cloud chemical composition.

## MATERIALS AND METHODS

**Chemicals.** All chemicals were purchased in France and used without further purification: Mesotrione (2-(2'-nitro-4'-methylsulphonylbenzoyl)-1,3-cyclohexanedione) (99.9%), sodium nitrate (99%), hydrogen peroxide (30%) and ammonium nitrate (99%) were purchased from Fluka. Acetic acid (99%), formic acid (98%), succinic acid (98%), magnesium chloride (98%), potassium sulfate (99.5%) and sulfuric acid (95%) were

\*Corresponding author email: marcello.brigante@univ-bpclermont.fr (Marcello Brigante)



**Figure 1.** Emission spectrum of the 1000 W Xenon lamp (with Pyrex filter), molar absorption coefficients of the aqueous solutions of mesotriione, nitrate and  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Mesotriione molecular structure is also reported.

purchased from Prolabo. Oxalic acid (98%), sodium chloride (98%), calcium chloride (93%), sodium hydroxide (99.9%), and terephthalic acid (98%) were purchased from Sigma–Aldrich. 2-hydroxyterephthalic acid (97%) was purchased from Atlantic Research Chemicals. All solutions were prepared in water purified by a Millipore milli-q device (Millipore  $\alpha\text{Q}$ , resistivity  $18 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ,  $\text{DOC} < 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ ).

**Irradiation experiments.** All aqueous solutions (synthetic and natural) were irradiated under magnetic stirring in an aqueous-phase reactor (40 mL) equipped with a Pyrex filter and kept at constant temperature ( $278 \pm 1 \text{ K}$ ) by circulating thermostatically controlled water through an outer jacket. Irradiation was performed using a 1000 W Xenon lamp. Emission spectrum reaching solution was measured with an Ocean Optics SD 2000 CCD spectrophotometer (calibrated using a DH-2000-CAL Deuterium Tungsten Halogen reference lamp) and normalized to the actinometry results using para-nitroanisole (PNA)/pyridine actinometer (27) (see Fig. 1).

**Detection of hydroxyl radicals.** To quantitate the hydroxyl radical formation rate, we chose terephthalic acid (TA) as a trapping molecule. Recently, we determined that TA reacts with hydroxyl radical to give 2-hydroxyterephthalic acid (TAOH) with a yield ( $Y_{\text{TAOH}}$ ) determined as the ratio between the initial formation rate of TAOH ( $R_{\text{TAOH}}^f$ ) and the initial degradation rate of TA ( $R_{\text{TA}}^d$ ).  $Y_{\text{TAOH}}$  ranged between 12 and 30%, which depends on the pH and temperature of the aqueous media (28). Moreover, we calculated the second-order reaction rate constant between TA and  $\bullet\text{OH}$  ( $k_{\text{TA},\bullet\text{OH}}$ ) to be  $4.0 \pm 0.1 \times 10^9 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at 293 K. This is a simple and fast detection method for photogenerated  $\bullet\text{OH}$  with high sensitivity allowing us to detect up to  $10 \text{ nm}$  of  $\bullet\text{OH}$ .

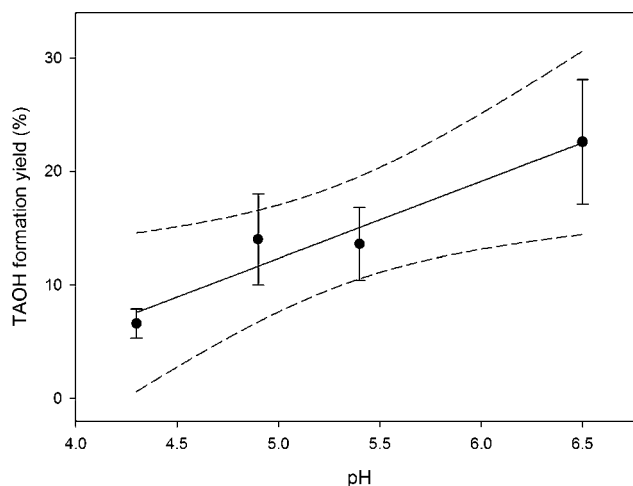
To calculate the formation rate of  $\bullet\text{OH}$  as a function of different aqueous medium compositions, solutions were irradiated in the same media used for mesotriione photochemical experiments. The solution was withdrawn and put into a fluorescence cuvette at fixed intervals (2 min). The cuvette was transferred into a Perkin-Elmer MPF 3 L spectrofluorimeter and TAOH was quantified using a calibration curve previously established using a standard solution of TAOH. The formation rate of  $\bullet\text{OH}$  ( $R_{\bullet\text{OH}}$ ) was obtained following the formula (1) in the case of  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $R_{\text{OH},\text{H}_2\text{O}_2}$ ) as photochemical source of  $\bullet\text{OH}$ :

$$R_{\text{TAOH}} = Y_{\text{TAOH}} R_{\text{OH},\text{H}_2\text{O}_2} \frac{k_{\text{TA},\bullet\text{OH}}[\text{TA}]}{k_{\text{H}_2\text{O}_2,\bullet\text{OH}}[\text{H}_2\text{O}_2] + k_{\text{TA},\bullet\text{OH}}[\text{TA}]} \quad (1),$$

which after rearrangement gives:

$$R_{\text{OH},\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{R_{\text{TAOH}}}{Y_{\text{TAOH}}} \frac{k_{\text{H}_2\text{O}_2,\bullet\text{OH}}[\text{H}_2\text{O}_2] + k_{\text{TA},\bullet\text{OH}}[\text{TA}]}{k_{\text{TA},\bullet\text{OH}}[\text{TA}]} \quad (2)$$

where  $k_{\text{H}_2\text{O}_2,\bullet\text{OH}}$  (second-order reaction rate constant between  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\bullet\text{OH}$ ) and  $k_{\text{TA},\bullet\text{OH}}$  are respectively equal to  $3.0 \times 10^7$  and  $4.0 \times 10^9 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (28,29). The concentration of TA used during all the experiments was comprised between  $50 \mu\text{M}$  and  $1 \text{ mM}$  to trap all photogenerated  $\bullet\text{OH}$ .



**Figure 2.** The pH dependence of the TAOH formation yield, obtained under polychromatic wavelength irradiation ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ) of aqueous solutions containing  $200 \mu\text{M}$  TA and  $200 \mu\text{M}$  nitrate. The temperature was set at  $278 \pm 1 \text{ K}$  and pH was changed using  $\text{HClO}_4$  and  $\text{NaOH}$ . The solid line represents linear regression of averaged points and the dashed lines denote the 95% confidence interval of this fit.

The effect of the pH on the reaction  $\text{TA} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{TAOH}$  was investigated upon irradiation of TA  $200 \mu\text{M}$  in the presence of  $\text{NO}_3^-$  ( $200 \mu\text{M}$ ) at  $278 \pm 1 \text{ K}$  between pH 4.3 and 6.5. The value of TAOH formation yield ( $Y_{\text{TAOH}}$ ) at pH 4.3 ( $6.6 \pm 1.3\%$ ) was approximately 70% lower than that obtained at pH 6.5 ( $22.6 \pm 5.5\%$ ) showing a non-negligible effect of pH on the TAOH formation yield and, as a consequence, the use of TA as  $\bullet\text{OH}$  probe. Moreover, as shown in Fig. 2, the data could be fitted with the linear regression  $Y_{\text{TAOH}} = (6.79 \pm 1.28) \text{ pH} (21.6 \pm 6.8)$  as previously shown (28).

**Sampling site.** Cloud water sampling was carried out at the puy de Dôme (pdD) station ( $48^\circ\text{N}$ ,  $2^\circ\text{E}$ ;  $1465 \text{ m a.s.l.}$ ) located in the center of France. It is a strategic site for cloud-water sampling mainly during the period between November and March with little influence from local pollution. In fact, the station lies most of the time in the free troposphere, especially during wintertime. Cloud water 1 and 2 were collected on November 24, 2009 and January 26, 2010 respectively. The cloud water events were selected based on the difference in terms of the chemical composition due to the different air mass origins (oceanic and anthropogenic).

**Sampling method.** The cloud droplet sampling was carried out by a one stage cloud droplet impactor equipped with a protection screen for the wind (30). With the air flux used ( $86 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ), the lower limit of the aerodynamic diameter was approximately  $7 \mu\text{m}$ , which ensured 80% collection efficiency. The impactor used for this study was made of stainless steel and aluminium. The sampling time ranged from 60 to 180 min depending on the cloud liquid water content (LWC). Measurements performed immediately after cloud collection were: conductivity, redox potential and pH;  $\text{H}_2\text{O}_2$ , iron (II) and (III) concentrations were determined using peroxidase (31) and ferrozine (32) methods respectively. Ion chromatography analyses (Dionex DX320, column AS11 for anions, eluant  $\text{KOH}$ ; Dionex ICS1500, column CS16 for cations, eluant hydroxymethanesulfonate) were carried out less than 2 h after sampling (33,34) and the samples were kept at  $277 \text{ K}$  until the analysis. All these analyses were performed to characterize the main physicochemical properties of the sampled solution and quantify the possible hydroxyl radical sources (*i.e.* nitrate and hydrogen peroxide).

**Synthetic cloud water.** Since 2001, samples of cloud water were regularly collected at the pdD mountain. Synthetic cloud waters were prepared based on averages (35). In the present study, two different synthetic cloud waters were used to reproduce basic inorganic and organic chemical composition of clouds from marine and anthropogenic origins as reported in Table 1. Inorganic and organic compounds in synthetic cloud waters were used 10 times more concentrated than typical cloud ranges to facilitate the determination of OH radical formation rates.

**Table 1.** Composition of synthetic cloud water prepared in laboratory following Vaintilingom *et al.* (35). Solution pH was settled using NaOH or HClO<sub>4</sub>.

Compounds	Concentrations ( $\mu\text{M}$ )	
	Marine	Anthropogenic
Acetic acid	200	200
Formic acid	145	145
Succinic acid	15	15
Oxalic acid	30	30
Cl <sup>-</sup>	3200	3200
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	700	2000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	348	500
Na <sup>+</sup>	3114	2507
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	700	2000
K <sup>+</sup>	100	100
Mg <sup>2+</sup>	100	100
Ca <sup>2+</sup>	400	400
pH	6.0–6.5	4.7–5.5

**Photoinduced degradation and HPLC analysis.** The experiments were performed either in milli-q water or synthetic cloud water. To evaluate the effect of hydrogen peroxide and nitrates on the degradation of mesotrione, a maximum of 200  $\mu\text{M}$  of hydrogen peroxide and 2 mM of nitrates were added to our solutions, considering that typical values are from approximately 10 up to 600  $\mu\text{M}$  for nitrates and a few tens of  $\mu\text{M}$  for the highest values of hydrogen peroxide (25,36).

Irradiation time was stopped after 8 h and samples (200  $\mu\text{L}$ ) were taken every hour and analyzed by HPLC-UV. An HPLC system (Waters Alliance) equipped with a diode array detector was used for mesotrione analysis. A C18 Zorbax column (Agilent, 4.6  $\times$  15 mm, 5  $\mu\text{M}$ ) and a gradient elution at a flow rate of 0.5 mL min<sup>-1</sup> were used. The gradient was as follows: at initial time 25% acetonitrile and 75% water acidified at pH 2.5 with 3‰ formic acid for 5 min, followed by a linear gradient to 45% acetonitrile within 10 min. Then, the same ratio was maintained constant for 9 min followed by a linear gradient to 25% acetonitrile within 6 min. This ratio was maintained constant for 5 min. The UV detector was set at 254 nm. Amber glass vials were used to prevent reactions after sampling.

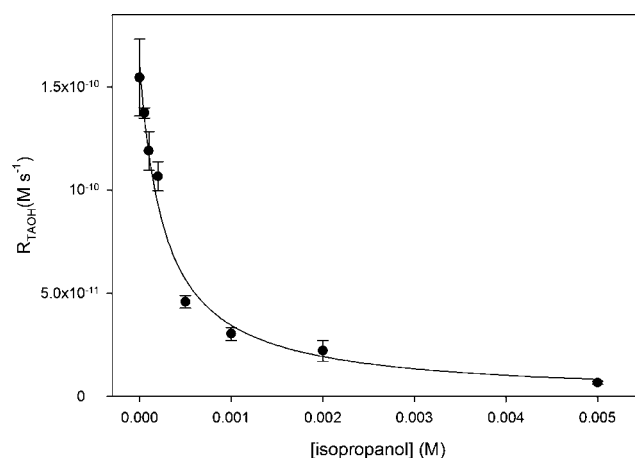
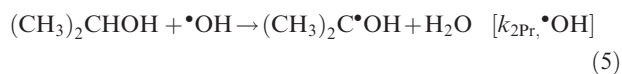
The time evolution of mesotrione in the presence of photochemical sources of  $\bullet\text{OH}$  could be fitted with a pseudo-first order equation  $C_0 = C_t \exp(-k t)$ , where  $C_0$  was the initial mesotrione concentration,  $C_t$  the concentration at time  $t$  and  $k$  the pseudo-first order degradation rate constant.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Determination of the reaction rate constant between mesotrione and hydroxyl radical

The second-order rate constant between Meso and hydroxyl radical was calculated using competition kinetics with isopropanol ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, 2Pr) added to the solution at different concentrations. In Fig. 3, we have reported the formation rate of TAOH obtained by irradiation of a solution with TA, Meso, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and with addition of different isopropanol concentrations within the range of 0–5 mM.

The following reactions were included in the kinetic treatment of data reported in this study:

**Figure 3.** Rate of TAOH disappearance ( $\text{M s}^{-1}$ ) as a function of isopropanol concentration. Initial conditions are the following: Mesotrione 20  $\mu\text{M}$ , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 200  $\mu\text{M}$  and TA 50  $\mu\text{M}$ .

The initial formation rate of TAOH ( $R_{\text{TAOH}}$ ) ( $\text{M s}^{-1}$ ) obtained in the presence of 50  $\mu\text{M}$  of TA, 20  $\mu\text{M}$  of Meso and 200  $\mu\text{M}$  of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as function of the isopropanol (2Pr) concentration reported in Fig. 3 was fitted using the following equation (8).

$$R_{\text{TAOH}} = \frac{Y_{\text{TAOH}} R_{\bullet\text{OH},\text{H}_2\text{O}_2} k_{\text{TA},\bullet\text{OH}} [\text{TA}]}{k_{\text{TA},\bullet\text{OH}} [\text{TA}] + k_{\text{H}_2\text{O}_2,\bullet\text{OH}} [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{\text{Meso},\bullet\text{OH}} [\text{meso}] + k_{2\text{Pr},\bullet\text{OH}} [2\text{Pr}]} \quad (8)$$

The data reported in Fig. 3 were fitted with an equation type:  $y = \frac{1}{a+bx}$ , where  $a$  is the ratio

$$\frac{k_{\text{TA},\bullet\text{OH}} [\text{TA}] + k_{\text{H}_2\text{O}_2,\bullet\text{OH}} [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{\text{Meso},\bullet\text{OH}} [\text{meso}]}{Y_{\text{TAOH}} R_{\bullet\text{OH},\text{H}_2\text{O}_2} k_{\text{TA},\bullet\text{OH}} [\text{TA}]}$$

$b$  is  $\frac{k_{2\text{Pr},\bullet\text{OH}}}{Y_{\text{TAOH}} R_{\bullet\text{OH},\text{H}_2\text{O}_2} k_{\text{TA},\bullet\text{OH}} [\text{TA}]}$  and  $x$  the concentration of

isopropanol [2Pr]. From the data fitted, we can obtain the second-order reaction rate constant between hydroxyl radical and mesotrione, which was determined for the first time to our knowledge:  $k_{\text{Meso},\bullet\text{OH}} = (1.7 \pm 0.2) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . In addition, we obtained from the fit, the formation rate of  $\bullet\text{OH}$  from H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis under the adopted irradiation condition  $R_{\bullet\text{OH},\text{H}_2\text{O}_2} = (1.9 \pm 0.1) \times 10^{-9} \text{ M s}^{-1}$ . This value is in agreement with the previously calculated value of  $(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-9} \text{ M s}^{-1}$  from Eq. (2) taking into account the photolysis of 200  $\mu\text{M}$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in milli-q water (28).

### Effect of nitrates and hydrogen peroxide

First of all, the stability of mesotrione in aqueous solution was checked under dark conditions at pH 6.0 and no degradation was ascertained after 30 days. Mesotrione (20  $\mu\text{M}$ ) was irradiated in the presence of different amounts of nitrates (200, 700 and 2000  $\mu\text{M}$ ). As expected the degradation rate of mesotrione ( $R_{\text{Meso}}$ ) increases with the nitrate concentration (*i.e.*  $\bullet\text{OH}$



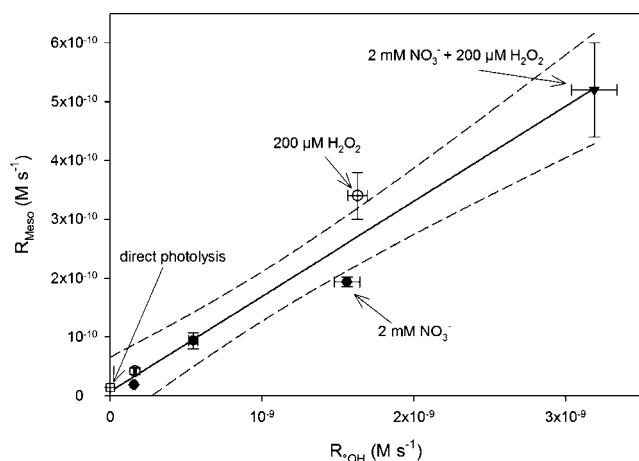
source) varying from  $(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-1} \text{ M s}^{-1}$  up to  $(1.9 \pm 0.8) \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$  in milli-q water without nitrates (*i.e.* direct photochemistry) and in the presence of 2 mM of nitrates respectively (Fig. 4). Moreover, it is also interesting to notice that the value found for the mesotrione degradation rate  $R_{\text{Meso}} = 5.2 \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$ , in presence of both nitrates (2 mM) and hydrogen peroxide (200  $\mu\text{M}$ ), is close to the sum of both  $\bullet\text{OH}$  source (nitrates and hydrogen peroxide) contributions considered individually,  $1.9 \times 10^{-10}$  and  $3.4 \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$  respectively. This result clearly shows the additional effect of nitrates and hydrogen peroxide on the pesticide photodegradation rate.

To understand the environmental significance of the hydroxyl radical formation rate values used in this study we compared our results, obtained under polychromatic wavelength, with those reported in literature. Faust and Allen investigated the photochemical formation of hydroxyl radical in cloud waters reporting midday, equinox sunlight-normalized values between  $1.3$  and  $8.3 \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$  (37). In our experimental study, we used two of main photochemical sources of hydroxyl radical: hydrogen peroxide and nitrates and obtained values were comprised between  $1.56$ – $15.6 \times 10^{-10}$  and  $1.63$ – $16.3 \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$  taking into account the two sources respectively.

#### Correlation between hydroxyl radical formation and pesticide degradation in synthetic solutions

Two series of experiments were performed to correlate the photoproduction of  $\bullet\text{OH}$  with the degradation rate of pesticide. In the first,  $\bullet\text{OH}$  formation rate was calculated by the addition of TA to different nitrates and/or hydrogen peroxide-doped solutions. In the second, TA was replaced by mesotrione and the pesticide degradation was followed *via* HPLC-UV analysis. In Fig. 4, we have reported the values obtained that show a linear correlation between the  $\bullet\text{OH}$  formation rate ( $\text{M s}^{-1}$ ) and pesticide degradation rate ( $\text{M s}^{-1}$ ) allowing us to determine the pesticide degradation as a function of the  $\bullet\text{OH}$  formation rate:  $R_{\text{meso}} (\text{M s}^{-1}) = (1.61 \pm 0.15) \times 10^{-1} R_{\bullet\text{OH}} (\text{M s}^{-1})$ .

The degradation rate of mesotrione  $(1.40 \pm 0.02) \times 10^{-11} (\text{M s}^{-1})$  obtained in absence of hydroxyl radicals has been added to Fig. 4. To investigate the air mass origin effect and,

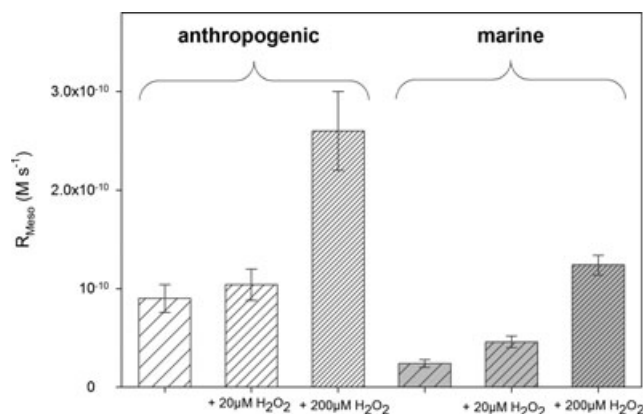


**Figure 4.** Correlation between the degradation rate of mesotrione ( $\text{M s}^{-1}$ ) and the formation rate of hydroxyl radical ( $\text{M s}^{-1}$ ) during irradiation.  $\bullet\text{OH}$  sources are: nitrates ( $\bullet$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\circ$ ) and a mixture of both ( $\blacktriangledown$ ). Dashed lines denote the 95% confidence of the linear fit.

as a consequence, the cloud water composition, we performed a set of experiments by irradiating the pesticide in two different synthetic cloud water solutions (Table 1). The most relevant differences between “marine” and “anthropogenic” synthetic cloud waters are the amount of nitrates (700  $\mu\text{M}$  and 2 mM respectively) and pH which is more acid in the second cloud water type mainly due to an anthropogenic impact. The results reported in Fig. 5 support the fast degradation of pesticide in clouds influenced by anthropogenic emissions, where the amount of nitrates is often higher than clouds of marine origin. Mesotrione degradation in synthetic cloud waters with addition of hydrogen peroxide was also investigated. The pesticide degradation rate in anthropogenic cloud water increases with the hydrogen peroxide concentration and we noticed that 20  $\mu\text{M}$  of hydrogen peroxide (highest concentration found in cloud water at pDD [25]) has no remarkable effect on the mesotrione degradation under the photochemical conditions adopted whereas, as expected, a higher  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration (200  $\mu\text{M}$ ) remarkably increases the pesticide degradation. As reported in Fig. 5, the pesticide degradation rate increases to approximately 15% in the case of anthropogenic medium with addition of 20  $\mu\text{M}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , whereas in the presence of 200  $\mu\text{M}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , the degradation rate increases by approximately three times. In the marine medium, the increase is of approximately 90% with 20  $\mu\text{M}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  and five times with 200  $\mu\text{M}$ . The degradation of mesotrione in marine synthetic cloud water with different amounts of  $\text{H}_2\text{O}_2$  showed lower degradation rates than anthropogenic cloud water.

#### Irradiation of pesticide in natural cloud water

To highlight the role of the cloud water composition on the degradation of mesotrione, two different cloud waters collected at the top of the puy de Dôme mountain (see Table 2 for the chemical composition) were doped with 20  $\mu\text{M}$  Meso and irradiated. The first sample was marine-type cloud water, originating from the west; the second, continental cloud water from the north-east. The main differences concerning the inorganic composition are the nitrate, sulfate and ammonium contents, which are all more concentrated in the second sample. This increment of approximately 10 times of three inorganic compounds is mainly due to the anthropogenic



**Figure 5.** Histograms correlating the mesotrione degradation rate (left axes) with different synthetic aqueous phases (with and without addition of hydrogen peroxide). Error bars refer to the standard deviation ( $1\sigma$ ) of the mesotrione degradation rate.

**Table 2.** Chemical composition, pH and TOC of sampled cloud waters collected at the top of puy de Dôme mountain (France) and used during mesotrione experiments.

	Concentrations ( $\mu\text{M}$ )					
	Cloud 1			Cloud 2		
	O	NE		Cloud 1	Cloud 2	
Flux			$\text{Na}^+$	95.1	86.3	
Type	Marine	Continental	$\text{NH}_4^+$	31.1	376.3	
Acetate	6.7	50.7	$\text{K}^+$	17.2	26.3	
Formate	10.1	6.1	$\text{Mg}^{2+}$	12.6	6.9	
Malonate	0.4	0.4	$\text{Ca}^{2+}$	N.D.	259.7	
Oxalate	3.3	3.3	$\text{H}_2\text{O}_2$	3.9	19.8	
Succinate	0.3	0.4	$\text{Fe}^{2+}$	1.2	1.5	
$\text{Cl}^-$	97.5	203.3	$\text{Fe}^{3+}$	1.1	0.7	
$\text{NO}_3^-$	34.8	468.4	pH	5.8	3.8	
$\text{SO}_4^{2-}$	9.3	85.5	TOC ( $\text{mgC L}^{-1}$ )	7.8	25.0	

All concentrations are given in  $\mu\text{M}$ . N.D.: not determined.

influence during the air mass history, which is also reflected by the pH-value: 5.8 for the marine one and 3.8 for the anthropogenic origin.

As reported in Table 3, the degradation rates of Mesotrione obtained are higher (*ca* 20%) than the theoretic ones obtained by considering only the additional effect of direct photolysis and hydroxyl radical photogenerated from  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{NO}_3^-$ . The difference could be attributed to the additional hydroxyl radical sources, such as iron-complex species naturally present in such medium.

From the experimental study reported herein, we have also estimated the percentage of  $\bullet\text{OH}$  formation rate accounting for hydrogen peroxide and nitrate photolysis (see Table 3). In cloud 2, the main source of  $\bullet\text{OH}$  can be attributed to the hydrogen peroxide photolysis (more than 50%), whereas nitrate represents a quarter of the total formation. Nevertheless, in cloud 1 where the hydrogen peroxide concentration is lower, the contribution is comparable to that of nitrate.

Focusing on the total  $\bullet\text{OH}$  production rate in the cloud waters obtained under the irradiation conditions adopted, we can establish that nitrates and hydrogen peroxide contribute to not more than 80% of the total  $\bullet\text{OH}$  production. Indeed a contribution of the chemical species, such as iron-organic complexes to the formation of reactive species (*i.e.*  $\bullet\text{OH}$ ) has been excluded from this study, which could explain the discrepancy between the values obtained (38).

**Table 3.** Calculated and predicted hydroxyl radical and mesotrione degradation in sampled cloud water 1 and 2. <sup>a</sup> $\bullet\text{OH}$  formation rate obtained using 1 mM of terephthalic acid as a trapping molecule. <sup>b</sup>Theoretic  $\bullet\text{OH}$  formation rate estimated by considering only  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{NO}_3^-$  as photochemical sources and result. <sup>c</sup>Contribution to the hydroxyl radicals attributed to  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{NO}_3^-$ . <sup>d</sup>Theoretic mesotrione degradation rate obtained using the correlation between the pesticide degradation as a function of the  $\bullet\text{OH}$  formation rate in this study. The errors are derived at the  $1\sigma$  level simply from the scattering of the data.

	Cloud 1	Cloud 2
$R_{\bullet\text{OH}}$ ( $\text{M s}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$8.3 \pm 0.8 \times 10^{-11}$	$6.6 \pm 0.2 \times 10^{-10}$
$R_{\bullet\text{OH predicted}}$ ( $\text{M s}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$6.1 \pm 0.3 \times 10^{-11}$	$5.5 \pm 0.3 \times 10^{-10}$
% $\bullet\text{OH}$ (from $\text{NO}_3^-$ ) <sup>c</sup>	34	58
% $\bullet\text{OH}$ (from $\text{H}_2\text{O}_2$ ) <sup>c</sup>	38	24
$R_{\text{Meso}}$ ( $\text{M s}^{-1}$ )	$1.6 \pm 0.2 \times 10^{-11}$	$3.0 \pm 0.4 \times 10^{-10}$
$R_{\text{Meso}}$ ( $\text{M s}^{-1}$ ) from $\bullet\text{OH}$ <sup>d</sup>	$2.4 \pm 0.2 \times 10^{-11}$	$1.0 \pm 0.1 \times 10^{-10}$

## Atmospheric implication

In this study, we found that nitrates were one of the most important sources of photoformed  $\bullet\text{OH}$  in cloud water under polychromatic irradiation. In both samples, nitrate could be considered as an important absorbing chromophore driving the oxidant capacity under atmospherically relevant concentrations. Moreover, the air mass origin could affect the oxidant capacity and as consequence the pollutants degradation increasing the concentration of species such as nitrates, one of the main sources of hydroxyl radical. In fact hydroxyl radical formation rate in anthropogenic cloud water (cloud 2) is approximately 10 times higher than in marine (cloud 1) and the nitrates concentration, 13 times higher in anthropogenic cloud, is one of the main differences. In such cases it is important, for future studies, to correlate the hydroxyl radical formation rate and as consequence the oxidant capacity, with ions whose concentration is strongly correlated with the anthropogenic impact.

Airborne pesticides, once in the atmosphere, could enter the aqueous phase *via* solubilization or heterogeneous condensation processes, such as adsorption in particle surfaces (*i.e.* aerosols) that could act as cloud condensation nuclei about which cloud droplets coalesce. The gas-particle partitioning of mesotrione could be estimated using the Junge-Pankow adsorption model (39) following the equation:

$$\phi = \frac{c\theta}{(p_L^\circ + c\theta)} \quad (9)$$

where  $\theta$  represents the aerosol surface area per unit volume of air,  $p_L^\circ$  is the vapor pressure of the mesotrione ( $5.69 \times 10^{-6}$  Pa at 293 K) (40) and the constant  $c$ , which depends on the properties of the substance of interest, usually assumed to be  $0.17$  Pa m. Using the typical value of  $\theta$  under rural conditions ( $3.5 \times 10^{-4}$   $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ) and for polluted urban and industrialized areas ( $1.1 \times 10^{-3}$   $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ) (41), we can argue that the fraction of mesotrione adsorbed to the particle ( $\phi$ ) could be comprised between 91 and 97%.

Naturally, these values are highly temperature-dependent but show that the pesticide selected could be present in atmospheric aqueous solutions, such as cloud water and more probably fog in a non-negligible concentration during intense use for agriculture.

## CONCLUSIONS

In this study, we have shown a good correlation between the hydroxyl radical formation rate from naturally present photochemical sources, such as nitrate and hydrogen peroxide and the degradation rate of mesotrione in synthetic cloud waters. We have underlined that better understanding of the organic matter characterization (*i.e.* reactivity) and photoreactivity of the natural medium is a key step in assessing the fate of pollutants in such a medium. Obviously, it is of prime importance to take into account the air mass origin that determines the chemical composition of clouds to predict the hydroxyl radical formation rate and the half-life time of pollutants in such a medium.

Moreover, we showed that mesotrione degradation and more generally organic pollutant degradation could be

increased by the presence of oxidant species like hydroxyl radical ( $\bullet\text{OH}$ ). However, future studies are required to further quantify the role of TOC as a scavenger of  $\bullet\text{OH}$  radicals to predict the oxidant capacity of such a medium and consequently evaluate the lifetimes of pollutants.

*Acknowledgements*—GM acknowledges the support of the INSU-CNRS through the LEFE-CHAT and ORE BEAM projects. GM and MB also thank the Auvergne region for the PhD grant provided to TC and the support of “Fédération des Recherches en Environnement.”

## REFERENCES

- Lelieveld, J. and P. J. Crutzen (1991) The role of clouds in tropospheric photochemistry. *J. Atmos. Chem.* **12**, 229–267.
- Ravishankara, A. R. (1997) Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere. *Science* **276**, 1058–1065.
- Munger, J. W., J. Collett, B. C. Daube and M. R. Hoffmann (1989) Carboxylic acids and carbonyl compounds in southern California clouds and fogs. *Tellus B.* **41B**, 230–242.
- Weathers, K. C., G. E. Likens, F. H. Bormann, S. H. Bicknell, B. T. Bormann, B. C. Daube, J. S. Eaton, J. N. Galloway and W. C. Keene (1988) Cloudwater chemistry from ten sites in North America. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 1018–1026.
- Löflund, M., A. Kasper-Giebl, B. Schuster, H. Giebl, R. Hitzinger and H. Puxbaum (2002) Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic acid concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water. *Atmos. Environ.* **36**, 1553–1558.
- Neal, M., C. Neal, H. Wickham and S. Harman (2007) Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate and sulphate by ion chromatography: comparisons of methodologies for rainfall, cloud water and river waters at the Plynlmion catchments of mid-Wales. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **11**, 294–300.
- Aleksic, N., K. Roy, G. Sistla, J. Dukett, N. Houck and P. Casson (2009) Analysis of cloud and precipitation chemistry at Whiteface Mountain, NY. *Atmos. Environ.* **43**, 2709–2716.
- Bailey, R. and W. Belzer (2007) Large volume cold on-column injection for gas chromatography—negative chemical ionization—mass spectrometry analysis of selected pesticides in air samples. *J. Agric. Food. Chem.* **55**, 1150–1155.
- Gloftelty, D. E., J. N. Seiber and A. Liljedahl (1987) Pesticides in fog. *Nature* **325**, 602–605.
- Hageman, K. J., S. L. Simonich, D. H. Campbell, G. R. Wilson and D. H. Landers (2006) Atmospheric deposition of current-use and historic-use pesticides in snow at national parks in the western United States. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 3174–3180.
- Kumari, B., V. Madan and T. Kathpal (2007) Pesticide residues in rain water from Hisar, India. *Environ. Monit. Assess.* **133**, 467–471.
- Ren, N., M. Que, Y.-F. Li, Y. Liu, X. Wan, E. Sverko and J. Ma (2007) Polychlorinated biphenyls in Chinese surface soils. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 3871–3876.
- Scheyer, A., C. Graeff, S. Morville, P. Mirabel and M. Millet (2005) Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France). *Chemosphere* **58**, 1517–1524.
- Scheyer, A., S. Morville, P. Mirabel and M. Millet (2007) Pesticides analysed in rainwater in Alsace region (eastern France): comparison between urban and rural sites. *Atmos. Environ.* **41**, 7241–7252.
- Trautner, F., K. Huber and R. Niessner (1992) Appearance and concentration ranges of atrazine in spring time cloud and rainwater from the Vosges France. *J. Aerosol Sci.* **23**, 999–1002.
- White, L. M., W. R. Ernst, G. Julien, C. Garron and M. Leger (2006) Ambient air concentrations of pesticides used in potato cultivation in Prince Edward Island, Canada. *Pest Manag. Sci.* **62**, 126–136.
- van Pul, W. A. J., F. A. A. M. de Leeuw, J. A. van Jaarsveld, M. A. van der Gaag and C. J. Sliggers (1998) The potential for long-range transboundary atmospheric transport. *Chemosphere* **37**, 113–141.
- Abbott, D. C., R. B. Harrison, J. O. G. Tatton and J. Thomson (1965) Organochlorine pesticides in the atmospheric environment. *Nature* **208**, 1317–1318.
- Holden, A. V. and K. Marsden (1967) Organochlorine pesticides in seals and porpoises. *Nature* **216**, 1274–1276.
- Tatton, J. O. G. and J. H. A. Ruzicka (1967) Organochlorine pesticides in Antarctica. *Nature* **215**, 346–348.
- Herrmann, H., D. Hoffmann, T. Schaefer, P. Bräuer and A. Tilgner (2010) Tropospheric aqueous-phase free-radical chemistry: radical sources, spectra, reaction kinetics and prediction tools. *Chemphyschem.* **11**, 3796–3822.
- ter Halle, A. and C. Richard (2006) Simulated solar light irradiation of Mesotrione in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 3842–3847.
- Chaabane, H., E. Vulliet, C. Calvayrac, C.-M. Coste and J.-F. Cooper (2008) Behaviour of sulcotrione and mesotrione in two soils. *Pest Manag. Sci.* **64**, 86–93.
- Kok, G. L. (1980) Measurements of hydrogen peroxide in rainwater. *Atmos. Environ.* **14**, 653–656.
- Marinoni, A., M. Parazols, M. Brigante, L. Deguillaume, P. Amato, A.-M. Delort, P. Laj and G. Mailhot (2011) Hydrogen peroxide in natural cloud water: sources and photoreactivity. *Atmos. Res.* **101**, 256–263.
- Vione, D., C. Minero, A. Hamraoui and M. Privat (2007) Modelling photochemical reactions in atmospheric water droplets: an assessment of the importance of surface processes. *Atmos. Environ.* **41**, 3303–3314.
- Dulin, D. and T. Mill (1982) Development and evaluation of sunlight actinometers. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 815–820.
- Charbouillot, T., M. Brigante, G. Mailhot, P. R. Maddigapu, C. Minero and D. Vione (2011) Performance and selectivity of the terephthalic acid probe for  $\bullet\text{OH}$  as a function of temperature, pH and composition of atmospherically relevant aqueous media. *J. Photochem. Photobiol., A.* **222**, 70–76.
- Buxton, G. V., C. L. Greenstock, W. Phillips Helman and A. B. Ross (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}/\text{O}^\bullet$ ) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 513–886.
- Brantner, B., H. Fierlinger, H. Puxbaum and A. Berner (1994) Cloudwater chemistry in the subcooled droplet regime at Mount Sonnblick (3106 m a.s.l., Salzburg, Austria). *Water Air Soil Pollut.* **74**, 363–384.
- Bader, H., V. Sturzenegger and J. Hoigné (1988) Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of *N,N*-diethyl-*p*-phenylenediamine (DPD). *Water Res.* **22**, 1109–1115.
- Stokey, L. L. (1970) Ferrozine a new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.* **42**, 779–781.
- Jaffrezou, J. L., N. Calas and M. Bouchet (1998) Carboxylic acids measurements with ionic chromatography. *Atmos. Environ.* **32**, 2705–2708.
- Marinoni, A., P. Laj, K. Sellegri and G. Mailhot (2004) Cloud chemistry at the Puy de Dôme: variability and relationships with environmental factors. *Atmos. Chem. Phys.* **4**, 715–728.
- Vaitilingom, M., P. Amato, M. Sancelme, P. Laj, M. Leriche and A.-M. Delort (2010) Contribution of microbial activity to carbon chemistry in clouds. *Appl. Environ. Microbiol.* **76**, 23–29.
- <http://www.obs.univ-bpclermont.fr/SO/beam/data.php>
- Faust, B. C. and J. M. Allen (1993) Aqueous-phase photochemical formation of hydroxyl radical in authentic cloudwaters and fogwaters. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1221–1224.
- Deguillaume, L., M. Leriche, K. Desboeufs, G. Mailhot, C. George and N. Chaumerliac (2005) Transition metals in atmospheric liquid phases: sources, reactivity, and sensitive parameters. *Chem. Rev.* **105**, 3388–3431.
- Pankow, J. F. (1987) Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmos. Environ.* **21**, 2275–2283.
- <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+7250>
- Leeuwen, C. J. V. and T. G. Vermaire (2007) *Risk Assessment of Chemicals: An Introduction*, 2nd edn. Springer, Dordrecht, The Netherlands.

# Photochemistry of 1-Nitronaphthalene: A Potential Source of Singlet Oxygen and Radical Species in Atmospheric Waters

Marcello Brigante,<sup>\*,†,‡</sup> Tiffany Charbouillot,<sup>†,‡</sup> Davide Vione,<sup>§</sup> and Gilles Mailhot<sup>†,‡</sup>

Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, Clermont Université, Université Blaise Pascal, BP 10448, F-63000, Clermont-Ferrand, France, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, CNRS, UMR 6505, F-63177 Aubière, France, and Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino, Via P. Giuria 5, 10125 Torino, Italy

Received: October 26, 2009; Revised Manuscript Received: January 27, 2010

1-Nitronaphthalene (1NN) was used as a model of nitro-PAHs to investigate photosensitized reactions in aqueous solution in the presence of oxygen and halides. Laser flash photolysis (LFP) was employed to investigate electron transfer between halide anions and the triplet state of 1NN, leading to the formation of dihalogen radical anions ( $X_2^{\bullet-}$ ) in solution. The experiments were performed in the absence or presence of oxygen, showing a bimolecular quenching rate constant for the triplet state of 1NN ( $^3\text{1NN}$ ) by oxygen of  $(1.95 \pm 0.05) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . The decay of  $^3\text{1NN}$  was observed to strongly depend on the pH of the medium. At  $\text{pH} > 2$ ,  $^3\text{1NN}$  decayed with a pseudofirst order rate constant close to  $6.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . The rate constant was markedly enhanced at lower pHs, reaching  $2.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  at  $\text{pH} \sim 0.1$ , which suggests formation of the protonated triplet state ( $^3\text{1NNH}^+$ ) at low pHs. Furthermore, we showed that the photoreactions of  $^3\text{1NN}$  in the presence of oxygen are potential sources of  $\text{HO}_2^{\bullet}$ ,  $^1\text{O}_2$ , and possibly  $^{\bullet}\text{OH}$  in aqueous media. In Milli-Q water ( $\text{pH} \sim 6.5$ ) and in the presence of halide anions, the quenching rate constant of  $^3\text{1NN}$  was evaluated to be  $(2.9 \pm 0.4) \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for chloride,  $(7.5 \pm 0.2) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for bromide, and  $(1.1 \pm 0.1) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for iodide. Also in this case a pH-dependent reactivity was evidenced, and the quenching rate constant was  $(7.7 \pm 1.2) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  with chloride at  $\text{pH} 1.1$ .

## Introduction

The development of models to describe the behavior of the atmosphere requires a detailed knowledge of the atmospheric processes. Despite a satisfactory understanding of atmospheric gas-phase chemistry, several processes linked to the role of anthropic emissions and their photoreactivity in both atmospheric gas and aqueous phases (clouds) are still not well understood.

Each cloud droplet can be considered as a highly efficient chemical reactor, where new reactions could start via absorption of sunlight.<sup>1</sup> In particular, anthropic emissions may increase the concentration of organic and inorganic compounds in and on the surface of atmospheric water droplets. These compounds could be able to start photochemical and photosensitized reactions upon radiation absorption.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) constitute one of the most widespread classes of organic pollutants in water, soil, and atmosphere<sup>2–7</sup> and received particular attention due to their mutagenic effects.<sup>8</sup> The PAH nitroderivatives also cause concern for their direct mutagenicity. In addition to direct emission,<sup>9–11</sup> some nitro-PAHs are formed in the atmospheric liquid and gas phases via photochemical and dark nitration.<sup>12–14</sup>

Concerning the inorganic composition of the atmospheric aqueous phase, halides (mainly chloride) are among the most abundant water-soluble anions. The concentration of halide anions is comparable with that of sulfate and nitrate in marine

clouds.<sup>15</sup> Typical values are from just a few up to  $300 \mu\text{M}$  for chloride, from 0.06 to a few tens of micromolar for bromide, and less than  $0.5 \mu\text{M}$  for iodide.<sup>15–18</sup> The concentration of halide anions increases considerably in marine surface water, and the photoinduced formation of halogenated radicals via homogeneous and heterogeneous photoreaction with organic compounds has been investigated in this medium recently.<sup>19–21</sup>

Radical species such as  $\text{NO}_3^{\bullet}$ ,  $^{\bullet}\text{OH}$ , and  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  are also present in and on the surface of cloud droplets. They could react with halide anions yielding halogen radicals ( $X^{\bullet}$ ),<sup>22,23</sup> and dihalogen radical anions ( $X_2^{\bullet-}$ ) (R1). These radicals are known to be responsible for ozone depletion,<sup>24</sup> and consequently they can alter the oxidant capacity of the atmospheric aqueous and gas phases. They react with organic compounds (R2–R3) via electron transfer, addition to double bonds, and H-abstraction<sup>25</sup>



Although the halogen radicals can initiate a set of catalytic cycles capable of destroying ozone<sup>26</sup> or of oxidizing organic compounds (R2 and R3), to our knowledge only a limited number of studies have investigated their formation via photosensitized reactions of organic compounds in the atmospheric aqueous phase.

The interaction between the excited state of 1NN ( $^3\text{1NN}$ ) and halides has previously been reported in ethanol–water solution.<sup>27</sup>

\* To whom correspondence should be addressed. Phone: +33 0473405514. Fax: +33 0473407700. E-mail: marcello.brigante@univ-bpclermont.fr.

<sup>†</sup> Université Blaise Pascal.

<sup>‡</sup> CNRS.

<sup>§</sup> Università di Torino, <http://www.chimicadellambiente.unito.it>.

The H-atom abstraction between  $^3\text{1NN}$  and ethanol, reported by the cited authors as the main reaction, suggests that the interaction between 1NN and halides could be affected by a solvent-triplet state interaction.

The aim of the present work was to investigate the interaction of 1NN, used as model compound for nitro-PAHs in the atmospheric aqueous phase, in the presence of halide anions. In the first part of the work we assessed the photoreactivity of 1NN in aqueous solution in the presence of oxygen at various pH values. The second part focused on electron-transfer reactions between  $^3\text{1NN}$  and halides, which is a possible source of dihalogen radical anions ( $\text{X}_2^{\cdot-}$ ) in the atmosphere. Furthermore, we point out the formation of  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2^{\cdot}$ , and possibly  $^{\cdot}\text{OH}$  due to the reactivity of  $^3\text{1NN}$  in aqueous solution.

The presence of hydroperoxy radicals (i.e.,  $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$ ) and singlet oxygen in the atmospheric aqueous phase is well established, and in situ formation and gas-to-drop partitioning have been identified as two major sources.<sup>28–30</sup> It is clear that knowledge of new possible sources of such reactive species and their precursors in the atmospheric aqueous phase is a key step to a better understanding of the oxidant capacity of the atmosphere.

The majority of the work was carried out using the laser flash photolysis technique (LFP), which allows the pseudofirst and pseudosecond order reaction rate constants of  $^3\text{1NN}$  to be determined and the transient intermediates generated to be identified.

## Experimental Section

**Materials.** 1-Nitronaphthalene (99%), NaOH,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl, sodium chloride, bromide, and iodide (all of analytical grade) were purchased from Sigma-Aldrich and were used without further purification.

The water used to prepare the solutions was purified with a Millipore water system (Millipore  $\alpha\text{Q}$ , resistivity 18  $\text{M}\Omega\text{ cm}$ ,  $\text{DOC} < 0.1\text{ mg L}^{-1}$ ). All solutions were stored in the dark at 4  $^{\circ}\text{C}$ .

Before each experiment, solutions were made by mixing appropriate volumes of concentrated 1NN solution and scavengers (i.e., halide anions) in a volumetric flask, filling with water up to 50 mL.

**Laser Flash Photolysis.** For 355 nm excitation, experiments were carried out using the third harmonic ( $\lambda_{\text{exc}} = 355\text{ nm}$ ) of a Quanta Ray GCR 130-01 Nd:YAG laser system instrument, used in a right-angle geometry with respect to the monitoring light beam. The single pulses were ca. 9 ns in duration with an energy of  $\sim 45\text{ mJ/pulse}$ . Individual cuvette samples (3 mL volume) were used for a maximum of four consecutive laser shots. The transient absorbance at the preselected wavelength was monitored by a detection system consisting of a pulsed xenon lamp (150 W), monochromator, and a photomultiplier (1P28). A spectrometer control unit was used for synchronizing the pulsed light source and programmable shutters with the laser output. The signal from the photomultiplier was digitized by a programmable digital oscilloscope (HP54522A). A 32 bits RISC-processor kinetic spectrometer workstation was used to analyze the digitized signal.

Stock solutions of quenchers (i.e., halides) were prepared in Milli-Q water and an appropriate volume was added to the 1NN solution just before each experiment to obtain the desired concentration of all the species. To derive the second-order rate constant for the quenching of  $^3\text{1NN}$ , plots were made of the first-order decay constant of  $^3\text{1NN}$ , determined from the regression lines of the logarithmic decays of  $^3\text{1NN}$  monitored

at 620 nm, against the concentration of quencher. Each value reported in Figure 2, 3, and 5 was the average of 4 laser shots, and the standard deviation (not reported in plots) was less than 5%.

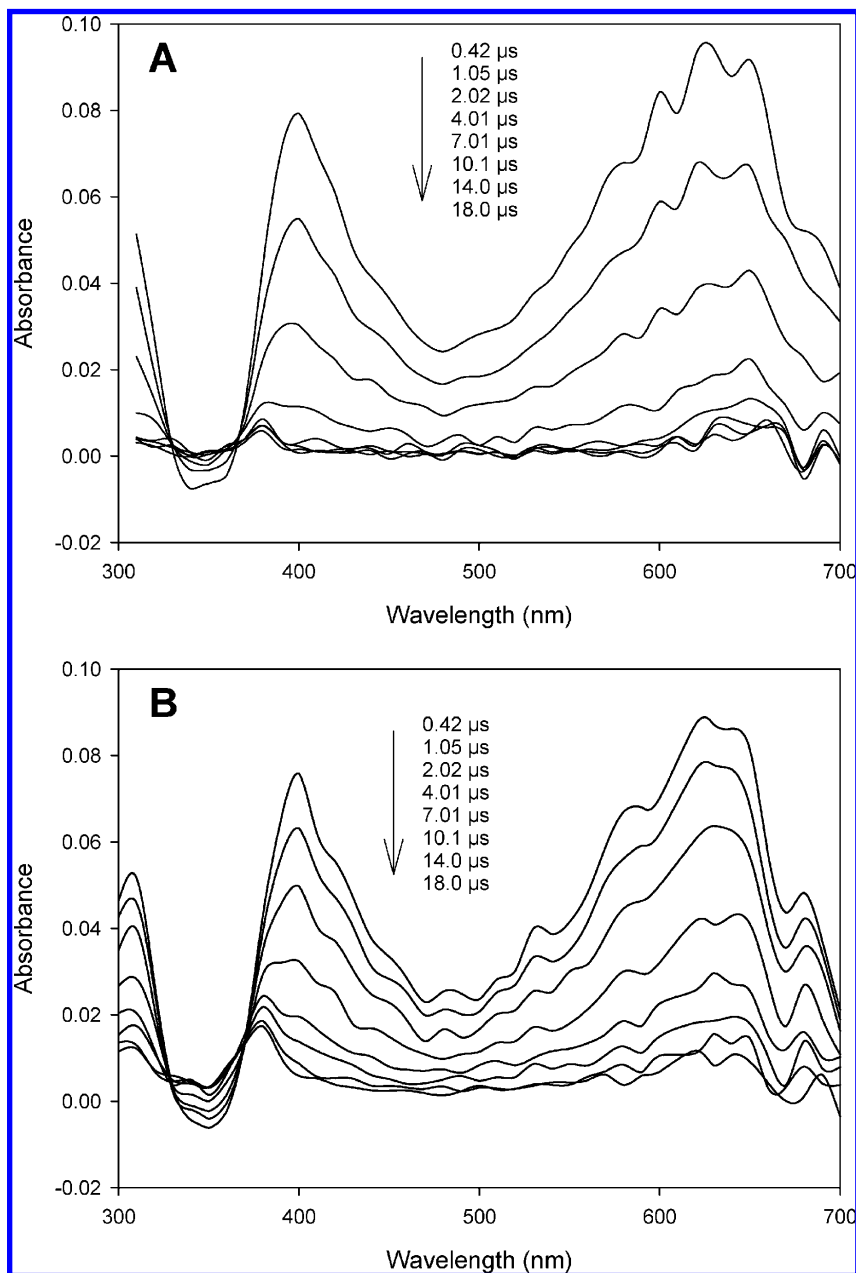
All experiments were performed at ambient temperature ( $295 \pm 2\text{ K}$ ) and in aerated solution, unless otherwise stated. Oxygen concentration (reported in figure 3) was checked with a YSI 550A oximeter.

**Quantification of Singlet Oxygen and 1NN Photodegradation under Polychromatic Irradiation.** To evaluate the photochemical production of  $^1\text{O}_2$  by 1NN, furfuryl alcohol (FFA) was used as  $^1\text{O}_2$  acceptor.<sup>31</sup> In our experiments, 1NN ( $5.5 \times 10^{-5}\text{ M}$ ) in presence of FFA ( $1 \times 10^{-4}\text{ M}$ ) in water was irradiated under polychromatic light within the wavelength range 300–370 nm, with an energy of  $60\text{ W m}^{-2}$  (Xenon AMKO-light 1000W). At fixed time intervals during irradiation, a sample aliquot was analyzed by HPLC-UV on a  $4.6 \times 150\text{ mm C-18}$  column. Elution was carried out with  $\text{H}_2\text{O}$  (pH = 2.7 with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (85/15) at a flow rate of  $1\text{ mL min}^{-1}$ , and FFA was detected at 220 nm with a retention time of 6.2 min. The same setup was also used to monitor the transformation of 1NN in acidic solution. Analysis was carried out with the same instrument and column, eluting with  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  50/50 at a flow rate of  $1\text{ mL min}^{-1}$ . 1NN was detected at 230 nm with a retention time of 8.1 min.

## Results and Discussion

**Photoreactivity of 1NN.** Figure 1 shows a set of transient absorption spectra (up to 18  $\mu\text{s}$ ) obtained after a 355 nm laser pulse in pure water (pH 6.5) at  $295 \pm 2\text{ K}$  in aerated (A) and oxygen-free (B) aqueous solutions of  $1.1 \times 10^{-4}\text{ M}$  1NN. Three different transition peaks were clearly discerned; two very intense absorptions at 620 and 400 nm were assigned to the lowest triplet excited state of 1NN ( $^3\text{1NN}$ ).<sup>32</sup> The transient species  $^3\text{1NN}$  decays uniformly on a submicrometer time scale, and no residual absorbance was observed after about 20  $\mu\text{s}$ . The nature of the 1NN triplet state has been the subject of discussion; some authors suggested a  $\pi-\pi^*$  state, others a  $n-\pi^*$  state, while some even suggest that the lowest energy state is correlated with the increase in solvent polarity, switching from  $n-\pi^*$  to  $\pi-\pi^*$ . Fournier and co-workers<sup>27</sup> demonstrated that in polar solvents (e.g., water) the dipolar  $\pi-\pi^*$  should be more stable than  $n-\pi^*$ .

The third transient peak with a maximum absorption at 380 nm was observed after the rest of the absorption bands significantly decreased. Figure 2 shows transient absorption decays of 1NN ( $5.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ ) aqueous solution at 380 nm as a function of oxygen concentration, obtained after the 355 nm laser pulses. A good fit of absorbance decay at 380 nm was obtained with a double-exponential plot (see solid line in Figure 2 for the argon-saturated solution), indicating the presence of two transient species. The first one was attributed to  $^3\text{1NN}$  because its pseudofirst order rate constant was identical to the 620 nm transient ( $k_{\text{decay}} \sim 6.5 \times 10^5\text{ s}^{-1}$  in aerated aqueous solution). The second species had a first-order decay of  $2.3 \times 10^4\text{ s}^{-1}$ , absorbing light between 350 and 420 nm as shown in Figure 1. A similar transient absorption spectrum was observed by Martins et al.<sup>33</sup> and was attributed to the radical anion of 1NN ( $\text{1NN}^{\cdot-}$ ), which is formed mainly in the absence of oxygen (in agreement with our results) and in water–ethanol solution. The cited authors suggested that  $\text{1NN}^{\cdot-}$  was produced upon H-atom abstraction by excited 1NN from the solvent (ethanol, in  $\alpha$ -position), followed by deprotonation of the radical thus generated ( $\text{1NNH}^{\cdot}$ ).  $\text{1NN}^{\cdot-}$  generation was also attributed to



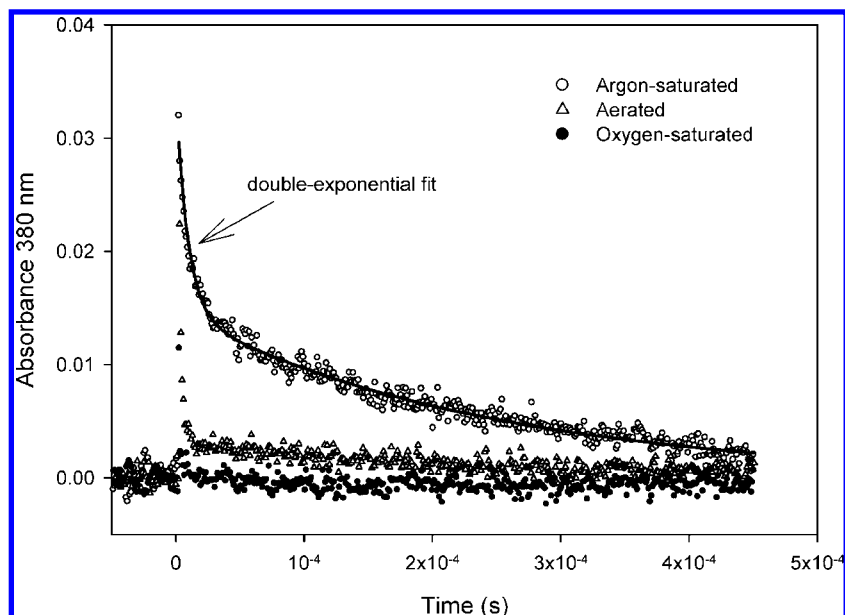
**Figure 1.** Transient absorption spectra produced upon LFP (355 nm, 45 mJ) of 1NN ( $1.1 \times 10^{-4}$  M) in aerated (A) and oxygen-free (B) aqueous solutions (pH 6.5) at ambient temperature ( $295 \pm 2$  K).

the reaction of 1-hydroxyethyl radical (generated by reaction of  $^3\text{1NN}$  with ethanol) with 1NN leading, via electron transfer, a new molecule of  $1\text{NN}^{\bullet-}$ .

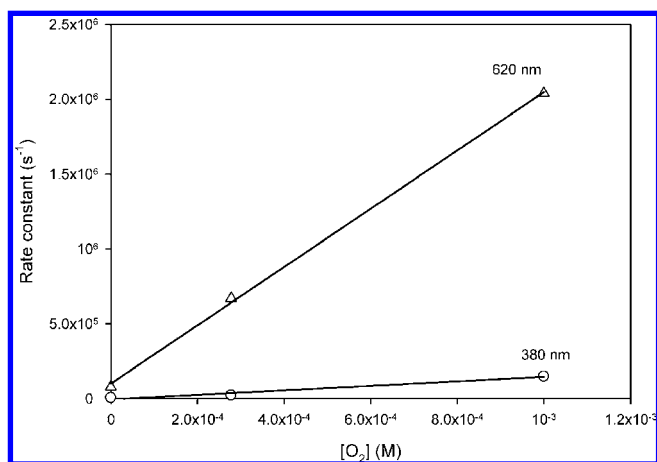
An interesting novelty of the present work is represented by the detection of  $1\text{NN}^{\bullet-}$  in the absence of organic H-donors. In fact, our experimental results in pure aqueous solution suggest that the formation of  $1\text{NN}^{\bullet-}$  arises directly from oxidation of water by  $^3\text{1NN}$ . The excited triplet state of 1NN may react with water via H-abstraction, yielding the hydroxyl radical ( $^{\bullet}\text{OH}$ ) and  $1\text{NNH}^{\bullet}$ , in equilibrium with the deprotonated form ( $1\text{NN}^{\bullet-}$ ). Finally, such a process is a potential  $^{\bullet}\text{OH}$  source in aqueous solution and is consistent with previous findings concerning the oxidation of  $\text{OH}^-$  by  $^3\text{1NN}$  in water/ethanol systems.<sup>33</sup>

Further investigations showed that  $^3\text{1NN}$  decay was independent of the initial concentration of 1NN between 1.4 and  $14 \times 10^{-4}$  M, suggesting that 1NN self-quenching should not occur in the concentration range adopted in this work.

**Effect of Oxygen.** It is evident from Figure 1 that oxygen has no impact on the concentration of  $^3\text{1NN}$  initially formed after the pulse, as can be seen from the initial absorbance. However, concentration of the 380 nm transient species ( $1\text{NN}^{\bullet-}$ ) increased about 2-fold in the absence of oxygen. To evaluate and understand the processes involving oxygen, the pseudofirst order decay rates of  $^3\text{1NN}$  and  $1\text{NN}^{\bullet-}$  were monitored at 620 and 380 nm, respectively, in aerated, oxygen-saturated and deaerated solutions. From Figure 3, it is clear that the first-order decay rates of  $^3\text{1NN}$  and  $1\text{NN}^{\bullet-}$  increase with increasing oxygen concentration (from  $8.0 \times 10^4$  to  $2.0 \times 10^6$   $\text{s}^{-1}$  and from  $5.7 \times 10^3$  to  $1.5 \times 10^5$   $\text{s}^{-1}$ , respectively), showing a good linear dependence on  $[\text{O}_2]$ . The values of the bimolecular quenching rate constants with  $\text{O}_2$  were determined as  $(1.95 \pm 0.05) \times 10^9$   $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  and  $(1.51 \pm 0.25) \times 10^8$   $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  for  $^3\text{1NN}$  and  $1\text{NN}^{\bullet-}$ , respectively. Our data are in agreement with a previous investigation by Wilkinson et al.,<sup>34</sup> who reported a



**Figure 2.** Decay at 380 nm as a function of oxygen concentration. Transient were obtained upon LFP (355 nm) of INN ( $5.0 \times 10^{-5}$  M) as function of oxygen concentration: after 20 min of argon saturation ( $\circ$ ) in aerated solution ( $\Delta$ ) and after 20 min of oxygen saturation ( $\bullet$ ).



**Figure 3.** Dependence on the oxygen concentration of the pseudofirst order decay of 1-nitronaphthalene triplet state ( $^3\text{INN}$ ) and 1-nitronaphthalene radical anion ( $\text{INN}^{\bullet-}$ ) in Milli-Q water (pH 6.5) at ambient temperature. The two transient species were monitored at 620 and 380 nm, respectively. Deaerated and oxygen-saturated solutions were used after 20 min of bubbling with Argon or pure oxygen, respectively.

solvent-independent pseudosecond order decay constant for  $^3\text{INN}$  of  $1.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . In addition, we found that also  $\text{INN}^{\bullet-}$  is able to react with oxygen. Some oxygen-mediated reactions (R4–R6) are suggested to explain the experimental data reported above



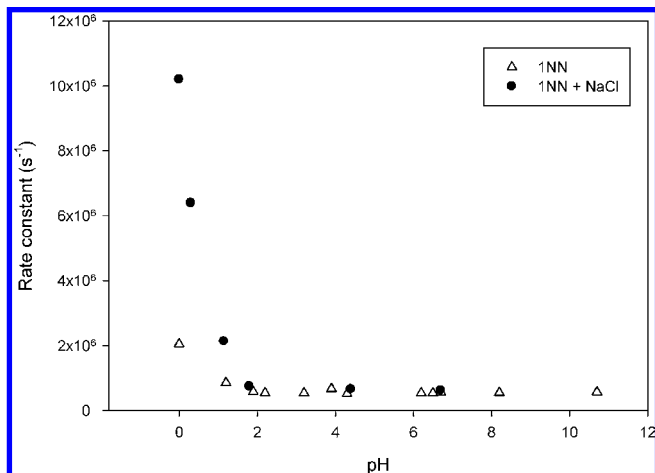
It is well-known that most triplet states of organic compounds are efficiently quenched by oxygen through energy transfer. Taking into account the energy of  $^3\text{INN}$  ( $E_T = 231 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>35</sup> we can argue that, following reaction 4, interaction with

molecular oxygen leads to the formation of both the first and the second electronically excited singlet states,  $\text{O}_2({}^1\Delta_g)$  ( $94 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) and  $\text{O}_2({}^1\Sigma_g^+)$  ( $157 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Quantification of singlet oxygen photoformation via reaction R4 was possible by using FFA as a chemical probe, and we found a formation rate  $R_{\text{O}_2} = 1.5 \pm 0.1 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$ .

The reaction between  $\text{INN}^{\bullet-}$  and oxygen R5 resulting in superoxide was proposed by analogy with the corresponding processes that involve species produced upon reduction of the triplet states of aromatic carbonyls<sup>36</sup> and anthraquinones.<sup>37</sup> It is also consistent with the detection of  $\text{H}_2\text{O}_2$  upon irradiation of INN in the presence of oxidizable organic substrates,<sup>38</sup> where hydrogen peroxide would be formed upon dismutation of  $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^{\bullet}$ .

**Effect of Acidity.** Martins et al.<sup>33</sup> investigated the effect of pH on INN photoreactivity in aqueous-ethanol solution in the presence of salts (i.e.,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Br}^-$ ). The authors showed that the pH plays a key role during electron transfer from halides to the excited state of INN, via formation of the protonated triplet state ( $^3\text{INN}^{\text{H}^+}$ ) ( $\text{p}K_a \sim 0.66$ ) in ethanol–water solution.

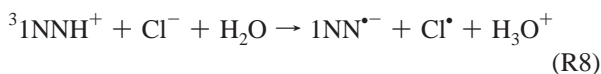
We monitored the decay of  $^3\text{INN}$  at 620 nm both in pure water and in the presence of halide anions (i.e.,  $\text{Cl}^-$ ) at various pH values as reported in Figure 4. The pH was adjusted upon addition of  $\text{HClO}_4$ . Interestingly, in the presence or absence of  $\text{Cl}^-$ , the pseudofirst order degradation rate constant of  $^3\text{INN}$  was close to  $6.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  between pH 2.0 and 10.7. By decreasing the pH of the solutions down to  $\sim 0.1$ , the rate constant increased up to  $2 \times 10^6$  and  $1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  in pure water and in the presence of 0.33 M NaCl, respectively. The results show that at very low pHs the medium has a strong effect on the triplet lifetime ( $\tau$ ), which is reduced from 1.8 to 0.1  $\mu\text{s}$  in salted solution at pH  $\sim 0.1$ . Trotter and Testa<sup>39</sup> investigated the photochemical behavior of INN in isopropanol–water medium with addition of HCl. The cited authors reported that protonation of the excited state to form  $^3\text{INN}^{\text{H}^+}$  R7 is the cause of the fast disappearance of INN under acidic compared to circumneutral pH conditions. Our experimental data, obtained by use of water as a solvent, suggest that the protonated triplet state ( $^3\text{INN}^{\text{H}^+}$ ) could react with chloride ions R8, with possible formation of chlorine radicals ( $\text{Cl}^{\bullet}$ ). This reaction could explain



**Figure 4.** Pseudofirst order decay of  $^3\text{1NN}$  (monitored at 620 nm) as a function of pH. Open triangles using a solution of  $1.1 \times 10^{-4}$  M 1NN in Milli-Q water and full circle with addition of 0.33 M NaCl.

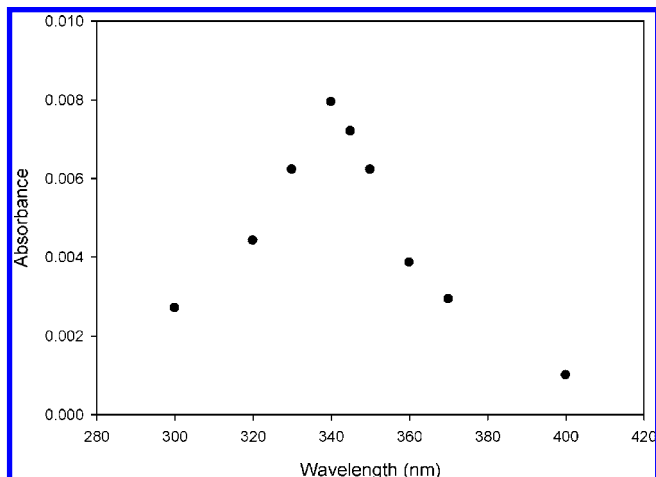
the faster quenching of the triplet state at very low pHs in the presence of chloride, and the occurrence of  $^3\text{1NNH}^+$  would also be consistent with the pH trend of triplet quenching without chloride.

The results displayed in Figure 4 give clear evidence that the decay of  $^3\text{1NN}$  monitored at 620 nm is higher at low pH and in the presence of chloride. At pH 6.5 in aerated solution, the  $^3\text{1NN}$  lifetime is about  $1.8 \mu\text{s}$ , and it decreases to  $\sim 1.0 \mu\text{s}$  by acidifying the solution to pH 1.1. Moreover, in the presence of 0.33 M NaCl the triplet lifetime drops to  $0.5 \mu\text{s}$ , which is most likely due to the reaction R8 that quenches the triplet state

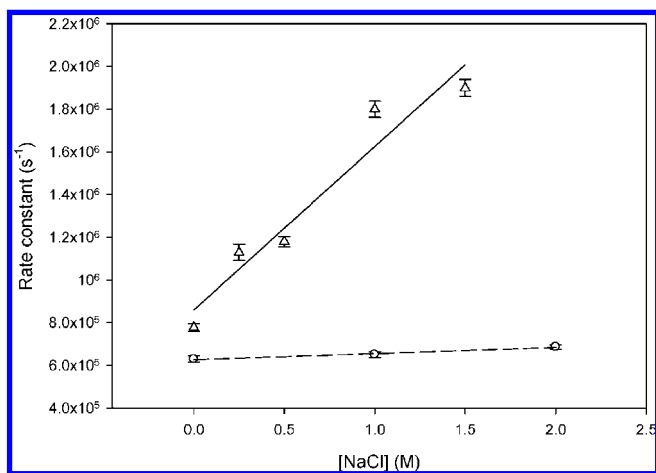


Flash photolysis of 1NN in the presence of chloride results in the formation of a transient species that absorbs in the wavelength range from 280 to 450 nm. The decay rate in aqueous solution and the spectrum of this new transient species (shown in Figure 5) are in agreement with those reported in the literature for  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ .<sup>40</sup> According to R8, chlorine radicals ( $\text{Cl}^{\bullet}$ ) would be produced directly upon electron transfer between chloride and  $^3\text{1NN}$ . They would react rapidly with chloride ions to form  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  R1, with a second-order rate constant of  $8.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>40</sup> In the presence of an elevated chloride concentration as chosen in this work, the  $[\text{Cl}_2^{\bullet-}]/[\text{Cl}^{\bullet}]$  ratio is expected to be high and, consequently, the contribution of the chlorine radical to the observed absorption traces can be neglected.<sup>25</sup>

Steady-state irradiation of 0.1 mM 1NN, using  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$  or  $\text{H}_2\text{SO}_4$  to fix the pH at 1, showed that the decay rate of 1NN in acidified aerated solution was lowest using HCl. This result would seem to contrast with the data reported in Figure 4 and with R7 and R8 that suggest a fast degradation of the 1NN triplet state in acidified media containing chloride. However, it should be remembered that the reaction R8 between  $^3\text{1NNH}^+$  and  $\text{Cl}^-$  would yield the radical anion ( $\text{1NN}^{\bullet-}$ ) and the chlorine radical ( $\text{Cl}^{\bullet}$ ). Furthermore,  $\text{1NN}^{\bullet-}$  would react with oxygen to yield back 1NN (following a catalytic-type reaction) and  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (reaction R5). The whole process would be a null cycle as far as 1NN is concerned, with no net degradation. For this reason,



**Figure 5.** Transient absorption spectrum produced after 355 nm excitation of  $1.1 \times 10^{-4}$  M 1NN at pH 1.0 in presence of 0.5 M NaCl.



**Figure 6.** Pseudofirst order decay of  $^3\text{1NN}$  in the presence of different chloride concentration at two different pHs: 6.5 (open circles) and 1.1 (open triangles). The experiments were carried out in aerated solution at  $295 \pm 2$  K. The pH of the  $1.1 \times 10^{-4}$  M 1NN solution was adjusted using  $\text{HClO}_4$ . The experimental data were obtained from the average of 3 separate runs, and the error bars derived at the  $1\sigma$  level simply from the scattering of the experimental data.

despite R8, chloride is expected to inhibit rather than enhance the photodegradation of 1NN.

**Reactions with Halide Anions.** The quenching rate constant and the photoinduced formation of dihalogen radical anions via electron transfer between halides and the excited state of 1NN ( $^3\text{1NN}$ ) were investigated for the three main halide ions present in the atmospheric aqueous phase, i.e. chlorine, bromine, and iodine.

Figure 6 reports the rate constants for the pseudofirst order decay of  $^3\text{1NN}$  as a function of chloride concentration, at pH 6.5 and 1.1. In both cases the rate constant increased with increasing chloride, which is consistent with a reaction between the triplet state(s) of 1NN and the chloride anion. As reported before, the data allow for the determination of the second-order rate constants for the quenching of the triplet state by chloride. The calculated value was quite low at pH 6.5 ( $(2.9 \pm 0.4) \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) compared with pH 1.1 ( $(7.7 \pm 1.2) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). This finding suggests that two different species are involved in the reaction with chloride; they could be  $^3\text{1NN}$  and its protonated form  $^3\text{1NNH}^+$ , with  $^3\text{1NNH}^+$  being more reactive than  $^3\text{1NN}$ . The dichlorine radical anion ( $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ) was identified upon LFP of  $\text{1NN} + \text{Cl}^-$  at both circumneutral and acidic pH,



**TABLE 1: Second-Order Rate Constants for the Quenching of the Triplet State of 1-Nitronaphthalene ( $^3\text{INN}$ ) in Aqueous Solution, and Comparison with Literature Data<sup>a</sup>**

anion	$E^\circ(\text{X}^-/\text{X}^\cdot)$ (V)	conditions	$k$ ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
$\text{Cl}^-$	1.36	pH1.1 <sup>b</sup>	$(7.7 \pm 1.2) \times 10^5$
		pH6.5 <sup>b</sup>	$(2.9 \pm 0.4) \times 10^4$
		pH7.7 <sup>c</sup>	$(5.4 \pm 1.0) \times 10^4$
$\text{Br}^-$	1.09	pH6.5 <sup>b</sup>	$(7.5 \pm 0.2) \times 10^8$
		pH7.7 <sup>c</sup>	$(6.0 \pm 0.2) \times 10^8$
$\text{I}^-$	0.54	pH6.5 <sup>b</sup>	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{10}$
		pH7.7 <sup>c</sup>	$(5.4 \pm 0.5) \times 10^9$

<sup>a</sup> The differences between the literature rate constants and those found in the present work at comparable pH are most likely accounted for by the different solvent adopted (ethanol–water<sup>33</sup> vs water in the present work). <sup>b</sup> This work. <sup>c</sup> From literature data in buffered solution, 25% (v/v) ethanol–water.<sup>33</sup>

which further supports the hypothesis that both  $^3\text{INN}^\cdot$  and  $^3\text{INN}$  can oxidize chloride to  $\text{Cl}^\cdot$ , and that the latter reacts with chloride to yield  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ . The growth and decay of  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  were monitored at 340 nm, which is the absorption maximum for this transient species.<sup>41</sup>

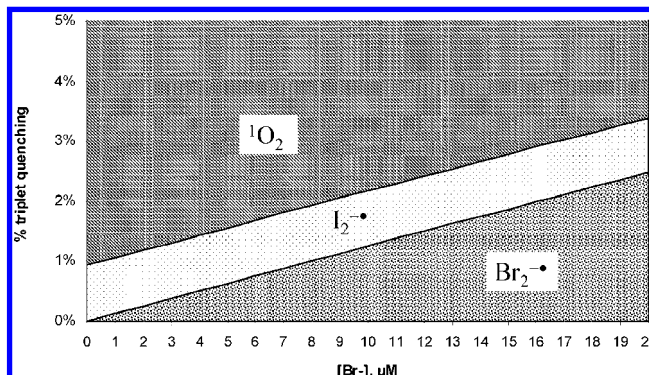
Bromide is present in the atmospheric aqueous phase at typical concentrations ranging from tens nanomolar to a few tens micromolar.<sup>17</sup> LFP experiments with  $1.1 \times 10^{-4}$  M INN in the presence of 500  $\mu\text{M}$  bromide showed the formation of a new long-lived transient species that absorbs from 300 to 420 nm. This transient species, with a maximum absorption at 360 nm, has previously been identified as the dibromine radical anion ( $\text{Br}_2^{\cdot-}$ ).<sup>40</sup>

The presence and quantification of iodide anions in atmospheric waters has been reported by Neal and co-workers.<sup>18</sup> They reported iodide concentrations ranging from about 0.01 to 0.52  $\mu\text{M}$  and suggested both anthropic and marine contributions. In the present work, the presence of 50  $\mu\text{M}$  iodide was sufficient to quantitatively quench the triplet state ( $^3\text{INN}$ ), generated by LFP (355 nm, 40 mJ) of  $1.1 \times 10^{-4}$  M INN at pH 6.5. Triplet lifetime was decreased from 1.8  $\mu\text{s}$  (in the absence of iodide) to 1  $\mu\text{s}$ . The formation of a new transient species with an absorption maximum at 385 nm was attributed to the diiodine radical anion ( $\text{I}_2^{\cdot-}$ ), by comparison with literature data.<sup>42</sup>

Table 1 reports the bimolecular quenching constants of  $^3\text{INN}$  in aerated solution with different halides and at different pH values. The quenching rate constant increased with decreasing the standard oxidation potential,  $E^\circ(\text{X}^-/\text{X}^\cdot)$ , of the respective quenchers ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , and  $\text{I}^-$ ).<sup>43</sup> These results are in agreement with the above-reported mechanism that involves oxidation of the halide via electron transfer to  $^3\text{INN}$ . They are also in agreement with the results of Reeser and co-workers,<sup>20</sup> concerning the photooxidation of halides by chlorophyll via heterogeneous reactions at the air–water interface.

Although bromide and iodide are present at lower concentration than chloride in cloudwater, their higher reactivity toward  $^3\text{INN}$  might be an additional source of dihalogen radical anions in the atmospheric aqueous phase. Furthermore, Matthew and co-workers<sup>44</sup> have shown that the reaction in aqueous solution of  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  with  $\text{HO}_2^\cdot$  may play a key role in the formation of gaseous and aqueous molecular bromine ( $\text{Br}_2$ ).

Considering the second-order reaction rate constants reported in Table 1 and referred to circumneutral conditions, chloride at a concentration of 300  $\mu\text{M}$  would scavenge as much  $^3\text{INN}$  as 0.01  $\mu\text{M}$  bromide and 0.001  $\mu\text{M}$  iodide. From the typical concentration values of the halogenide anions in the atmospheric aqueous phase,<sup>15–18</sup> it could be inferred that the irradiation of



**Figure 7.** Percentages of  $^3\text{INN}$  scavenging carried out by 0.3 mM  $\text{O}_2$ , 0.5  $\mu\text{M}$   $\text{I}^-$ , and  $\text{Br}^-$  up to 20  $\mu\text{M}$  at pH 6.5. Note that 0.3 mM  $\text{Cl}^-$  would scavenge  $^3\text{INN}$  to a negligible extent, and that most of the scavenging of  $^3\text{INN}$  would be carried out by oxygen.

INN could sensitize the formation of  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  and  $\text{I}_2^{\cdot-}$  to a higher extent than for  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ .

Figure 7 reports the percentage of triplet quenching by 300  $\mu\text{M}$   $\text{O}_2$  (which yields  $^1\text{O}_2$ ), 300  $\mu\text{M}$  chloride (to give  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ ), and 0.5  $\mu\text{M}$  iodide (to give  $\text{I}_2^{\cdot-}$ ), as a function of the concentration of bromide up to 20  $\mu\text{M}$  (which yields  $\text{Br}_2^{\cdot-}$ ). On the basis of data of this work we can argue that most  $^3\text{INN}$  would be scavenged by oxygen to give  $^1\text{O}_2$ . Moreover, negligible production of  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  and non-negligible generation of  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  and  $\text{I}_2^{\cdot-}$  are expected. Also note that the concentration of the halide anions in the aqueous film surrounding the airborne particles of marine origin could even be higher (up to 8 mM  $\text{Br}^-$  and 6 M  $\text{Cl}^-$ )<sup>45</sup> than in seawater, where in turn the halides are much more concentrated than in cloudwater. Therefore, in the surface aqueous film of marine aerosols, the production of dihalogen radicals could be considerably increased at the expense of  $^1\text{O}_2$ .

## Conclusions

The present work shows that INN can be excited by UVA radiation to yield the triplet state, which can react with oxygen, the halide anions ( $\text{X}^-$ ) and possibly water. Therefore, the photochemistry of INN yields reactive species ( $^1\text{O}_2$ ,  $\text{X}_2^{\cdot-}$ , possibly  $^\cdot\text{OH}$ ) that play an important role in the chemistry and photochemistry of the aqueous phase in the atmosphere. The present work also shows that these processes can take place in aqueous solution which, despite the presence of H-donors in the atmospheric aqueous phase, is much more representative of the environmental conditions than water–ethanol mixtures, where the H-donor concentration is much higher than in atmospheric waters.

The different reactions of the INN triplet state are in competition with one another, and the reaction with  $\text{O}_2$  to yield  $^1\text{O}_2$  is likely to prevail in cloudwater. Figure 2, which reports the pseudofirst order decay constant of the triplet state vs  $[\text{O}_2]$ , suggests an upper limit for the reaction rate between  $^3\text{INN}$  and water that corresponds to the behavior of the deoxygenated solution. In the most favorable hypothesis, the possible production of  $^\cdot\text{OH}$  from  $^3\text{INN}$  under atmospherically significant conditions would represent only a small fraction of that of  $^1\text{O}_2$ .

The pH trend of the decay of the triplet state suggests that two forms may be present,  $^3\text{INN}$  and  $^3\text{INN}^\cdot$ . The reactivity of the protonated form would be considerably higher than that of the neutral one. The reaction rate constants between  $^3\text{INN}$  and the halide anions come in the order iodide > bromide > chloride, which is reasonable considering that the process involves a one-electron transfer and given the reduction potential

of the halogen radicals thus generated. The reaction rate constants are in reverse order than the typical concentration values of the anions in the atmospheric aqueous phase, but the reaction between  $^3\text{INN}$  and chloride is too slow to yield  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  in significant amount. The reaction with iodide would be limited by the low concentration of the anion in atmospheric waters. In contrast, the production of  $\text{Br}_2^{\cdot-}$  could be significant in bromine-rich aerosols, where bromide concentration is enhanced at the solution/vapor interface compared to chloride.<sup>46</sup> This is potentially very significant because bromine radicals take part to ozone depletion processes<sup>24,47</sup> and are very effective brominating agents in aqueous solution,<sup>48,49</sup> which could lead to the formation of environmentally persistent brominated secondary pollutants.

Certainly, the real impact of INN depends on its concentration and on the inorganic composition of the media, but nevertheless we have demonstrated that the reaction of nitro-PAHs with inorganic compounds (i.e., halide anions) may be extremely important for assessing the radical formation in the atmospheric aqueous phase.

Finally, to mimic the aqueous-phase interaction between nitro-PAHs and organic H-donors, future works will be focused on the effect of phenol (as model H-donor in atmospheric water) on the INN photochemistry with particular attention to the photoreaction products (i.e., halogenated and hydroxylated species).

**Acknowledgment.** M.B., T.F., and G.M. acknowledge the support of the INSU-CNRS through the projects LEFE-CHAT and ORE BEAM. D.V. acknowledges support by MIUR-PRIN 2007 (2007L8Y4NB, Area 02, project no. 36) and PNRA - Progetto Antartide.

## References and Notes

- Herrmann, H. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4691.
- Bjorseth, A.; Randahl, T. *CRC Press* 1985.
- Nizzetto, L.; Lohmann, R.; Gioia, R.; Jahnke, A.; Temme, C.; Dachs, J.; Herckes, P.; Guardo, A. D.; Jones, K. C. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 1580.
- Possanzini, M.; Di Palo, V.; Gigliucci, P.; Scianò, M. C. T.; Cecinato, A. *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 1727.
- Wilcke, W.; Krauss, M.; Safronov, G.; Fokin, A. D.; Kaupenjohann, M. *J. Environ. Qual.* **2005**, *34*, 1581.
- Dale, M. J.; Downs, O. H. J.; Costello, K. F.; Wright, S. J.; Langridge-Smith, P. R. R.; Cape, J. N. *Environ. Pollut.* **1995**, *89*, 123.
- Raja, S.; Valsaraj, K. T. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *38*, 763.
- Durant, J. L.; Busby, W. F.; Lafleur, A. L.; Penman, B. W.; Crespi, C. L. *Mutat. Res., Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* **1996**, *371*, 123.
- Robbat, A.; Corso, N. P.; Doherty, P. J.; Wolf, M. H. *Anal. Chem.* **2002**, *58*, 2078.
- Albinet, A.; Leoz-Garziandia, E.; Budzinski, H.; Villenave, E. *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 4988.
- Kim Oanh, N. T.; Nghiem, L. H.; Phyu, Y. L. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 833.
- Arey, J.; Zielinska, B.; Atkinson, R.; Aschmann, S. M. *Int. J. Chem. Kinet.* **1989**, *21* (9), 775.
- Gross, S.; Bertram, A. K. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (14), 3104.
- Vione, D.; Maurino, V.; Minero, C.; Pelizzetti, E. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1101.
- Neal, M.; Neal, C.; Wickham, H.; Harman, S. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **2007**, *11*, 294.
- <http://www.obs.univ-bpclermont.fr/SO/beam/index.php>.
- Neal, C.; Neal, M.; Hughes, S.; Wickham, H.; Hill, L.; Harman, S. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **2007**, *11*, 301.
- Neal, C.; Neal, M.; Wickham, H.; Hill, L.; Harman, S. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **2007**, *11*, 283.
- Jammoul, A.; Dumas, S.; D'Anna, B.; George, C. *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*, 4229.
- Reeser, D. I.; George, C.; Donaldson, D. J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8591.
- Reeser, D. I.; Jammoul, A.; Clifford, D.; Brigante, M.; D'Anna, B.; George, C.; Donaldson, D. J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *113*, 2071.
- Exner, M.; Herrmann, H.; Zellner, R. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 470.
- Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. J. N. *Chemistry of the Upper and Low Atmosphere*; Academic Press: San Diego, CA, 2000.
- Simpson, W. R.; von Glasow, R.; Riedel, K.; Anderson, P.; Ariya, P.; Bottenheim, J.; Burrows, J.; Carpenter, L. J.; Friesse, U.; Goodsite, M. E.; Heard, D.; Hutterli, M.; Jacobi, H. W.; Kaleschke, L.; Neff, B.; Plane, J.; Platt, U.; Richter, A.; Roscoe, H.; Sander, R.; Shepson, P.; Sodeau, J.; Steffen, A.; Wagner, T.; Wolff, E. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7*, 4375.
- Alegre, M. L.; Gerones, M.; Rosso, J. A.; Bertolotti, S. G.; Braun, A. M.; Martire, D. O.; Gonzalez, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3117.
- Thomas, J. L.; Jimenez-Aranda, A.; Finlayson-Pitts, B. J.; Dabdub, D. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1859.
- Fournier, T.; Tavender, S. M.; Parker, A. W.; Scholes, G. D.; Phillips, D. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5320.
- Anastasio, C.; McGregor, K. G. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 1079.
- Chameides, W. L.; Davis, D. D. *J. Geophys. Res.* **1982**, *87*, 4863.
- Creasey, D. J.; Heard, D. E.; Lee, J. D. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 4713.
- Haag, W. R.; Hoigne, J. R.; Gassman, E.; Braun, A. M. *Chemosphere* **1984**, *13*, 631.
- Capellos, C.; Porter, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1974**, *70*, 1159.
- Martins, L. J. A.; Fernandes, M. M. M.; Kemp, T. J.; Formosinho, S. J.; Branco, J. S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3617.
- Wilkinson, F.; McGarvey, D. J.; Olea, A. F. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3762.
- Rusakowicz, B.; Testa, A. C. *Spectrochim. Acta, Part A* **1971**, *27*, 787.
- Anastasio, C.; Faust, B. C.; Rao, C. J. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *31*, 218.
- Maurino, V.; Borghesi, D.; Vione, D.; Minero, C. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 321.
- Görner, H. *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *195*, 235.
- Trotter, W.; Testa, A. C. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 845.
- Nagarajan, V.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2330.
- Hug, G. L. *Optical spectra of nonmetallic inorganic transient species in aqueous solution*; U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 1981.
- Elliot, A. J.; Sopchysyn, F. C. *Int. J. Chem. Kinet.* **1984**, *16*, 1247.
- Wiberg, N.; Holleman, A.; Wilberg, E. *Inorganic Chemistry*; Academic Press: New York, 2001.
- Matthew, B. M.; George, I.; Anastasio, C. *Geophys. Res. Lett.* **2003**, *30*, 2297.
- George, I. J.; Anastasio, C. *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 543.
- Ghosal, S.; Brown, M. A.; Bluhm, H.; Krisch, M. J.; Salmeron, M.; Jungwirth, P.; Hemminger, J. C. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12378.
- Monks, P. S. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 376.
- Minero, C.; Pellizzari, P.; Maurino, V.; Pelizzetti, E.; Vione, D. *Appl. Catal., B* **2008**, *77*, 308.
- Vione, D.; Maurino, V.; Man, S. C.; Khanra, S.; Arsene, C.; Olariu, R.-I.; Minero, C. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 197.

Cite this: *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2011, **10**, 601

www.rsc.org/pps

PAPER

## Photochemical and photosensitised reactions involving 1-nitronaphthalene and nitrite in aqueous solution†

Pratap Reddy Maddigapu,<sup>a</sup> Claudio Minero,<sup>a</sup> Valter Maurino,<sup>a</sup> Davide Vione,<sup>\*a,b</sup> Marcello Brigante,<sup>\*c,d</sup> Tiffany Charbouillot,<sup>c,d</sup> Mohamed Sarakha<sup>c,d</sup> and Gilles Mailhot<sup>c,d</sup>

Received 20th October 2010, Accepted 3rd January 2011

DOI: 10.1039/c0pp00311e

The excited triplet state of 1-nitronaphthalene, 1NN, (<sup>3</sup>1NN) is able to oxidise nitrite to <sup>•</sup>NO<sub>2</sub>, with a second-order rate constant that varies from  $(3.56 \pm 0.11) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $\mu \pm \sigma$ ) at pH 2.0 to  $(3.36 \pm 0.28) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at pH 6.5. The polychromatic quantum yield of <sup>•</sup>NO<sub>2</sub> photogeneration by 1NN in neutral solution is  $\Phi_{\text{NO}_2}^{1\text{NN}} \geq (5.7 \pm 1.5) \times 10^7 \times [\text{NO}_2^-] / \{(3.4 \pm 0.3) \times 10^9 \times [\text{NO}_2^-] + 6.0 \times 10^5\}$  in the wavelength interval of 300–440 nm. Irradiated 1NN is also able to produce <sup>•</sup>OH, with a polychromatic quantum yield  $\Phi_{\text{OH}}^{1\text{NN}} = (3.42 \pm 0.42) \times 10^{-4}$ . In the presence of 1NN and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/HNO<sub>2</sub> under irradiation, excited 1NN (probably its triplet state) would react with <sup>•</sup>NO<sub>2</sub> to yield two dinitronaphthalene isomers, 15DNN and 18DNN. The photonitration of 1NN is maximum around pH 3.5. At higher pH the formation rate of <sup>•</sup>NO<sub>2</sub> by photolysis of NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/HNO<sub>2</sub> would be lower, because the photolysis of nitrite is less efficient than that of HNO<sub>2</sub>. At lower pH, the reaction between <sup>3</sup>1NN and <sup>•</sup>NO<sub>2</sub> is probably replaced by other processes (involving *e.g.* <sup>3</sup>1NN-H<sup>+</sup>) that do not yield the dinitronaphthalenes.

### Introduction

1-Nitronaphthalene (1NN) is a genotoxic atmospheric pollutant<sup>1,2</sup> that is frequently detected in urban air<sup>3</sup> despite its fast degradation by direct photolysis.<sup>4,5</sup> The main sources of 1NN are the direct emission upon combustion processes and the atmospheric nitration of naphthalene.<sup>6,7</sup> The very fast photolysis of 1NN (half-life time of less than 1 h in the atmosphere)<sup>8</sup> would make its long-range transport very unlikely. However, significant amounts of 1NN (and of 2NN) have been detected in Antarctic airborne particulate matter.<sup>9</sup> While the long-range transport from the continents would be excluded, a possible explanation is the gas-phase nitration of naphthalene (probably by <sup>•</sup>NO<sub>3</sub> + <sup>•</sup>NO<sub>2</sub>), followed by partitioning of the nitronaphthalenes on the particles at the low temperatures of the Antarctic.<sup>10</sup> Various dinitronaphthalenes have also been detected on the airborne particles in the Antarctic, which is

consistent with a condensed-phase nitration process that takes place *in situ*.<sup>9</sup>

The nitration of the nitroaromatic compounds is an interesting issue; in the case of the formation of 2,4-dinitrophenol, it has been shown that the reaction takes place between the excited mononitrophenols and <sup>•</sup>NO<sub>2</sub>.<sup>11</sup> The case of excited 1NN is potentially very interesting because of the elevated quantum yield for the formation of the excited triplet state, <sup>3</sup>1NN.<sup>12,13</sup> Moreover, the chemistry of <sup>3</sup>1NN is of interest because this species is able to oxidise the halogenide anions to the corresponding radical species, and to produce <sup>•</sup>OH *via* photoinduced generation of O<sub>2</sub><sup>-•</sup>/HO<sub>2</sub><sup>•</sup> and probably *via* water oxidation.<sup>14,15</sup> The photosensitised processes in the atmospheric aqueous phase and on particles have recently gained interest because of the role they play in the atmospheric processing of humic-like substances.<sup>16,17</sup>

This work studies the photochemical reactions that involve 1NN in the presence of nitrite, a major photochemical source of <sup>•</sup>NO<sub>2</sub> in solution.<sup>18</sup> Particular interest is focused on the photoinduced formation of the dinitronaphthalenes. To this purpose, a combination of laser flash photolysis runs and steady-state irradiation experiments was adopted.

### Experimental

#### Reagents and materials

1-Nitronaphthalene (1NN, purity grade 99%), 1,3-dinitronaphthalene (13DNN, 98%), 1,5-dinitronaphthalene (15DNN, 99%), 1,8-dinitronaphthalene (18DNN, 98%), phenol (>99%), 2-nitrophenol (98%) and 4-nitrophenol (>99%) were purchased

<sup>a</sup>Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino, Via P. Giuria 5, 10125, Torino, Italy. E-mail: davide.vione@unito.it; Fax: +39-011-6707615; Tel: +39-011-6707838; Web: <http://www.chimicadellambiente.unito.it>

<sup>b</sup>Centro Interdipartimentale NatRisk, Università di Torino, Via Leonardo da Vinci 44, 10095, Grugliasco (TO), Italy

<sup>c</sup>Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, BP 10448, F-63000, Clermont-Ferrand, France. E-mail: marcello.brigante@univ-bpclermont.fr

<sup>d</sup>CNRS, UMR 6505, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, F-63177, Aubière, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Effects of nitrite and pH on the decay of <sup>3</sup>1NN, pH trend of 1NN transformation rate, effects of 2-propanol and oxygen on the photonitration of 1NN. See DOI: 10.1039/c0pp00311e

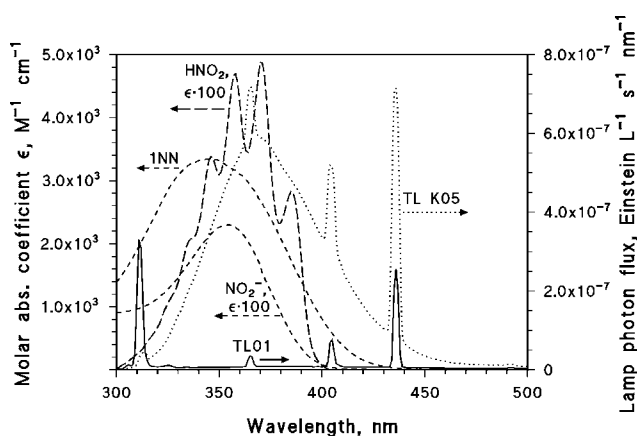
from Aldrich,  $\text{NaNO}_2$  (>97%) and  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  (98%) from Carlo Erba, acetonitrile (LiChrosolv gradient grade), 2-propanol (LiChrosolv gradient grade), benzene (for gas chromatography),  $\text{HClO}_4$  (70%) and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) from VWR Int. All reagents were used as received, without further purification. The  $\gamma$ -MnOOH was synthesised following the procedure of Brauer.<sup>19</sup>

### Irradiation experiments

Two different lamp set-ups were used for the irradiation experiments: a set of three 40 W Philips TL K05 UVA lamps, with emission maximum at 365 nm, and one 100 W Philips TL 01 lamp with emission maximum at 313 nm. The samples (5 mL total volume) were placed into cylindrical Pyrex glass cells (4.0 cm diameter, 2.3 cm height) closed with a lateral screw cap, and were magnetically stirred during irradiation. The incident radiation reached the cells mainly from the top, and the optical path length of the solution was  $b = 0.4$  cm. The photon flux incident into the solutions was actinometrically determined using the ferrioxalate method, by taking into account the absorption spectrum of  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  and the variation with wavelength of the quantum yield of  $\text{Fe}^{2+}$  generation.<sup>20</sup> If one knows, as a function of the wavelength, the fraction of radiation absorbed by  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ , the quantum yield of  $\text{Fe}^{2+}$  photoproduction and the shape of the lamp spectrum (*vide infra*), it is possible to use the measured formation rate of  $\text{Fe}^{2+}$  to fix the value of the incident spectral photon flux density  $p^0(\lambda)$ . The photon flux

$$P_0 = \int_{\lambda} p^0(\lambda) d\lambda$$

was  $4.4 \times 10^{-5}$  einstein  $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$  for the TL K05 and  $3.2 \times 10^{-6}$  einstein  $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$  for the TL 01 lamp. In both cases the irradiation temperature was around  $303 \pm 3$  K. Fig. 1 reports the emission spectra of the adopted lamps, measured with an Ocean Optics SD 2000 CCD spectrophotometer and normalised to the actinometry results. The Figure also reports the absorption spectra of 1NN, nitrite and  $\text{HNO}_2$ , taken with a Varian Cary 100 Scan UV-Vis spectrophotometer.



**Fig. 1** Emission spectra (spectral photon flux densities  $p^0(\lambda)$ ) of the adopted lamps (TL K05 with emission maximum in the UVA, TL 01 with emission maximum in the UVB). Absorption spectra of 1NN, nitrite and nitrous acid.

### Analytical determinations

After irradiation the solutions were allowed to cool for 10–15 min under refrigeration, to minimise the volatilisation of 1NN and, when applicable, that of benzene. Analysis was then carried out by High Performance Liquid Chromatography coupled with UV-Vis detection (HPLC-UV). The adopted Merck-Hitachi instrument was equipped with AS2000A autosampler (100  $\mu\text{L}$  sample volume), L-6200 and L-6000 pumps for high-pressure gradients, Merck LiChrocart RP-C18 column packed with LiChrospher 100 RP-18 (125 mm  $\times$  4.6 mm  $\times$  5  $\mu\text{m}$ ), and L-4200 UV-Vis detector (detection wavelength 220 nm). The adopted gradient of  $\text{CH}_3\text{CN}$  : aqueous  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (pH 2.8) was the following: 40 : 60 for 10 min, then to 60 : 40 in 1 min and keep for 8 min, back to the initial conditions in 1 min and keep for 8 min. With an eluent flow rate of 1.0  $\text{mL min}^{-1}$  the retention times were (min): phenol (2.55), 4-nitrophenol (3.20), 2-nitrophenol (5.15), benzene (8.20), 18DNN (9.06), 15DNN (14.05), 13DNN (16.50), 1NN (17.65). The column dead time was 0.90 min.

### Kinetic treatment of the data

The time evolution data of 1NN were fitted with pseudo-first order equations of the form  $C_t = C_0 \exp(-kt)$ , where  $C_t$  is the concentration of 1NN at the time  $t$ ,  $C_0$  its initial concentration, and  $k$  the pseudo-first order degradation rate constant. The initial transformation rate of 1NN is  $\text{Rate}_{1\text{NN}} = kC_0$ . The time evolution of the intermediates (15DNN and 18DNN from 1NN, phenol from benzene, 2- and 4-nitrophenol from phenol) was fitted with  $C'_t = k'_1 C_0 (k^d_1 - k^d_s)^{-1} [\exp(-k^d_s t) - \exp(-k^d_1 t)]$ , where  $C'_t$  is the concentration of the intermediate at the time  $t$ ,  $C_0$  the initial concentration of the substrate,  $k^f_1$  and  $k^d_1$  the pseudo-first order formation and transformation rate constants of the intermediate, respectively, and  $k^d_s$  the pseudo-first order transformation rate constant of the substrate. The initial formation rate of the intermediate is  $\text{Rate}_i = k^f_1 C_0$ . The reported errors on the rates were derived from the scattering of the experimental data around the fitting curve, and represent  $\mu \pm \sigma$ . The reproducibility of repeated runs was around 10–15%.

### Radiation absorption calculations

Assume a dissolved species A with concentration  $c_A$  and molar absorption coefficient  $\epsilon_A(\lambda)$ , which is irradiated under a lamp with incident spectral photon flux density  $p^0(\lambda)$ , in a solution of optical path length  $b$ . The spectral photon flux density absorbed by A at the wavelength  $\lambda$  is  $p_a^A(\lambda) = p^0(\lambda)[1 - 10^{-\epsilon_A(\lambda)bc_A}]$ . The all-wavelength photon flux absorbed by A is  $P_a^A = \int_{\lambda} p_a^A(\lambda) d\lambda$ .

If the solution contains two light-absorbing species, A and B, the absorbances are additive but the absorbed photon flux densities  $p_a^i(\lambda)$  ( $i = A$  or B) are not. However, at each wavelength  $\lambda$  the ratio of the spectral photon flux densities would be equal to the ratio of the respective absorbances.<sup>24</sup> Therefore,  $p_a^A(\lambda) = p_a^B(\lambda)A_A(\lambda)[A_B(\lambda)]^{-1}$ , where  $A_A(\lambda) = \epsilon_A(\lambda)bc_A$  and  $A_B(\lambda) = \epsilon_B(\lambda)bc_B$ . It would also be  $p_a^A(\lambda) = p_a^{\text{tot}}(\lambda)A_A(\lambda)[A_{\text{tot}}(\lambda)]^{-1}$ , where  $p_a^{\text{tot}}(\lambda) = p^0(\lambda)(1 - 10^{-A_{\text{tot}}(\lambda)})$  is the total spectral photon flux density absorbed by the solution, and  $A_{\text{tot}}(\lambda) = A_A(\lambda) + A_B(\lambda)$ .<sup>24</sup>

A similar expression would also hold for  $p_a^B(\lambda)$ . For the absorbed photon flux one gets  $P_a^i = \int_{\lambda} p_a^i(\lambda) d\lambda$ , where  $i = A$  or  $B$ .

### Laser flash photolysis experiments

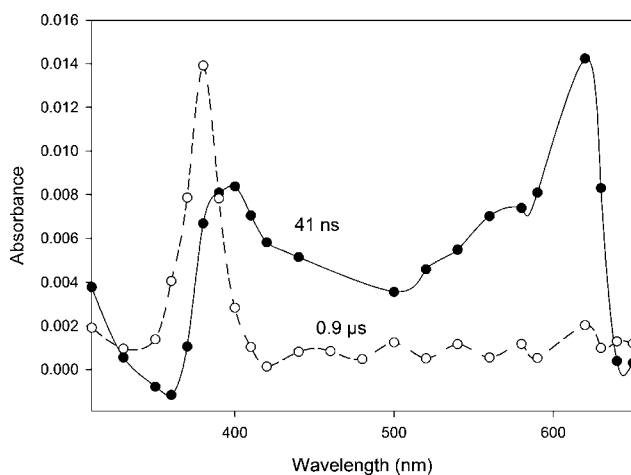
A Nd:YAG laser system instrument (Quanta Ray GCR 130-01) operated at 355 nm (third harmonic) with typical energies of 60 mJ (the single pulse was  $\sim 9$  ns in duration) was used to investigate the photosensitised reaction between the excited state of INN and nitrite in aqueous solution as a function of pH. Individual cuvette samples (3 mL volume) were used for a maximum of two consecutive laser shots. The transient absorbance at the pre-selected wavelength was monitored by a detection system consisting of a pulsed xenon lamp (150 W), monochromator and a photomultiplier (1P28). A spectrometer control unit was used for synchronising the pulsed light source and programmable shutters with the laser output. The signal from the photomultiplier was digitised by a programmable digital oscilloscope (HP54522A). A 32 bits RISC-processor kinetic spectrometer workstation was used to analyse the digitised signal.

Solutions of both INN and  $\text{NaNO}_2$  were prepared in Milli-Q water and their stability was regularly checked by means of UV spectroscopy. The decay of the triplet state of INN ( $^3\text{INN}$ ) and the formation of the radical anion ( $\text{INN}^{\cdot-}$ ) were monitored at 620 and 380 nm, respectively. The pseudo-first order decay and growth constants were obtained by fitting the absorbance vs. time data with single or double exponential equations. The error was calculated as  $1\sigma$  from the fit of the experimental data; all the experiments were performed at ambient temperature ( $295 \pm 2$  K) in aerated solution.

## Results

### Laser flash photolysis experiments

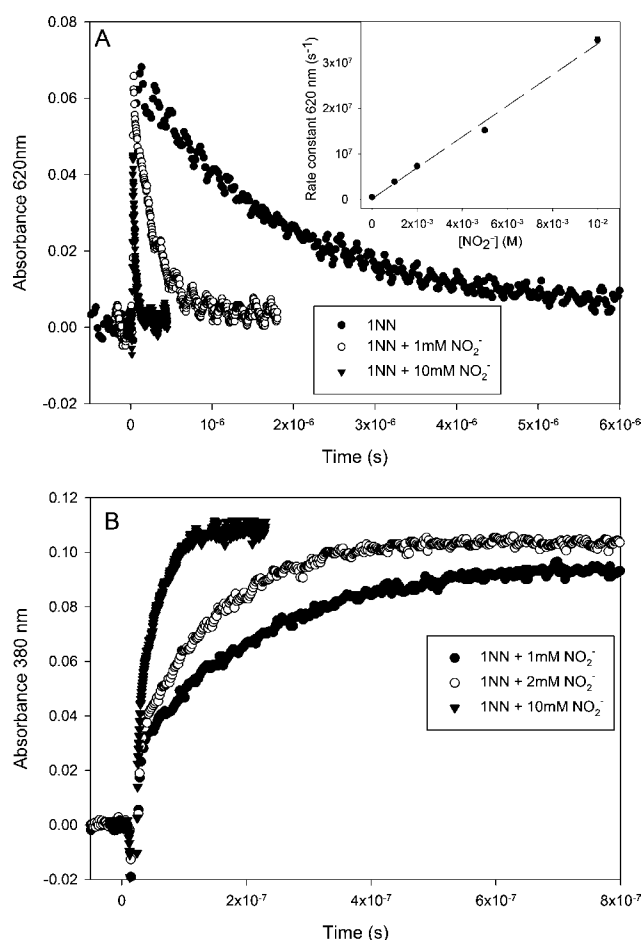
Fig. 2 shows the transient absorption spectra produced upon LFP excitation (355 nm, 65 mJ) of INN ( $5 \times 10^{-5}$  M) and  $\text{NO}_2^-$  ( $2 \times 10^{-3}$  M) solution at pH 6.5. Immediately after the laser



**Fig. 2** Transient absorption spectra obtained after 355 nm excitation of  $5 \times 10^{-5}$  M INN and  $2 \times 10^{-3}$  M  $\text{NO}_2^-$  in aqueous solution, at pH 6.5 and  $T = 295 \pm 2$  K.

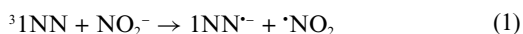
pulse (41 ns), the spectrum of  $^3\text{INN}$  appears with two intense absorptions peaks at 620 and 400 nm, in agreement with previously reported studies.<sup>15</sup> At 0.9  $\mu\text{s}$ , after complete relaxation of the triplet state it can be observed a new intense band centred at 380 nm, which can be attributed mainly to  $\text{INN}^{\cdot-}$ .<sup>15</sup> Moreover we noticed that, in the absence of nitrite ions, the maximum absorbance reached at 380 nm ( $A_{380}$ ) was about 10 times lower than the corresponding  $A_{620}$  of  $^3\text{INN}$ . Conversely, in the presence of nitrite, the two absorbance values were similar. This finding provides evidence that the addition of nitrite enhances the formation of  $\text{INN}^{\cdot-}$ .

Fig. 3A displays the absorbance of  $^3\text{INN}$  monitored at 620 nm, in the presence of different nitrite concentration values at pH 6.5. It is shown that  $^3\text{INN}$  is quantitatively quenched by nitrite and that its pseudo-first order decay constant increases from  $\sim 6.0 \times 10^5$   $\text{s}^{-1}$  to  $3.5 \times 10^7$   $\text{s}^{-1}$  in pure water and in the presence of 10 mM  $\text{NO}_2^-$ , respectively (see insert in Fig. 2A). Regarding the absorbance trend followed at 380 nm reported in Fig. 3B, it is interesting to note the enhancement of the formation rate in the presence of nitrite. The fast triplet state quenching by nitrite ions, which leads, to our knowledge, mainly to the formation of  $\text{INN}^{\cdot-}$ , is compatible



**Fig. 3** Transient profiles obtained following LFP (355 nm, 60 mJ) of INN ( $5 \times 10^{-5}$  M) in aerated solution. (A) Decay at 620 nm corresponding to the triplet state of INN ( $^3\text{INN}$ ) in pure water and with different concentrations of  $\text{NO}_2^-$ . Insert: pseudo-first order decay constant of  $^3\text{INN}$  followed at 620 nm, in the presence of variable  $[\text{NO}_2^-]$ . (B) Growth curve of the transient absorbance at 380 nm in the presence of three  $[\text{NO}_2^-]$  values.

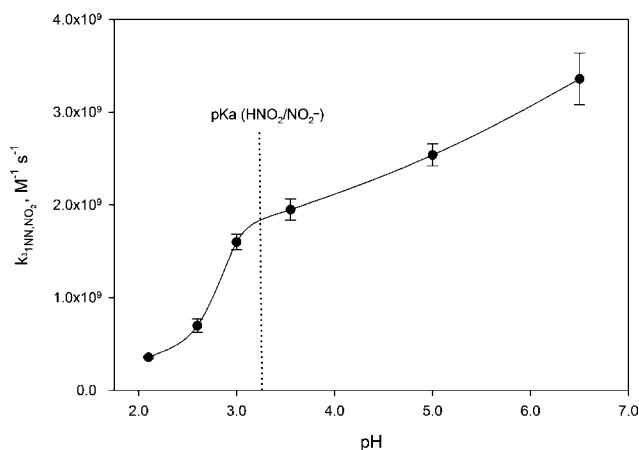
with the electron-transfer reaction (reaction (1)) between  $^3\text{INN}$  and nitrite to yield  $\cdot\text{NO}_2$ .



Unfortunately we have not been able to directly detect  $\cdot\text{NO}_2$  because of its low molar absorption coefficient ( $\epsilon_{400\text{nm}} = 201 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>21</sup>

An additional effect of nitrite/ $\text{HNO}_2$  would be their ability to absorb laser radiation at 355 nm, thereby competing with 1NN for the incident photons. To account for this effect, we investigated the variation of the  $^3\text{INN}$  absorbance soon after formation as a function of nitrite concentration at different pH values. The corresponding “screen” effect of nitrite on 1NN excitation has been estimated to be linearly dependent on the concentration of nitrite/nitrous acid. For instance, at pH 6.5 the absorbance of  $^3\text{INN}$  was decreased by  $25 \pm 5\%$  in the presence of 10 mM  $\text{NO}_2^-$ , compared with pure water. Nevertheless, the competition for irradiance between nitrite and 1NN does not modify the obtained pseudo-first order decay constants, which are not dependent on the triplet state concentration.

Experimental data like those reported in Fig. 3 allowed us to determine the bimolecular rate constants for the quenching of  $^3\text{INN}$  by nitrite (Fig. 4). The corresponding trends with  $[\text{NO}_2^-]$  of the pseudo-first order rate constants of  $^3\text{INN}$  are reported in Fig. ESI1 in the ESI.† The bimolecular rate constant  $k_{^3\text{INN},\text{NO}_2^-}$  decreased from  $(3.36 \pm 0.28) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at pH 6.5 to  $(3.56 \pm 0.11) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at pH 2.0, showing that the reactivity of  $^3\text{INN}$  towards nitrite/ $\text{HNO}_2$  decreases significantly with pH.



**Fig. 4** Bimolecular rate constants for the quenching of  $^3\text{INN}$  ( $k_{^3\text{INN},\text{NO}_2^-}$ ) as a function of pH, in aerated aqueous solution at  $T = 295 \pm 2 \text{ K}$ , in the presence of  $\text{NO}_2^-$ . pH was adjusted with  $\text{HClO}_4$ . The dotted vertical line shows the  $\text{p}K_a$  of  $\text{HNO}_2$ .<sup>25</sup>

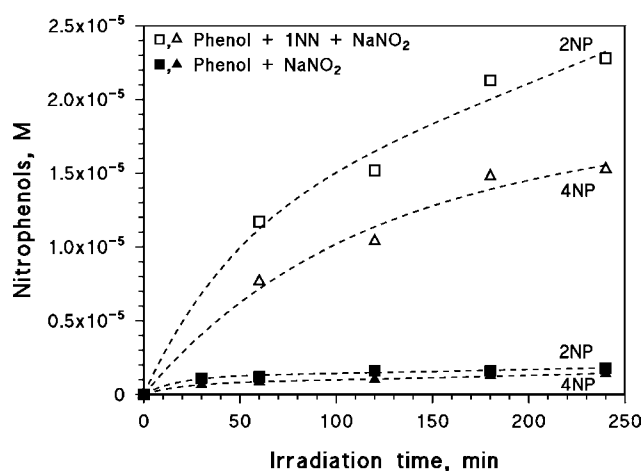
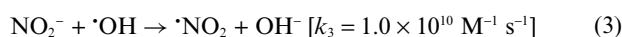
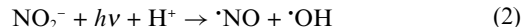
At pH 3.5 and 5.0, the rate constants for the quenching of  $^3\text{INN}$  were surprisingly lower than those of formation of the transient monitored at 380 nm. This difference could not be explained on the basis of the electron transfer reaction reported before (reaction (1)). Martins and co-workers<sup>14</sup> reported that pH plays a central role in the electron-transfer reactions from halide ions to  $^3\text{INN}$ , via formation of a protonated triplet state ( $^3\text{INN-H}^+$ ). The species  $^3\text{INN-H}^+$  is considerably more reactive than  $^3\text{INN}$  toward, for example, halides,<sup>15</sup> and a similar effect can also be expected with nitrite/ $\text{HNO}_2$ . However, as reported in a previous study the  $\text{p}K_a$

of  $^3\text{INN-H}^+$  is  $\sim 0.66$  in water–ethanol solution,<sup>14</sup> and it is difficult to figure out how this species could be able to affect the triplet state reactivity at pH 5. We can argue that part of the 380 nm signal could be attributed to the formation, in addition to  $\text{INN}^{\cdot-}$ , of unidentified transient species. If this is the case, the kinetic analysis of the 380 nm signal would be next to impossible and no definite conclusion could be derived. Therefore, the following discussion will only be based on the pH trend of the bimolecular rate constant between  $^3\text{INN}$  and nitrite, reported in Fig. 4.

### Generation of $\cdot\text{NO}_2$ by irradiated 1NN

Steady irradiation was carried out to test the hypothesis that the reaction between  $^3\text{INN}$  and nitrite, observed by LFP, really yields  $\cdot\text{NO}_2$ . Phenol nitration into 2- and 4-nitrophenol was adopted as a probe reaction for the nitrogen dioxide radical, which is a rather effective nitrating agent for phenolic compounds in the aqueous solution.<sup>22,23</sup> Irradiation took place under the TL 01 lamp, with the purpose of achieving a more efficient excitation of 1NN compared to nitrite (although the two absorption spectra are quite similar in the near UV range, see Fig. 1).

Fig. 5 reports the time evolution of 2- and 4-nitrophenol (2NP, 4NP) upon irradiation of 0.1 mM 1NN, 1 mM phenol, and 10 mM  $\text{NaNO}_2$ . The Figure also reports by comparison the time trend of the nitrophenols upon irradiation of phenol and  $\text{NaNO}_2$ , without 1NN (in which case  $\cdot\text{NO}_2$  is formed by reactions (2) and (3)).<sup>18</sup> The significant enhancement of phenol nitration by 1NN is consistent with the formation of  $\cdot\text{NO}_2$  upon reaction (1) between  $^3\text{INN}$  and nitrite.



**Fig. 5** Time evolution of nitrophenols upon irradiation of 0.1 mM 1NN, 1 mM phenol and 10 mM  $\text{NaNO}_2$  (open symbols), and of 1 mM phenol + 10 mM  $\text{NaNO}_2$  (solid symbols). Irradiation under the TL 01 lamp, at pH 6.5 and in aerated solution.

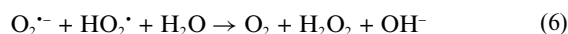
The formation after 4 h irradiation of  $\sim 20 \mu\text{M}$  2NP and 4NP, with  $\text{p}K_a \sim 7.2$  could potentially decrease the solution pH to around 5.7. Such a pH change was not observed, however, probably because of the contemporary consumption of  $\text{H}^+$  in reaction (2).

It is also possible to calculate a lower limit for the polychromatic quantum yield of  $\cdot\text{NO}_2$  generation by INN, under the hypothesis that all  $\cdot\text{NO}_2$  reacts with phenol and that the nitration yield of phenol by  $\cdot\text{NO}_2$  is unity. In the studied system it is  $P_a^{\text{INN}} = 3.42 \times 10^{-7} \text{ einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $P_a^{\text{NO}_2^-} = 1.68 \times 10^{-7} \text{ einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . By comparison, 10 mM nitrite alone absorbs  $1.87 \times 10^{-7} \text{ einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . The overall formation rate of the two nitrophenols with INN + nitrite is  $(6.7 \pm 0.9) \times 10^{-9} \text{ M s}^{-1}$ , to be compared with  $(9.8 \pm 0.9) \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$  in the presence of nitrite alone. The processes induced by nitrite alone would contribute to the formation of the nitrophenols also in the system containing INN, and the corresponding reaction rate is expected to be proportional to the photon flux absorbed by nitrite. Accordingly, the contribution of nitrite photolysis to phenol nitration would be slightly lower in the presence of INN +  $\text{NO}_2^-$  than with  $\text{NO}_2^-$  alone. Given these premises, the reaction (1) between excited INN and nitrite in the studied system is expected to contribute  $\text{Rate}_{\text{NP}}^{\text{INN}} = (5.8 \pm 1.0) \times 10^{-9} \text{ M s}^{-1}$  to nitrophenol formation, which corresponds to a polychromatic quantum yield  $\Phi_{\text{NP}}^{\text{INN}} = \text{Rate}_{\text{NP}}^{\text{INN}} (P_a^{\text{INN}})^{-1} = (1.7 \pm 0.3) \times 10^{-2}$ . That would be the lower limit for the polychromatic quantum yield of  $\cdot\text{NO}_2$  production by INN under irradiation,  $\Phi_{\cdot\text{NO}_2}^{\text{INN}}$ , in the presence of 10 mM nitrite. The LFP results (see insert in Fig. 2A) also suggest that 10 mM nitrite is able to completely quench  $^3\text{INN}$ . Under such circumstances, practically all  $^3\text{INN}$  would react with  $\text{NO}_2^-$  to yield  $\cdot\text{NO}_2$ , and  $\Phi_{\cdot\text{NO}_2}^{\text{INN}}$  would be independent of  $[\text{NO}_2^-]$ . In contrast, at very low  $[\text{NO}_2^-]$  the reaction with nitrite would scavenge  $^3\text{INN}$  to a lesser extent, and  $\Phi_{\cdot\text{NO}_2}^{\text{INN}}$  would be directly proportional to  $[\text{NO}_2^-]$ . Based on these considerations and on the fact that the first-order decay constant of  $^3\text{INN}$  without nitrite is  $6.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ , while the second-order rate constant between  $^3\text{INN}$  and  $\text{NO}_2^-$  is  $(3.36 \pm 0.28) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at pH 6.5, one would get the following trend for  $\Phi_{\cdot\text{NO}_2}^{\text{INN}}$  vs.  $[\text{NO}_2^-]$ :

$$\Phi_{\cdot\text{NO}_2}^{\text{INN}} \geq (1.7 \pm 0.3) \times 10^{-2} \times \frac{(3.36 \pm 0.28) \times 10^9 [\text{NO}_2^-]}{6.0 \times 10^5 + (3.36 \pm 0.28) \times 10^9 [\text{NO}_2^-]} \quad (4)$$

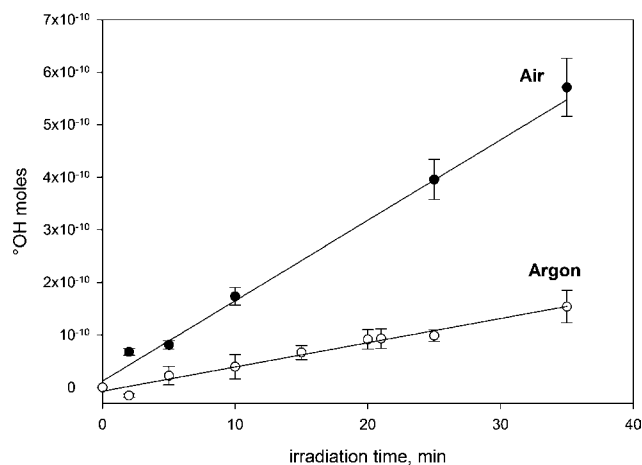
### Generation of $\cdot\text{OH}$ by irradiated INN

Brigante and coworkers<sup>15</sup> have shown that excited INN could produce  $\cdot\text{OH}$  upon oxidation of water. Moreover, the authors suggested that the reaction of  $\text{INN}^*$  with oxygen leads to the formation of the superoxide radical anion ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), following reaction (5). The radical  $\text{O}_2^{\cdot-}$  ( $\text{p}K_a = 4.88$ ) could undergo dismutation to generate hydrogen peroxide (reaction (6)), with a second-order rate constant of  $9.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at pH 6.5.<sup>26</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$  could then be photolysed to  $\cdot\text{OH}$  under the irradiation conditions used in this work ( $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ ).



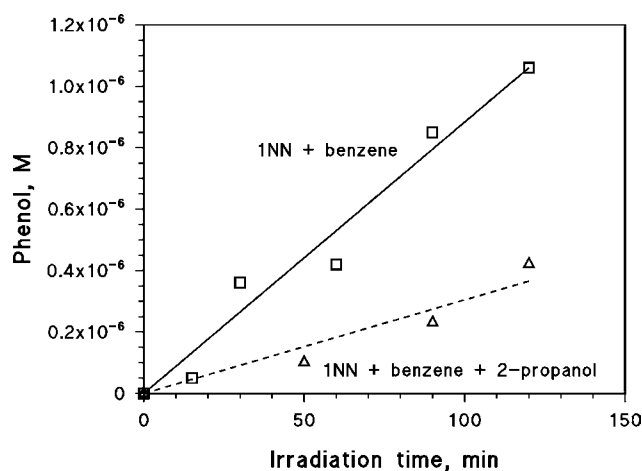
A preliminary experiment was performed in order to support this hypothesis. Terephthalic acid (TA) reacts with  $\cdot\text{OH}$  leading to the formation of 2-hydroxyterephthalic acid (TAOH), quantifiable *via* the fluorescence technique.<sup>27</sup> Therefore, TA was used as chemical probe to assess the photoformation of  $\cdot\text{OH}$  during irradiation of INN. TA ( $4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) was irradiated in the presence of INN ( $3.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) in aerated and argon-saturated solution. The

irradiation wavelength was set to 365 nm (by using a 1000 W xenon lamp coupled with a monochromatic system). From the experimental results (see Fig. 6), a 3-fold decrease of photoformed  $\cdot\text{OH}$  moles was estimated in the absence of oxygen, under which conditions reaction (5) would be strongly inhibited. Such a result suggests that both processes (oxidation of water and photolysis of photogenerated  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) may account for the formation of  $\cdot\text{OH}$  in the studied system. However, additional experiments will be required to further test the hypothesis, including the quantification of photogenerated  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Fig. 6** Time evolution of photoformed  $\cdot\text{OH}$  moles upon monochromatic irradiation (365 nm) of  $3.5 \times 10^{-5} \text{ M INN} + 4.0 \times 10^{-4} \text{ M TA}$ , in aerated and argon-saturated solutions. The experiments were performed at pH 6.5 and  $T = 295 \pm 2 \text{ K}$ .

Fig. 7 reports the time evolution of phenol upon irradiation of 0.1 mM INN + 4 mM benzene, in aerated solution under the TL 01 lamp. The formation of phenol from benzene is a suitable probe reaction to determine the generation rate of  $\cdot\text{OH}$  from irradiated INN, as well as the relevant polychromatic quantum yield.<sup>28</sup> To further test the actual formation of  $\cdot\text{OH}$ , the time evolution of phenol was monitored upon addition of 0.1 M 2-propanol. The initial formation rate of phenol upon irradiation of 0.1 mM



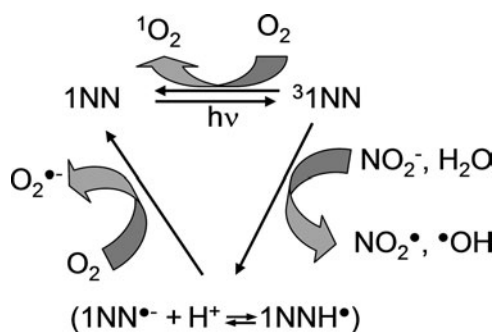
**Fig. 7** Time evolution of phenol upon irradiation of 0.1 mM INN + 4 mM benzene, and of 0.1 mM INN + 4 mM benzene + 0.1 M 2-propanol, under the TL 01 lamp at pH 6.5 and in aerated solution.

1NN + 4 mM benzene was  $R_{\text{Phenol}} = (1.47 \pm 0.08) \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$ . In the presence of 2-propanol the rate decreased to  $(5.07 \pm 0.53) \times 10^{-11} \text{ M s}^{-1}$ . Based on the reaction rate constants of benzene and 2-propanol with  $\cdot\text{OH}$ ,<sup>29</sup> competition for the hydroxyl radical between 4 mM benzene and 0.1 M 2-propanol should decrease the phenol formation rate to  $(2.07 \pm 0.11) \times 10^{-11} \text{ M s}^{-1}$ . Therefore, there is a residual  $R_{\text{Ph,2Pr}} = (3.00 \pm 0.64) \times 10^{-11} \text{ M s}^{-1}$  that cannot be accounted for by reaction with  $\cdot\text{OH}$ . A possible explanation could be the direct benzene oxidation by  $^3\text{1NN}$ : a similar effect has already been observed in the presence of anthraquinone-2-sulfonate under irradiation, which also forms a reactive triplet state.<sup>30</sup> Under this hypothesis, in the presence of 1NN + benzene under irradiation the formation rate of phenol that could be accounted for by reaction between benzene and  $\cdot\text{OH}$  would be  $R' = R_{\text{Phenol}} - R_{\text{Ph,2Pr}} = (1.17 \pm 0.14) \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$ .

Note that the radical  $\cdot\text{OH}$  could also react with 1NN and the rate constant is not reported. However, even in the case of a diffusion-controlled reaction, the hydroxyl scavenging by 0.1 mM 1NN compared to 4 mM benzene would introduce a  $\sim 5\%$  error that is within the range of experimental uncertainty. The reaction between benzene and  $\cdot\text{OH}$  yields phenol with a yield of around 95%.<sup>28</sup> Therefore, the formation rate of  $\cdot\text{OH}$  by irradiated 1NN can be expressed as  $R_{\cdot\text{OH}} = R' (0.95)^{-1} = (1.23 \pm 0.15) \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$ .

The photon flux absorbed by 1NN is  $P_a^{1\text{NN}} = \int \lambda p^0(\lambda) \times (1 - 10^{-A_{1\text{NN}}(\lambda)}) d\lambda = 3.60 \times 10^{-7} \text{ einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , where  $p^0(\lambda)$  is the lamp spectral photon flux density reaching the solution (see Fig. 1) and  $A_{1\text{NN}}(\lambda) = \epsilon_{1\text{NN}}(\lambda)b[1\text{NN}]$ , with  $b = 0.4 \text{ cm}$  and  $[1\text{NN}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Therefore, the polychromatic quantum yield of  $\cdot\text{OH}$  photogeneration by 1NN under irradiation is  $\Phi_{\cdot\text{OH}}^{1\text{NN}} = R_{\cdot\text{OH}}(P_a^{1\text{NN}})^{-1} = (3.42 \pm 0.42) \times 10^{-4}$ .

Interestingly, in the presence of nitrite the radicals  $\cdot\text{OH}$  generated by 1NN under irradiation could react with  $\text{NO}_2^-$  and contribute to the photoproduction of  $\cdot\text{NO}_2$ . Scheme 1 reports the main processes involving 1NN, after radiation absorption, in the presence of  $\text{H}_2\text{O}$ , nitrite and oxygen.

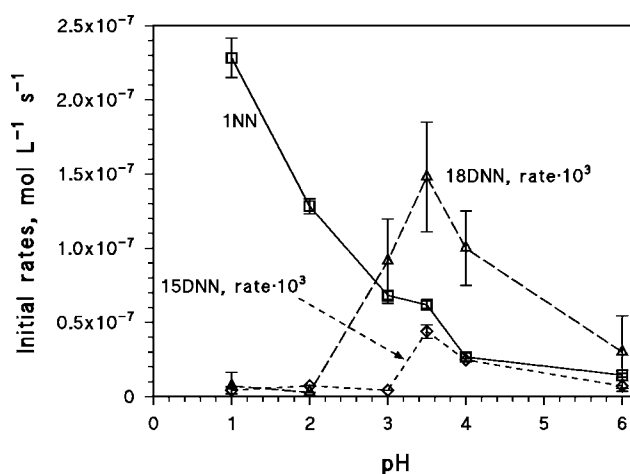


**Scheme 1** Proposed reaction pathways and formation of reactive species taking place after radiation absorption by 1NN.

### Photonitration of 1NN

First of all, no nitration of 1NN was detected in the presence of  $\text{HNO}_2$  in the dark or of  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 + \text{HNO}_3$  under irradiation, the latter yielding  $\cdot\text{NO}_3 + \cdot\text{NO}_2$ .<sup>18,31</sup>

Fig. 8 reports the pH trend of the initial transformation rate of 0.1 mM 1NN and of the initial formation rates of 15DNN and 18DNN, upon irradiation with 1 mM  $\text{NaNO}_2$  under the TL



**Fig. 8** Initial transformation rate of 1NN and initial formation rates of 15DNN and 18DNN upon UVA irradiation in aerated solution of 0.1 mM 1NN and 1 mM  $\text{NaNO}_2$ , as a function of pH, adjusted by addition of  $\text{HClO}_4$ .

K05 lamps. The pH was adjusted by addition of  $\text{HClO}_4$ . Note that 13DNN was not detected under the adopted irradiation conditions. Some pH increase (up to around 7.5) was observed upon irradiation of the samples at the natural pH (pH 6), possibly because of  $\text{H}^+$  consumption in reaction (2). In contrast, the pH variation upon irradiation of the samples acidified with  $\text{HClO}_4$  was negligible.

Fig. 8 also shows that the nitration of 1NN into 15DNN and 18DNN takes place with low yield and is maximum around pH 3.5. This is an unusual finding considering that, in most cases, the photonitration processes closely follow the acid–base equilibrium between nitrous acid and nitrite, with a flexus around pH 3.3 (the  $\text{pK}_a$  of  $\text{HNO}_2$ ).<sup>25</sup> Therefore, photonitration is usually more effective under acidic conditions.<sup>11,32–34</sup> Because of its unusual features, the nitration pathway of 1NN was further studied.

The addition of 0.1 M 2-propanol as  $\cdot\text{OH}$  scavenger was able to inhibit significantly the formation of 18DNN and 15DNN at pH 3.5 (see Fig. ESI2†).

## Discussion

### Photonitration of 1NN

The transformation rate of 1NN with  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$  under irradiation was higher at low pH. A similar trend was also observed for the rate of the direct phototransformation of 1NN, although the transformation of the substrate was faster in the presence of  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$  (see Fig. ESI3†). In the absence of nitrite it has been shown that the decay rate constant of  $^3\text{1NN}$  is higher at low pH, because of the formation of protonated  $^3\text{1NN-H}^+$  that undergoes faster decay compared to  $^3\text{1NN}$ .<sup>15,35</sup> In the presence of nitrite/ $\text{HNO}_2$  ( $\text{pK}_{a,\text{HNO}_2} \approx 3.3^{25}$ ), photolysis of these species to yield  $\cdot\text{OH}$  could enhance the transformation of 1NN. Note that the photolysis of  $\text{HNO}_2$  (reaction (7)) is considerably more efficient than that of nitrite,<sup>36</sup> which could contribute to the faster transformation of 1NN at pH 3 compared to pH 6.5. Another process that would contribute to the transformation of 1NN is the reaction between  $^3\text{1NN}$  and nitrite/ $\text{HNO}_2$ . This process would be more important at higher pH (see Fig. 4).

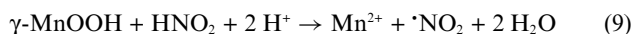




As far as the inhibition of 1NN photonitration by 2-propanol is concerned (Fig. ESI2†), the scavenging of  $\cdot\text{OH}$  by the alcohol would inhibit the formation of the nitrating agent  $\cdot\text{NO}_2$  upon irradiation of nitrite/ $\text{HNO}_2$  (see reactions (2), (3), (7), (8)).<sup>18</sup>

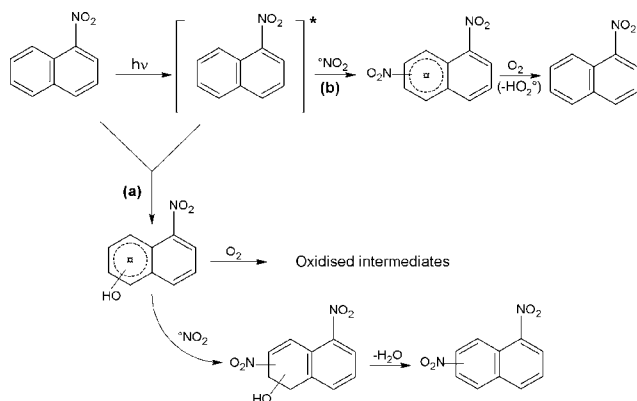


The effect of 2-propanol on the formation of the dinitronaphthalenes is compatible with  $\cdot\text{NO}_2$  being involved at some level into the nitration of 1NN. Interestingly, no formation of the dinitronaphthalenes was observed in the presence of  $\gamma\text{-MnOOH} + \text{HNO}_2$  in the dark. The Mn (hydr)oxide in acidic solution is able to oxidise  $\text{HNO}_2$  to  $\cdot\text{NO}_2$ .<sup>37</sup>



In contrast, the dinitronaphthalenes were detected when the system 1NN +  $\gamma\text{-MnOOH} + \text{HNO}_2$  was UVA irradiated, suggesting that either (i) nitration involves excited rather than ground-state 1NN, or (ii) it is necessary that reactions (2) and (7) produce  $\cdot\text{OH}$  for 1NN to be nitrated.

Interestingly, a significant decrease of the formation of both 18DNN and 15DNN was observed in deoxygenated solution ( $\text{N}_2$  atmosphere, see Fig. ESI4†). A nitration pathway that involves  $\cdot\text{OH} + \cdot\text{NO}_2$  would be inhibited by oxygen, which would shift the reaction toward the formation of oxygenated/hydroxylated compounds (see pathway (a) in Scheme 2). In contrast, a nitration process directly involving  $\cdot\text{NO}_2$  would require oxygen in the second step to abstract a H-atom (see pathway (b) in Scheme 2).

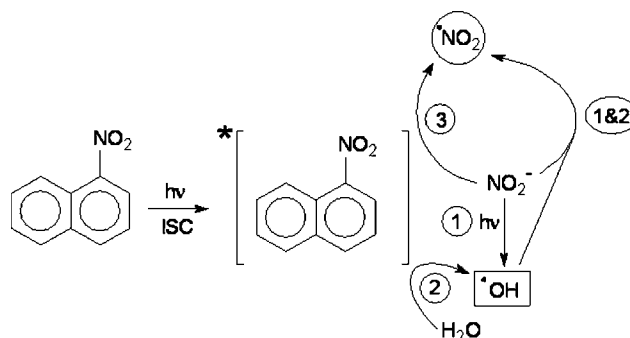


**Scheme 2** shows the nitration pathways of 1NN (by  $\cdot\text{OH} + \cdot\text{NO}_2$  or  $\cdot\text{NO}_2$  alone) that would be compatible with the experimental data reported so far.

Therefore, the inhibition of 1NN photonitration under  $\text{N}_2$  atmosphere is consistent with pathway (b), and the nitration of excited 1NN (probably  $^3\text{1NN}$ ) would involve  $\cdot\text{NO}_2$  alone. Interestingly, a similar conclusion has been reached for the nitration of the mononitrophenols.<sup>11</sup> The second-order rate constant between  $\cdot\text{NO}_2$  and the excited triplet states of the mononitrophenols has been estimated, as  $7.9 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for 2-nitrophenol and  $5.9 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for 4-nitrophenol.<sup>38</sup>

### Generation of $\cdot\text{NO}_2$ by 1NN and nitrite/nitrous acid under irradiation

It was shown before that the photonitration of 1NN would involve  $\cdot\text{NO}_2$ . The generation of  $\cdot\text{NO}_2$  in the studied system can take place by the following processes (see Scheme 3): (1) oxidation of nitrite/nitrous acid by the  $\cdot\text{OH}$  radicals photogenerated by their photolysis (reactions (2), (3), (7), (8)); (2) oxidation of nitrite/nitrous acid by  $\cdot\text{OH}$  photogenerated by  $^3\text{1NN}$ ; (3) direct oxidation of nitrite/nitrous acid by  $^3\text{1NN}$  (reaction (1)). Under neutral conditions, nitrite and its (photo)chemistry would strongly prevail over  $\text{HNO}_2$ . The quantum yield of reaction (2) varies from 0.07 below 300 nm to 0.025 above 350 nm.<sup>39</sup> In the studied systems nitrite was irradiated in the presence of 1NN, which also absorbs radiation and can yield  $\cdot\text{NO}_2$  with a polychromatic quantum yield  $\Phi_{\cdot\text{NO}_2}^{1\text{NN}}$  that is described by eqn (4). In the presence of 1 mM nitrite and 0.1 mM 1NN under the TL K05 lamp, it is  $P_a^{\text{NO}_2^-} = 3.76 \times 10^{-7} \text{ einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $P_a^{1\text{NN}} = 6.88 \times 10^{-6} \text{ einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . A reasonable value for the polychromatic photolysis quantum yield of nitrite under the adopted lamp is 0.035,<sup>39</sup> which gives  $R_{\cdot\text{OH}}^{\text{NO}_2^-} \approx 1.3 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$ . Nitrite is expected to be the main scavenger of  $\cdot\text{OH}$  in the system, thus it would also be  $R_{\cdot\text{NO}_2}^{\text{NO}_2^-} \approx 1.3 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$ .



**Scheme 3** Processes leading to  $\cdot\text{NO}_2$  formation in the studied system. Numbers are referred to the  $\cdot\text{NO}_2$  generation pathways as described in the text.

This is to be compared with  $R_{\cdot\text{NO}_2}^{1\text{NN}} = \Phi_{\cdot\text{NO}_2}^{1\text{NN}} P_a^{1\text{NN}} \geq (1.0 \pm 0.4) \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$  (from eqn (4), with  $[\text{NO}_2^-] = 10^{-3} \text{ M}$ ). Finally,  $\cdot\text{NO}_2$  could also be produced upon oxidation of nitrite by  $\cdot\text{OH}$ , photogenerated by  $^3\text{1NN}$ . Considering that nitrite would scavenge almost all the photogenerated  $\cdot\text{OH}$ , the formation rate of  $\cdot\text{NO}_2$  via this pathway would be equal to the formation rate of  $\cdot\text{OH}$  by  $^3\text{1NN}$  ( $R_{\cdot\text{OH}}^{1\text{NN}} = \Phi_{\cdot\text{OH}}^{1\text{NN}} P_a^{1\text{NN}} = (2.4 \pm 0.3) \times 10^{-9} \text{ M s}^{-1}$ ). By comparing the three pathways it can be seen that the oxidation of nitrite by  $^3\text{1NN}$  would play the main role toward the formation of  $\cdot\text{NO}_2$ . The photolysis of nitrite would be less important, while the contribution of  $\cdot\text{OH}$  generated by  $^3\text{1NN}$  would be minor. Note that the photoproduction of  $\cdot\text{NO}_2$  by  $^3\text{1NN} + \text{NO}_2^-$  would not necessarily enhance 1NN photonitration. Indeed, if the latter process involves  $^3\text{1NN} + \cdot\text{NO}_2$ , the scavenging of  $^3\text{1NN}$  by nitrite would decrease the steady-state  $[^3\text{1NN}]$ , which would compensate for the parallel  $\cdot\text{NO}_2$  generation.

The use of polychromatic photolysis quantum yields leads to unavoidable approximations. However, in this case the differences between the estimated rates of the  $\cdot\text{NO}_2$  generation processes are equal to or higher than one order of magnitude. Therefore, the

approximations in the rate estimates would not be able to bias the conclusions concerning the rate comparison.

Under acidic conditions, in the presence of 0.1 mM INN + 1 mM HNO<sub>2</sub> it would be  $P_a^{\text{HNO}_2} = 7.6 \times 10^{-7}$  einstein L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>,  $P_a^{\text{INN}} = 6.8 \times 10^{-6}$  einstein L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, and  $\Phi_{\text{OH}}^{\text{HNO}_2} = 0.35$ .<sup>39</sup> Therefore, one obtains  $R_{\text{OH}}^{\text{HNO}_2} = 2.7 \times 10^{-7}$  M s<sup>-1</sup>. Nitrous acid would be the main •OH scavenger in the system, thus  $R_{\text{NO}_2}^{\text{HNO}_2} \approx 2.7 \times 10^{-7}$  M s<sup>-1</sup>. Note that the photoproduction of •NO<sub>2</sub> by HNO<sub>2</sub> is much more efficient compared to that by nitrite. The generation of •NO<sub>2</sub> by <sup>3</sup>INN is expected to decrease under acidic conditions (see Fig. 4), thus HNO<sub>2</sub> photolysis could be the main source of •NO<sub>2</sub> at pH ≤ 3.

Fig. 8 shows that the formation of the dinitronaphthalenes is maximum at pH 3.5. At higher pH, the formation of •NO<sub>2</sub> would be decreased because the photolysis of nitrite is less efficient compared to that of HNO<sub>2</sub>. That would inhibit the photonitration of INN. Moreover, the steady-state [<sup>3</sup>INN] is expected to decrease with increasing pH, because the reaction rate constant between <sup>3</sup>INN and nitrite increases with pH (Fig. 4). As far as INN photonitration (probably involving <sup>3</sup>INN + •NO<sub>2</sub>) is concerned, the scavenging of <sup>3</sup>INN by nitrite would compensate for the generation of •NO<sub>2</sub> by the same reaction.

At low pH values, the nitration pathways might be modified by the presence of the protonated triplet state, <sup>3</sup>INN-H<sup>+</sup>.<sup>14,15</sup> To account for the inhibition of INN photonitration below pH 3.5, one has to consider that nitration is probably involving reaction between <sup>3</sup>INN and •NO<sub>2</sub>, and that both <sup>3</sup>INN and <sup>3</sup>INN-H<sup>+</sup> would likely react with •NO<sub>2</sub>. Under the hypothesis that only the reaction of •NO<sub>2</sub> with <sup>3</sup>INN produces the dinitronaphthalenes, if <sup>3</sup>INN-H<sup>+</sup> reacts with •NO<sub>2</sub> much faster than <sup>3</sup>INN, depletion of •NO<sub>2</sub> without production of 15DNN or 18DNN could be operational in the presence of <sup>3</sup>INN-H<sup>+</sup>. As a consequence, the formation rate of the dinitronaphthalenes would be decreased.

### Atmospheric significance

The triplet state of INN is able to react with O<sub>2</sub> (rate constant  $(1.95 \pm 0.05) \times 10^9$  M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>),<sup>15</sup> but also with dissolved anions such as bromide  $((7.5 \pm 0.2) \times 10^8$  M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)<sup>15</sup> and nitrite  $((3.36 \pm 0.28) \times 10^9$  M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> at pH 6.5) (this work) (see Scheme 1). In aerated solution the concentration of O<sub>2</sub> can be around 0.3 mM, bromide can reach up to 20 μM in sea-salt aerosol,<sup>40</sup> nitrite up to 4 μM in rain<sup>41</sup> and up to 60 μM in fog<sup>42</sup> (pH around 6–6.5 in both cases). With 4 μM nitrite and the cited O<sub>2</sub> and bromide levels, 95% of <sup>3</sup>INN would be scavenged by O<sub>2</sub> and 2–3% each by bromide and nitrite. In contrast, 60 μM nitrite would scavenge around 25% of <sup>3</sup>INN. These data suggest that nitrite could be an important scavenger of <sup>3</sup>INN in fog water in polluted areas. The reaction would contribute to the transformation of INN and would yield •NO<sub>2</sub> that is a nitrating agent in the aqueous phase.<sup>11,32</sup>

It is also possible to compare the formation of •OH and of •NO<sub>2</sub> by <sup>3</sup>INN. The former process has quantum yield  $\Phi_{\text{OH}} \sim 3.4 \times 10^{-4}$ , and a lower limit for  $\Phi_{\text{NO}_2}$  is given by eqn (4). The polychromatic quantum yield values are approximated but they can be useful to have a rough comparison between the two processes. From the values of  $\Phi_{\text{OH}}$  and  $\Phi_{\text{NO}_2}$  it can be foreseen that  $[\text{NO}_2^-] \geq 4$  μM would ensure a prevalence of •NO<sub>2</sub> generation over that of •OH in the presence of excited INN. An even lower  $[\text{NO}_2^-]$  would be sufficient if the quantum yield of •NO<sub>2</sub> generation is higher than

foreseen by eqn (4), but a 4 μM nitrite level is well within the range of fog waters<sup>42</sup> and is also significant for rainwater in polluted areas.<sup>41</sup>

### Conclusions

The excited triplet state of INN (<sup>3</sup>INN) is able to oxidise nitrite to •NO<sub>2</sub>. The second-order rate constant  $k_{\text{INN,NO}_2}$  varies from  $(3.56 \pm 0.11) \times 10^8$  M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> at pH 2.0 to  $(3.36 \pm 0.28) \times 10^9$  M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> at pH 6.5. The polychromatic quantum yield of •NO<sub>2</sub> photogeneration by INN in neutral solution,  $\Phi_{\text{NO}_2}^{\text{INN}}$ , is described by eqn (4) and is valid in the wavelength interval of 300–440 nm. In neutral solution, the oxidation of nitrite by <sup>3</sup>INN is a competitive •NO<sub>2</sub> source compared to the photolysis of nitrite. Irradiated INN is also able to produce •OH via oxidation of water and/or via reactions (5) and (6) followed by the photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, with a polychromatic quantum yield  $\Phi_{\text{OH}}^{\text{INN}} = (3.42 \pm 0.42) \times 10^{-4}$  between 300 and 440 nm. The irradiation of INN in the presence of nitrite yields the dinitronaphthalene isomers 15DNN and 18DNN, and the photonitration pathway is likely to involve reaction between excited INN (possibly <sup>3</sup>INN) and •NO<sub>2</sub>. The photonitration of INN is maximum around pH 3.5. At higher pH the formation rate of •NO<sub>2</sub> would be lower because the photolysis of nitrite is less efficient compared to that of HNO<sub>2</sub>. Moreover, the production of •NO<sub>2</sub> by <sup>3</sup>INN + nitrite (reaction (1)) could not enhance photonitration because of the parallel scavenging of <sup>3</sup>INN, which is likely involved into the nitration process. At lower pH, the reaction between <sup>3</sup>INN and •NO<sub>2</sub> is probably replaced by other processes (e.g. reaction between <sup>3</sup>INN-H<sup>+</sup> and •NO<sub>2</sub>) that do not yield the dinitronaphthalenes.

Overall, nitrite can be an important scavenger of <sup>3</sup>INN at the tens μM  $[\text{NO}_2^-]$  levels that can be found in fog water in polluted areas

### Acknowledgements

DV, VM and CM acknowledge financial support by PNRA-Progetto Antartide and MIUR-PRIN 2007 (2007L8Y4NB, Area 02, project n° 36). The work of PRM in Torino was supported by a Marie Curie International Incoming Fellowship (IIF), under the FP7-PEOPLE programme (contract n° PIIF-GA-2008-219350, project PHOTONIT). MB, TC and GM acknowledge the support of the INSU-CNRS through the projects LEFE-CHAT and ORE BEAM and Conseil Regional d'Auvergne for PhD grant provided to TC.

### Notes and references

- 1 A. Delgado Rodriguez, R. Ortiz Marttelo, U. Graf, R. Villalobos, Pietrini and S. Gomez Arroyo, Genotoxic activity of environmentally important polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro derivatives in the wing spot test of *Drosophila melanogaster*, *Mutat. Res.-Genet. Toxicol.*, 1995, **341**, 235–247.
- 2 R. R. Dihl, M. S. Bereta, V. S. do Amaral, M. Lehmann, M. L. Reguly and H. H. R. de Andrade, Nitropolycyclic aromatic hydrocarbons are inducers of mitotic homologous recombination in the wing-spot test of *Drosophila melanogaster*, *Food Chem. Toxicol.*, 2008, **46**, 2344–2348.
- 3 M. Dimashki, S. Harrad and R. M. Harrison, Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities, *Atmos. Environ.*, 2000, **34**, 2459–2469.
- 4 R. Atkinson, S. M. Aschmann, J. Arey, B. Zielinska and D. Schuetzle, Gas-phase atmospheric chemistry of 1-nitronaphthalene

- and 2-nitronaphthalene and 1,4-naphthoquinone, *Atmos. Environ.*, 1989, **23**, 2679–2690.
- 5 A. Feilberg, R. M. Kamens, M. R. Strommen and T. Nielsen, Modeling the formation, decay, and partitioning of semivolatile nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons (nitronaphthalenes) in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 1999, **33**, 1231–1243.
  - 6 N. Nishino, R. Atkinson and J. Arey, Formation of nitro products from the gas-phase OH radical-initiated reactions of toluene, naphthalene, and biphenyl: Effect of NO concentration, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 9203–9209.
  - 7 N. V. Heeb, P. Schmid, M. Kohler, E. Gujer, M. Zennegg, D. Wenger, A. Wichser, A. Ulrich, U. Gfeller, P. Honegger, K. Zeyer, L. Emmenegger, J. L. Petermann, J. Czerwinski, T. Mosimann, M. Kasper and A. Mayer, Impact of low- and high-oxidation diesel particulate filters on genotoxic exhaust constituents, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 1078–1084.
  - 8 P. T. Phouongphouang and J. Arey, Rate constants for the photolysis of the nitronaphthalenes and methylnitronaphthalenes, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2003, **157**, 301–309.
  - 9 M. Vincenti, V. Maurino, C. Minero and E. Pelizzetti, Detection of nitro-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in the Antarctic airborne particulate, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2001, **79**, 257–272.
  - 10 C. Minero, V. Maurino, D. Borghesi, E. Pelizzetti and D. D. Vione, An overview of possible processes able to account for the occurrence of nitro-PAHs in Antarctic particulate matter, *Microchem. J.*, 2010, **96**, 213–217.
  - 11 D. Vione, V. Maurino, C. Minero and E. Pelizzetti, Aqueous atmospheric chemistry: Formation of 2,4-dinitrophenol upon nitration of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol in solution, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 7921–7931.
  - 12 J. S. Zugazagoitia, C. X. Almora-Diaz and J. Peon, Ultrafast inter-system crossing in 1-nitronaphthalene. An experimental and computational study, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 358–365.
  - 13 J. S. Zugazagoitia, S. Collado-Fregoso, E. F. Plaza-Medina and J. Peon, Relaxation in the triplet manifold of 1-nitronaphthalene observed by transient absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 805–810.
  - 14 L. J. A. Martins, M. M. M. M. Fernandez, T. J. Kemp, S. J. Formosinho and J. S. Branco, Interaction of halide and pseudohalide ions with the triplet state of 1-nitronaphthalene. Effect of acidity: a flash photolysis study, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**, 3617–3624.
  - 15 M. Brigante, T. Charbouillot, D. Vione and G. Mailhot, Photochemistry of 1-nitronaphthalene: A potential source of singlet oxygen and radical species in atmospheric waters, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 2830–2836.
  - 16 S. Net, L. Nieto-Gligorovski, S. Gligorovski, B. Temime-Rousell, S. Barbati, Y. G. Lazarou and H. Wortham, Heterogeneous light-induced ozone processing on the organic coatings in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 2009, **43**, 1683–1692.
  - 17 I. Grgic, L. I. Nieto-Gligorovski, B. Temime-Roussel, S. Gligorovski and H. Wortham, Light induced multiphase chemistry of gas-phase ozone on aqueous pyruvic and oxalic acids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 698–707.
  - 18 J. Mack and J. R. Bolton, Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review, *J. Photochem. Photobiol., A*, 1999, **128**, 1–13.
  - 19 G. Brauer, (Ed.), *Handbook of preparative inorganic chemistry*, Vol. 2, 2nd ed., Academic Press, NY, London, 1963.
  - 20 H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky and R. Schmidt, Chemical actinometry, *Pure Appl. Chem.*, 2004, **76**, 2105–2146.
  - 21 A. Treinin and E. Hayon, Absorption spectra and reaction kinetics of NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5821–5828.
  - 22 S. Chiron, C. Minero and D. Vione, Occurrence of 2,4-dichlorophenol and of 2,4-dichloro-6-nitrophenol in the Rhone River Delta (Southern France), *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**, 3127–3133.
  - 23 S. Chiron, L. Comoretto, E. Rinaldi, V. Maurino, C. Minero and D. Vione, Pesticide by-products in the Rhone delta (Southern France). The case of 4-chloro-2-methylphenol and of its nitroderivative, *Chemosphere*, 2009, **74**, 599–604.
  - 24 S. E. Braslavsky, Glossary of terms used in Photochemistry 3rd Edition (IUPAC Recommendations 2006), *Pure Appl. Chem.*, 2007, **79**, 293–465.
  - 25 A. E. Martell, R. M. Smith and R. J. Motekaitis, *Critically selected stability constants of metal complexes database*, version 4.0, 1997.
  - 26 B. H. J. Bielski, D. E. Cabelli, R. L. Arudi and A. B. Ross, Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1985, **14**, 1041–110.
  - 27 X. Fang, G. Mark and C. von Sonntag, OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions. I. The chemistry underlying the terephthalate dosimeter, *Ultrason. Sonochem.*, 1996, **3**, 57–63.
  - 28 K. Takeda, H. Takedoi, S. Yamaji, K. Ohta and H. Sakugawa, Determination of hydroxyl radical photoproduction rates in natural waters, *Anal. Sci.*, 2004, **20**, 153–158.
  - 29 G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A. B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electron, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (°OH/°O<sup>-</sup>) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, **17**, 513–886.
  - 30 D. Vione, M. Ponzio, D. Bagnus, V. Maurino, C. Minero and M. E. Carloti, Comparison of different probe molecules for the quantification of hydroxyl radicals in aqueous solution, *Environ. Chem. Lett.*, 2008, **8**, 95–100.
  - 31 H. Herrmann, M. Exner and R. Zellner, The absorption spectrum of the nitrate (NO<sub>3</sub>) radical in aqueous solution, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 598–604.
  - 32 D. Vione, V. Maurino, C. Minero and E. Pelizzetti, Nitration and photonitration of naphthalene in aqueous systems, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 1101–1110.
  - 33 D. Vione, C. Minero, F. Housari and S. Chiron, Photoinduced transformation processes of 2,4-dichlorophenol and 2,6-dichlorophenol on nitrate irradiation, *Chemosphere*, 2007, **69**, 1548–1554.
  - 34 C. Minero, F. Bono, F. Rubertelli, D. Pavino, V. Maurino, E. Pelizzetti and D. Vione, On the effect of pH in aromatic photonitration upon nitrate photolysis, *Chemosphere*, 2007, **66**, 650–656.
  - 35 W. Trotter and A. C. Testa, Photoreduction of 1-nitronaphthalene by protonation in the excited state, *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 845–847.
  - 36 T. Arakaki, T. Miyake, T. Hirakawa and H. Sakugawa, pH dependent photoformation of hydroxyl radical and absorbance of aqueous-phase N(III) (HNO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**, 2561–2565.
  - 37 D. Vione, V. Maurino, C. Minero and E. Pelizzetti, Phenol nitration upon oxidation of nitrite by Mn(III,IV) (hydr)oxides, *Chemosphere*, 2004, **55**, 941–949.
  - 38 D. Vione, V. Maurino, C. Minero, M. Duncianu, R. I. Olariu, C. Arsene, M. Sarakha and G. Mailhot, Assessing the transformation kinetics of 2- and 4-nitrophenol in the atmospheric aqueous phase. Implications for the distribution of both nitroisomers in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 2009, **43**, 2321–2327.
  - 39 M. Fischer and P. Warneck, Photodecomposition of nitrite and undissociated nitrous acid in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 18749–18756.
  - 40 M. Neal, C. Neal, H. Wickham and S. Harman, Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate and sulfate by ion chromatography: comparisons of methodologies for rainfall, cloud water and river waters at the Plynlimon catchments of mid-Wales, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 2007, **11**, 294–300.
  - 41 A. Albinet, C. Minero and D. Vione, Photochemical generation of reactive species upon irradiation of rainwater: Negligible photoactivity of dissolved organic matter, *Sci. Total Environ.*, 2010, **408**, 3367–3373.
  - 42 C. Anastasio and K. G. McGregor, Chemistry of fog waters in California's Central Valley: 1. In situ photoformation of hydroxyl radical and singlet molecular oxygen, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 1079–1089.

## Atmospheric chemistry of carboxylic acids: microbial implication versus photochemistry

M. Väitilingom<sup>1,2,3,4</sup>, T. Charbouillot<sup>3,4,5,6</sup>, L. Deguillaume<sup>3,4</sup>, R. Maisonobe<sup>1,2</sup>, M. Parazols<sup>1,2,5,6</sup>, P. Amato<sup>1,2</sup>, M. Sancelme<sup>1,2</sup>, and A.-M. Delort<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire de Synthèse Et Etude de Systèmes à Intérêt Biologique, BP 10448, 63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>2</sup>CNRS, UMR6504, 63177 Aubière, France

<sup>3</sup>Clermont Université, Université Blaise Pascal, OPGC, Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP), BP 10448, 63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>4</sup>CNRS, UMR6016, 63177 Aubière, France

<sup>5</sup>Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM), BP 10448, 63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>6</sup>CNRS, UMR6505, 63177 Aubière, France

Received: 29 November 2010 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 9 February 2011

Revised: 5 August 2011 – Accepted: 8 August 2011 – Published: 25 August 2011

**Abstract.** The objective of this work was to compare experimentally the contribution of photochemistry vs. microbial activity to the degradation of carboxylic acids present in cloud water. For this, we selected 17 strains representative of the microflora existing in real clouds and worked on two distinct artificial cloud media that reproduce marine and continental cloud chemical composition. Photodegradation experiments with hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) as a source of hydroxyl radicals were performed under the same microcosm conditions using two irradiation systems. Biodegradation and photodegradation rates of acetate, formate, oxalate and succinate were measured on both media at 5 °C and 17 °C and were shown to be on the same order of magnitude (around  $10^{-10}$ – $10^{-11}$   $\text{M s}^{-1}$ ). The chemical composition (marine or continental origin) had little influence on photodegradation and biodegradation rates while the temperature shift from 17 °C to 5 °C decreased biodegradation rates of a factor 2 to 5.

In order to test other photochemical scenarios, theoretical photodegradation rates were calculated considering hydroxyl (OH) radical concentration values in cloud water estimated by cloud chemistry modelling studies and available reaction rate constants of carboxylic compounds with both hydroxyl and nitrate radicals. Considering high OH concentration ( $[\text{OH}] = 1 \times 10^{-12}$  M) led to no significant contri-

bution of microbial activity in the destruction of carboxylic acids. On the contrary, for lower OH concentration (at noon,  $[\text{OH}] = 1 \times 10^{-14}$  M), microorganisms could efficiently compete with photochemistry and in similar contributions than the ones estimated by our experimental approach.

Combining these two approaches (experimental and theoretical), our results led to the following conclusions: oxalate was only photodegraded; the photodegradation of formate was usually more efficient than its biodegradation; the biodegradation of acetate and succinate seemed to exceed their photodegradation.

### 1 Introduction

Clouds play a key role in the transformation of chemical species through exchanges between the gaseous and the aqueous phase and reactivity in each compartment (Jacob et al., 1986; Lelieveld and Crutzen, 1991; Ravishankara, 1997; Monod and Carlier, 1999). In cloud droplets the organic matter represents a significant fraction of the soluble matter (Hadi et al., 1995; Saxena and Hildemann, 1996; Fuzzi et al., 2002). Among the dissolved organic compounds, carboxylic acids are ubiquitous (Chebbi and Carlier, 1996; Löflund et al., 2002) and come from various sources. They are produced in the gas-phase and dissolved into the aqueous phase (main source of monocarboxylic acids such as acetic and formic acids) (Winiwarter et al., 1994; Laj et al., 1997); they can



Correspondence to: M. Väitilingom  
(mickael.vaitilingom@univ-bpclermont.fr)

also result from the dissolution of the soluble part of organic particles (source of dicarboxylic acids like oxalic, succinic, malonic and maleic acids ...) (Sempéré and Kawamura, 1994; Sellegri et al., 2003; Legrand et al., 2005); and they also mainly derive from the aqueous phase reactivity (Ervens et al., 2004; Carlton et al., 2007; Tan et al., 2010). The oxidation of organic matter due to the presence of free radicals such as OH can be considered as an important source of carboxylic acids in the aqueous phase, but also as one of their main sinks (Karpel Vel Leitner and Doré, 1997; Ervens et al., 2003b; Herrmann, 2003; Warneck, 2003; Herrmann et al., 2010; Sun et al., 2010).

The aqueous phase of clouds also contains insoluble biological material such as bacteria, fungal spores, pollens, plant debris, etc. (Matthias-Maser et al., 2000; Bauer et al., 2002; Jaenicke, 2005; Burrows et al., 2009). The study from Matthias-Maser and Jaenicke (1995) indicates that bioaerosols can represent up to 30% of the total number of insoluble aerosols in clouds. Viable microorganisms have been recovered from rain (Casareto et al., 1996), cloud and fog samples (Fuzzi et al., 1997; Amato et al., 2005, 2007b; Ahern et al., 2007). In clouds, concentration of bacteria range from  $0.8 \times 10^3$  to  $2.4 \times 10^5$  cells ml<sup>-1</sup> and for fungi and yeasts from  $8.9 \times 10^2$  to  $2.5 \times 10^4$  cells ml<sup>-1</sup> (Sattler et al., 2001; Amato et al., 2007c). The microbial strains isolated from the atmosphere were likely originating from vegetation, soil, aquatic environments (Amato et al., 2007b; Burrows et al., 2009), and most of these microorganisms were able to survive and develop under the specific conditions existing in cloud water (chemical composition, low temperature, UV exposure) (Sattler et al., 2001; Amato et al., 2007b). Possible C-sources for microorganisms in atmospheric waters are carboxylic acids, aldehydes and alcohols (Herlihy et al., 1987; Fuzzi et al., 1997; Ariya et al., 2002; Amato et al., 2005, 2007a; Côté et al., 2008; Deguillaume et al., 2008; Delort et al., 2010). Biological activity could therefore influence the budget of the organic matter in cloud droplets.

To test this hypothesis, in previous works, our strategy was first to screen the ability of a large number of microbial strains (60) isolated from clouds to degrade organic compounds (formate, acetate, lactate (D & L), succinate, formaldehyde and methanol) under optimal conditions (27 °C) (Amato et al., 2005, 2007a). We have shown that enzymes responsible for these transformations were present in these microorganisms. To go further, we studied the response of one single strain (*Pseudomonas graminis*) under more realistic atmospheric conditions (Väitilingom et al., 2010). We used a microcosm mimicking cloud chemical composition typical from continental influence at two different temperatures representative of warm clouds (5 °C and 17 °C). Biodegradation rates of acetate, formate, succinate and oxalate were measured and compared to radical chemistry. For this, the reactions of these organic compounds with the two major free radicals OH and NO<sub>3</sub> were considered. We calculated theoretical photodegradation rates from radical con-

centrations simulated by cloud chemistry models (Ervens et al., 2003b; Herrmann, 2003). This comparison showed that microorganisms would dominate the degradation of certain organic compounds in clouds during the night.

The objective of this work was to generalize our conclusions previously obtained on a single strain. For this, we selected 17 strains representative of the microflora existing in clouds and worked on two distinct artificial cloud media that reproduce marine and continental cloud chemical composition. Biodegradation rates of acetate, formate, oxalate and succinate were measured for all the strains on both media at 5 °C and 17 °C. The goal was to investigate the effect of environmental parameters on the biodegradation efficiency of microorganisms. Biodegradation rates in natural cloud water sampled at the puy de Dôme station (France) with its own endogenous microflora and chemical composition was also investigated. The objective was to compare artificial microcosm and natural clouds. In addition, photodegradation experiments with hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) as a source of hydroxyl radicals were performed under the same microcosm conditions to compare directly photochemistry to biodegradation processes. This is the first report of such comparison using experimental data. In the discussion, theoretical calculations based on various scenarios of the OH reactivity are presented.

## 2 Material and methods

### 2.1 Bacterial strains

Seventeen bacterial strains isolated from cloud water were selected; they are among the microbial genera that are most frequently recovered by culture from cloud water sampled at the puy de Dôme station (1465 m a.s.l.) between December 2003 and March 2009 (see Amato et al., 2007c). The strains used are: 2 *Pseudomonas* sp. strains PDD-6b-4 (DQ512766) and PDD-14b-10 (DQ512794), 3 *Pseudomonas syringae* strains PDD-13b-1 (DQ512737), PDD-12b-8 (DQ512783) and PDD-13b-2 (DQ512785), 1 *Pseudomonas viridiflava* strain PDD-14b-14 (DQ512797), 1 *Pseudomonas graminis* strain PDD-13b-3 (DQ512786), 3 *Sphingomonas* sp. strains PDD-3b-10 (DQ512744), PDD-14b-5 (DQ512789) and PDD-14b-6 (DQ512790), 2 *Frigoribacterium* sp. strains PDD-14b-13 (DQ512796) and PDD-30b-1 (HQ256816), 1 *Rhodococcus* sp. strain PDD-23b-5 (HQ256785), 1 *Arthrobacter rhombi* strain PDD-3b-7 (DQ512742), 1 *Bacillus pumilus* strain PDD-5b-1 (DQ512749) and 1 *Bacillus* sp. PDD-16b-1 (not available in GenBank), and 1 *Clavibacter michiganensis* strain PDD-25b-3 (HQ256805).

### 2.2 Biodegradation tests

Biodegradation experiments consisted of “marine” or “continental” artificial cloud water solutions inoculated with bacterial cells and incubated at 5 °C and 17 °C for 120 h under

aerobic conditions. Incubation media consisted of “marine” and “continental” artificial cloud water solutions (see Table 1 for composition) made by diluting stock solutions in ultrapure water (resistivity  $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ). Stock solutions were prepared from the following products: acetic acid (Aldrich,  $\geq 99.99\%$ ), formic acid (Fluka,  $\sim 98\%$ ), oxalic acid (Fluka,  $\geq 99\%$ ), succinic acid (Fluka,  $\geq 99\%$ ),  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka,  $\geq 99\%$ ),  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich,  $99\%$ ),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Fluka,  $\geq 99\%$ ),  $\text{NaCl}$  (Aldrich,  $99.5\%$ ),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Fluka,  $\geq 99.5\%$ ),  $\text{NaOH}$  (Merck,  $99\%$ ) and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Acros Organics,  $\geq 95\%$ ). The artificial cloud water solutions were sterilized by autoclave (20 min at  $121^\circ\text{C}$ ) and stored at  $5^\circ\text{C}$  for less than 24 h. In the case of biodegradation experiments, in order to have a better stabilization of the chemical composition and pH after the sterilization process, the artificial cloud media were prepared 10 times more concentrated than indicated in Table 1. In previous work (Vaitilingom et al., 2010), we showed that, at constant ratio “cell concentration/degraded chemical compound concentration” and in the range of concentrations investigated, biodegradation rates are independent of the absolute cell and chemical concentrations.

Artificial cloud water solutions were inoculated with bacterial cells from pure cultures grown aerobically at  $17^\circ\text{C}$  (200 rotations per minute (rpm)) in R2A broth (Reasoner and Geldreich, 1985). Cells were harvested by centrifugation ( $4000 \times g$ , 15 min.,  $4^\circ\text{C}$ ) after 18 h of growth (exponential phase), rinsed once in  $\text{NaCl}$  solution (8 g per liter) and twice in the incubation medium and finally resuspended in the incubation medium. The concentrations of cells in the test media were adjusted to  $10^6 \text{ cells ml}^{-1}$  ( $\sim 10$  times higher than the average bacterial concentration found in clouds sampled at the puy de Dôme station (Amato et al., 2007c) based on the turbidity of the culture (optical depth at 575 nm). Serial dilutions of the suspension were plated (0.1 ml) on R2A (solid medium in a petri dish) and incubated at  $17^\circ\text{C}$  for Colony Forming Unit (CFU) counts, that allowed to determine the bacterial concentrations of the incubated media. These microbial concentrations were used to normalize the biodegradation rates (biodegradation rates per cell expressed in  $\text{mol cell}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

At defined time steps (every hour from 0 to 8 h and at times zero plus 24, 48, 72 and 120 h), samples of 1 ml were taken for analysis by ion chromatography and were pelleted ( $12\,000 \times g$ , 3 min) to eliminate cells; the supernatants were kept frozen until analysis. No chemical modification was observed during the time of incubation in the reference flask (cloud water solution without microorganisms).

### 2.3 Photodegradation tests

For photodegradation experiments, artificial cloud water solutions were prepared as indicated in Table 1, supplemented with  $20 \mu\text{M}$  of hydrogen peroxide  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Fluka,  $30\%$ ) (less than 30 min before irradiation), and exposed to controlled

lights under agitation. The maximal concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  measured in natural cloud water sampled at the puy de Dôme were in the same range ( $\sim 19 \mu\text{M}$ ) (Marinoni et al., 2011).  $\text{H}_2\text{O}_2$  was added for generating hydroxyl radicals in the solutions by photolysis reaction ( $\lambda < 380 \text{ nm}$ ).

Two irradiation setups, characterized by different polychromatic light spectra were used:

The **Photochemical setup 1 (P1)**: consisted in a light beam generated by a 1000 W Xenon lamp used on the top of a cylindrical reactor equipped by a Pyrex filter (thickness 3.3 mm, wavelength cut-off: 290 nm) containing 500 ml of magnetically stirred solution at  $17^\circ\text{C}$  (by circulating temperature-regulated water through an outer jacket).

The **Photochemical setup 2 (P2)**: consisted in a box equipped by 12 Philips Actinic BL 15W fluorescent tubes emitting within the wavelength range 340–420 nm with a maximum emission at 365 nm and placed above the incubation flasks. The incubation flasks were cylindrical Pyrex crystallizer (100 ml) dishes covered with a Pyrex filter and incubated at  $17^\circ\text{C}$  under agitation (110 rpm).

The wavelength-dependent light fluxes reaching the solutions were measured by placing an optical fiber coupled to a spectrograph with a CCD detector (Ocean Optics SD 2000 CCD spectrophotometer) previously calibrated by using a DH-2000-CAL Deuterium Tungsten Halogen reference lamp inside a chemical reactor. Emission spectra of both photochemical setups and the UV-Vis spectra of nitrate and hydrogen peroxide in water solution are displayed in Fig. 1.

Effective degradation of hydrogen peroxide was verified in both setups by a fluorimetry assay involving a Horse Radish Peroxidase in 4-Hydroxyphenylacetic acid solution (Lazrus et al., 1985). At defined time points, two aliquots of 1 ml of the solution incubated at  $17^\circ\text{C}$  (no experiment of photochemistry was made at  $5^\circ\text{C}$  due to technical limitations) were taken and kept frozen until ion chromatography analysis.

A control experiment was performed under irradiation without  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No degradation was observed for all the organic compounds except for oxalate. This degradation was less than 5% over the whole incubation time and thus negligible as compared to this degradation in presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 2.4 Natural cloud water sample collection and conditions of incubation

Cloud water was collected at the puy de Dôme station using a sterilized cloud water sampler (Kruisz et al., 1993). The sampling method was identical to those described in Amato et al. (2005). The collection was performed on 17 June 2008, during a North-Western flow air mass and the average temperature over the time of sampling was  $11^\circ\text{C}$ .

**Table 1.** Chemical composition of the artificial cloud water media and of the natural cloud water sample used for incubation experiments, and range of values observed in natural cloud water collected at the puy de Dôme station.

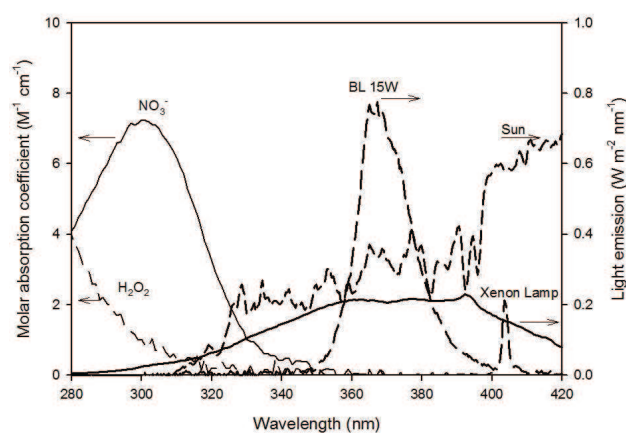
Compound	Artificial cloud water medium		Natural cloud water sample	Cloud water sampled at the puy de Dôme station*	
	Marine	Continental		min	max
	Concentration ( $\mu\text{M}$ )				
Acetate	20	20	24.3	0.6	48.7
Formate	15	15	48.1	0.8	71.4
Succinate	1.5	1.5	4.7	0.1	4.1
Oxalate	3	3	9.8	0.1	17.4
$\text{Cl}^-$	320	250	60.4	0.5	1948.9
$\text{NO}_3^-$	70	200	192.1	3.4	766.8
$\text{SO}_4^{2-}$	35	50	78.2	1.9	369.5
$\text{Na}^+$	310	250	46.4	0.4	681.0
$\text{NH}_4^+$	70	200	287.6	6.3	1801.7
$\text{K}^+$	10	10	11.7	0.1	124.1
$\text{Mg}^{2+}$	10	10	31.3	0.2	45.6
$\text{Ca}^{2+}$	40	40	45.9	0.3	74.8
pH	6–6.5	4.7–5.2	5.1	3.9	7.6

\* from the OPGC database on cloud chemical composition at the puy de Dôme station: <http://www.obs.univ-bpclermont.fr/SO/beam/data.php>.

Briefly, 50 ml of cloud water were collected and kept cold until laboratory investigations that were started within a few hours after sampling. Ten minutes before incubation, half of the volume of the cloud water sample was sterilized by filtration ( $0.22\ \mu\text{m}$  porosity, nylon filter) to be considered as the “reference sample” free of microorganisms. The other half was kept intact with its endogenous microflora, and both subsamples were incubated under agitation (200 rpm) during 120 h. The incubation temperature was  $12\ ^\circ\text{C}$  to fit the temperature of the natural cloud. Every 24 h, 1 ml was taken out and frozen until ion chromatography analyses.

## 2.5 Analyses by ion chromatography

Artificial solutions and the natural cloud water samples were analyzed using ion chromatography Dionex DX320 for anions (column AS11, eluent KOH) and Dionex ICS1500 for cations (column CS16, eluent hydroxymethanesulfonate acid) (Jaffrezo et al., 1998; Marinoni et al., 2004). Samples were thawed 15 min before their dilution in ultrapure water, and transferred in vials (5 ml) previously rinsed with ultrapure water. No chemical transformations were observed in our sample after one freeze/thaw cycle. The accuracy of ion chromatographic analyses is 10% for samples 10 times the detection limit, and around 50% for samples twice the detection limit (Marinoni et al., 2004).



**Fig. 1.** Emission spectra of the 1000 W xenon lamp (P1), of the Philips Actinic BL 15 W lamps (P2), of the Sun at the Earth’s surface and molar absorption coefficients of nitrate and  $\text{H}_2\text{O}_2$  aqueous solutions.

## 2.6 Calculations of bio- and photo-degradation rates

To calculate the initial bio- and photo-degradation rates, time evolution of each carboxylic acid concentration was plotted (Fig. S1 for illustration). Then the pseudo-first order decay “ $k$ ” ( $\text{s}^{-1}$ ) is determined by the linear regression of:

$$\ln([C]/[C]_0) = f(t) = -k \times t \quad (\text{see Fig. S2}).$$

With  $[C]_0$  ( $\text{mol l}^{-1}$ ) the initial concentrations of selected carboxylic acid  $C$ .

In biodegradation experiments, the pseudo-first order decays was determined over the 6 and the 8 first hours of incubation at 17 °C and 5 °C, respectively. For all strains tested in these experiments, no cellular growth was observed in the 24 first hours of incubation at 5 and 17 °C. After the 48 first hours of incubation, the cell growth factor was between 1 and 1.8.

In photo-degradation experiments, the pseudo-first order decays were determined over the 4 and the 8 first hours of irradiation in the photochemical setups P1 and P2, respectively; at this incubation time,  $\text{H}_2\text{O}_2$  was available since it was totally consumed after 6 h in P1 and 48 h in P2.

The measured degradation rates of the compound  $C$  ( $v_c$ ) have been determined as follows:

- for biodegradation rates per cell:

$$v_c = (k \times [C]_0) / N_{\text{cells}} \quad [\text{mol cell}^{-1} \text{s}^{-1}] \quad (1)$$

- for photodegradation rates:

$$v_c = k \times [C]_0 \quad [\text{Ms}^{-1}] \quad (2)$$

With  $N_{\text{cells}}$  ( $\text{cells l}^{-1}$ ) the concentration of cells participating to the biodegradation.

The estimated photodegradation rates resulting from the reactivity with free radicals from data of the literature:

$$v_c = K \times [\bullet\text{OH}] \times [C]_0 \quad [\text{Ms}^{-1}] \quad (3)$$

with  $[C]_0$  the initial concentrations of selected carboxylic acid  $C$  ( $\text{mol l}^{-1}$ ),  $[\text{OH}]$  is the concentration of free radical OH from literature and  $K$  ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) is the degradation rate constant of the carboxylic acid  $C$  by OH.

## 3 Results

### 3.1 Biodegradation

#### 3.1.1 Artificial cloud media

The artificial cloud water media used in these experiments contained the 4 major carboxylic compounds dominating the soluble organic composition of clouds (acetate, formate, succinate, and oxalate) and 8 major inorganic ions (see composition in Table 1). The inorganic composition differed by higher sodium and chloride concentrations in “marine” than in “continental” medium and inversely for nitrate, ammonium, and sulfate. The continental medium was more acidic ( $\text{pH} \sim 5$ ) than the marine one ( $\text{pH} \sim 6.3$ ). The organic compositions in “marine” and in “continental” media were similar to allow comparisons of the measured biotransformation

rates and to detect possible effects of the concentration of inorganic ions and of the pH on the metabolic activity of microorganisms.

These media were incubated with a pure microbial culture at 5 °C and 17 °C. The colder temperature (5 °C) corresponds to the mean annual value measured at the puy de Dôme summit, while 17 °C is approximately the maximal temperature observed there when a cloud forms (see <http://www.obs.univ-bpclermont.fr/SO/mesures/pdd.php>).

During the incubation period, only the degradation of organic species was observed and no extracellular accumulation of intermediary carboxylic acids was detected. The measured rates of biotransformation per cell of each compound by each microbial strain are reported in Table 2. The value “zero” was considered when no degradation was detected and was taken into account in the calculation of the average biodegradation rate presented further. Nine and eight strains out of seventeen were able to degrade carboxylic acids at 17 °C and 5 °C, respectively. Although some of the microorganisms used could have the enzymatic material necessary for transforming oxalate (Sahin, 2003), none was degrading it under our incubation conditions. Biodegradation rates per cell of acetate ranged from 0 to  $7 \times 10^{-18} \text{ mol cell}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (strain 14b10, “continental” medium) at 17 °C, and from 0 to  $2 \times 10^{-18} \text{ mol cell}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (strains 14b10 and 23b5, continental) at 5 °C. For formate, they reached  $1 \times 10^{-17} \text{ mol cell}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (strain 6b4, continental) at 17 °C, and  $5 \times 10^{-18} \text{ mol cell}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (strain 12b8, marine) at 5 °C. For succinate, biodegradation rates per cell ranged 0 to  $1 \times 10^{-18} \text{ mol cell}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (strains 3b1 and 13b2, marine) at 17 °C, and from 0 to  $3 \times 10^{-19} \text{ mol cell}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (strain 13b2, marine) at 5 °C.

Except in a few cases (*Pseudomonas* toward acetate at 5 °C), *Pseudomonas* strains and *Rhodococcus* were active towards all the tested compounds. On the contrary, *Bacillus*, *Arthrobacter*, *Clavibacter*, and *Frigoribacterium* strains were not able to degrade any of those under any of our experimental conditions. One of the three *Sphingomonas* strains tested was able to degrade formate and succinate at 17 °C, but none at 5 °C.

Regarding the influence of the chemical composition on the degradation rates, 55 % of the measured biodegradation rates per cell were higher in marine medium than in continental cloud water solution. However, no significant difference of the average biodegradation rate per cell of a given compound between these two artificial media was observed. Some strains degraded carboxylic acids more efficiently in the marine than in the continental medium, and *vice versa*.

As expected, when detected, activities of biodegradation at 5 °C were lower than at 17 °C by factors ranging from 2.1 to 5.5 (considering the average biodegradation rates). No relationship between the chemical composition of the incubation medium and the temperature dependence of biodegradation activities was detected.



**Table 2.** Measured rates of biodegradation of carboxylic acids by pure strains at 5 and 17 °C in the “marine” and “continental” artificial cloud water media.

		Marine			Continental		
17 °C		Rates of biodegradation per cell (mol cell <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )*					
		Acetate	Formate	Succinate	Acetate	Formate	Succinate
3b-10	<i>Sphingomonas</i> sp.	0	0	0	0	0	0
14b-5	<i>Sphingomonas</i> sp.	0	2×10 <sup>-19</sup>	2×10 <sup>-19</sup>	0	2×10 <sup>-19</sup>	3×10 <sup>-19</sup>
14b-6	<i>Sphingomonas</i> sp.	0	0	0	0	0	0
6b-4	<i>Pseudomonas</i> sp.	7×10 <sup>-19</sup>	1×10 <sup>-18</sup>	1×10 <sup>-19</sup>	5×10 <sup>-19</sup>	1×10 <sup>-17</sup>	6×10 <sup>-19</sup>
14b-10	<i>Pseudomonas</i> sp.	2×10 <sup>-18</sup>	2×10 <sup>-18</sup>	2×10 <sup>-19</sup>	7×10 <sup>-18</sup>	7×10 <sup>-18</sup>	3×10 <sup>-19</sup>
3b-1	<i>Pseudomonas syringae</i>	1×10 <sup>-18</sup>	2×10 <sup>-18</sup>	1×10 <sup>-18</sup>	5×10 <sup>-19</sup>	1×10 <sup>-18</sup>	4×10 <sup>-19</sup>
12b-8	<i>Pseudomonas syringae</i>	6×10 <sup>-19</sup>	8×10 <sup>-18</sup>	4×10 <sup>-20</sup>	2×10 <sup>-18</sup>	2×10 <sup>-18</sup>	5×10 <sup>-19</sup>
13b-2	<i>Pseudomonas syringae</i>	1×10 <sup>-18</sup>	3×10 <sup>-18</sup>	1×10 <sup>-18</sup>	4×10 <sup>-19</sup>	2×10 <sup>-18</sup>	6×10 <sup>-19</sup>
13b-3	<i>Pseudomonas graminis</i>	4×10 <sup>-19</sup>	5×10 <sup>-18</sup>	5×10 <sup>-19</sup>	5×10 <sup>-19</sup>	4×10 <sup>-18</sup>	4×10 <sup>-19</sup>
14b-14	<i>Pseudomonas viridiflava</i>	9×10 <sup>-19</sup>	2×10 <sup>-18</sup>	6×10 <sup>-19</sup>	9×10 <sup>-20</sup>	7×10 <sup>-19</sup>	1×10 <sup>-19</sup>
16b-1	<i>Bacillus</i> sp.	0	0	0	0	0	0
5b-1	<i>Bacillus pumilus</i>	0	0	0	0	0	0
3b-7	<i>Arthrobacter rhombi</i>	0	0	0	0	0	0
14b-13	<i>Clavibacter michiganensis</i>	0	0	0	0	0	0
30b-1	<i>Frigoribacterium</i> sp.	0	0	0	0	0	0
14b-13	<i>Frigoribacterium</i> sp.	0	0	0	0	0	0
23b-5	<i>Rhodococcus</i> sp.	5×10 <sup>-18</sup>	8×10 <sup>-19</sup>	5×10 <sup>-20</sup>	4×10 <sup>-18</sup>	1×10 <sup>-18</sup>	7×10 <sup>-20</sup>
Microbial average rate		7×10 <sup>-19</sup>	1×10 <sup>-18</sup>	2×10 <sup>-19</sup>	8×10 <sup>-19</sup>	2×10 <sup>-18</sup>	2×10 <sup>-19</sup>
5 °C							
3b-10	<i>Sphingomonas</i> sp.	0	0	0	0	0	0
14b-5	<i>Sphingomonas</i> sp.	0	0	0	0	0	0
14b-6	<i>Sphingomonas</i> sp.	0	0	0	0	0	0
6b-4	<i>Pseudomonas</i> sp.	5×10 <sup>-19</sup>	6×10 <sup>-19</sup>	3×10 <sup>-20</sup>	2×10 <sup>-19</sup>	2×10 <sup>-18</sup>	1×10 <sup>-19</sup>
14b-10	<i>Pseudomonas</i> sp.	7×10 <sup>-19</sup>	1×10 <sup>-18</sup>	9×10 <sup>-21</sup>	2×10 <sup>-18</sup>	3×10 <sup>-18</sup>	8×10 <sup>-21</sup>
3b-1	<i>Pseudomonas syringae</i>	0	4×10 <sup>-19</sup>	2×10 <sup>-19</sup>	0	2×10 <sup>-19</sup>	4×10 <sup>-20</sup>
12b-8	<i>Pseudomonas syringae</i>	2×10 <sup>-19</sup>	5×10 <sup>-18</sup>	3×10 <sup>-20</sup>	2×10 <sup>-19</sup>	9×10 <sup>-19</sup>	1×10 <sup>-19</sup>
13b-2	<i>Pseudomonas syringae</i>	0	1×10 <sup>-18</sup>	3×10 <sup>-19</sup>	0	6×10 <sup>-19</sup>	2×10 <sup>-19</sup>
13b-3	<i>Pseudomonas graminis</i>	1×10 <sup>-19</sup>	1×10 <sup>-18</sup>	1×10 <sup>-19</sup>	5×10 <sup>-20</sup>	7×10 <sup>-19</sup>	7×10 <sup>-20</sup>
14b-14	<i>Pseudomonas viridiflava</i>	0	6×10 <sup>-19</sup>	7×10 <sup>-20</sup>	0	9×10 <sup>-20</sup>	1×10 <sup>-20</sup>
16b-1	<i>Bacillus</i> sp.	0	0	0	0	0	0
5b-1	<i>Bacillus pumilus</i>	0	0	0	0	0	0
3b-7	<i>Arthrobacter rhombi</i>	0	0	0	0	0	0
25b-3	<i>Clavibacter michiganensis</i>	0	0	0	0	0	0
14b-13	<i>Frigoribacterium</i> sp.	0	0	0	0	0	0
30b-1	<i>Frigoribacterium</i> sp.	0	0	0	0	0	0
23b-5	<i>Rhodococcus</i> sp.	1×10 <sup>-18</sup>	4×10 <sup>-19</sup>	4×10 <sup>-20</sup>	2×10 <sup>-18</sup>	8×10 <sup>-19</sup>	4×10 <sup>-20</sup>
Microbial average rate		2×10 <sup>-19</sup>	6×10 <sup>-19</sup>	5×10 <sup>-20</sup>	2×10 <sup>-19</sup>	4×10 <sup>-19</sup>	4×10 <sup>-20</sup>

\* Global experimental uncertainties result from two additive errors: (1) the one from the analysis with the ionic chromatography (less than 10 %); (2) the one from the biological variability that was calculated from five replicates on 2 strains (between 20 and 25 %).

### 3.1.2 Natural cloud

Natural cloud water was used without any chemical modification and in the presence of its own microflora. The chemical composition of this cloud water sample is given in Table 1

and present concentrations typical from continental influence and similar to the composition from the artificial continental cloud medium.

The cloud water was incubated at 12 °C and the biodegradation of organic acids was monitored. Under this condition,

**Table 3.** Estimated rates of photo- and bio-degradation in artificial cloud water at 17 °C.

17 °C	Marine				Continental			
	Rate of degradation (M s <sup>-1</sup> )							
	Acetate	Formate	Succinate	Oxalate	Acetate	Formate	Succinate	Oxalate
P1*	0	7.1 (± 2.2) × 10 <sup>-10</sup>	0	2.7 (± 1.2) × 10 <sup>-10</sup>	0	7.4 (± 2.1) × 10 <sup>-10</sup>	0	3.4 (± 0.9) × 10 <sup>-10</sup>
P2*	0	0.2 (± 0.1) × 10 <sup>-10</sup>	0	0.2 (± 0.1) × 10 <sup>-10</sup>	0	1.5 (± 0.4) × 10 <sup>-10</sup>	0	1.9 (± 0.7) × 10 <sup>-10</sup>
Microbial**	6.6 (± 9.1) × 10 <sup>-11</sup>	1.2 (± 1.8) × 10 <sup>-10</sup>	2.4 (± 3.2) × 10 <sup>-11</sup>	0	8.3 (± 1.4) × 10 <sup>-11</sup>	1.7 (± 2.3) × 10 <sup>-10</sup>	1.9 (± 1.8) × 10 <sup>-11</sup>	0

\* Photodegradation rates (± absolute uncertainties for 3 replicates) determined experimentally in M s<sup>-1</sup>. \*\* Biodegradation rates expressed in M s<sup>-1</sup> is calculated by considering the average biodegradation rates per cell (in mol cell<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) (see Table 2) and the cellular concentration equal to 8 × 10<sup>7</sup> cells l<sup>-1</sup> (mean value observed in natural cloud water sampled at the puy de Dôme station, Amato et al., 2007c).

acetate, formate and succinate were degraded while oxalate was not. The measured biodegradation rates were 1.2 × 10<sup>-10</sup>, 0.9 × 10<sup>-10</sup> and 3.3 × 10<sup>-11</sup> M s<sup>-1</sup>, for acetate, formate and succinate, respectively. In the reference sample free of microbes, carboxylic acids were not transformed during the incubation period.

To compare these rates with the one measured in artificial microcosms, we converted the average biodegradation rates per cell (mol cell<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) obtained for the 17 bacterial strains at 17 °C into biodegradation rates expressed in M s<sup>-1</sup>. For that, we have considered the mean bacterial concentration in cloud water sampled at the puy de Dôme station to 8 × 10<sup>7</sup> cells l<sup>-1</sup>. We obtained the following rates: 0.7 × 10<sup>-10</sup>, 1.4 × 10<sup>-10</sup>, 1.5 × 10<sup>-11</sup> M s<sup>-1</sup>, for acetate, formate and succinate, respectively (see Table 3).

These values are on the same order of magnitude than values obtained at 12 °C in the natural cloud. This shows that our artificial microcosms are a rather good experimental model to mimic real cloud water. To constitute our microcosms of cloud water, a panel of strains representative of the bacteria usually encountered in cloud water was chosen along with typical chemical compositions and cell numbers in natural clouds. Using this very simplified setup, we were able to reproduce the results obtained with a natural cloud sample whose composition is usually much more complex (more diverse organic and inorganic compounds, presence of HULic Like Substances (HULIS), wider biodiversity, etc.).

### 3.2 Photodegradation in artificial cloud water media

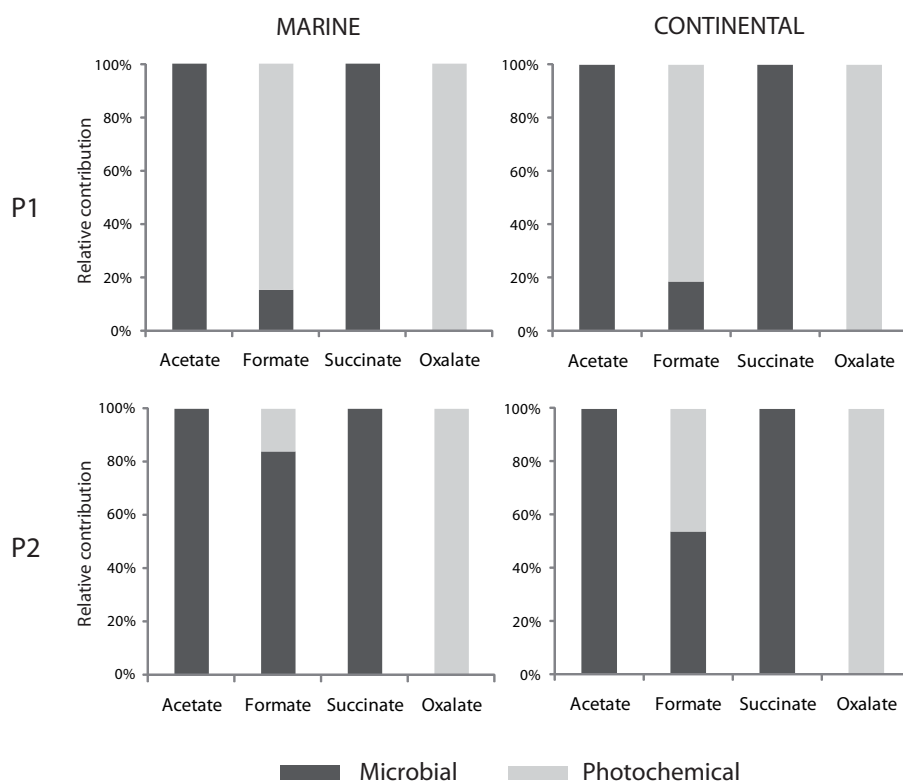
To compare microbial and photochemical activities on carboxylic acid transformations, irradiation experiments were conducted in the artificial cloud solutions. Preliminary irradiation tests with no supplementation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> showed, as expected, that no direct photochemical degradation of carboxylic acids happened in both photochemical setups.

In the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no organic oxidation products were detected by ion chromatography analyses. The photodegradation rates of carboxylic acids in “marine” and “continental” media measured at 17 °C in experimental setups P1 and P2 are given in Table 3.

Acetate and succinate were not degraded by photolysis in all experiments. In the experimental setup P1, there was no influence of the incubation medium (“marine” or “continental”) on the photodegradation rates of formate and oxalate (~7 × 10<sup>-10</sup> M s<sup>-1</sup> and ~3 × 10<sup>-10</sup> M s<sup>-1</sup> for formate and oxalate, respectively). In P2, the degradation rates of formate and oxalate were higher in continental than in marine medium by about one order of magnitude (~2 × 10<sup>-10</sup> M s<sup>-1</sup> and ~2 × 10<sup>-11</sup> M s<sup>-1</sup> in continental and in marine medium, respectively, for both species). The difference of pH is thought not to influence the production of hydroxyl radical from photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and nitrates (Mack and Bolton, 1999). We can expect the difference of behaviour observed between continental and marine solutions to be due the relative contribution of nitrate and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to the total concentration of free radicals in P1 and P2 which is directly related to the respective light emission spectra. Nitrate concentration in continental medium was about 3 times higher than in marine medium (70 and 200 μM in marine and in continental medium, respectively). In the setup P1, the smallest emission wavelength was ~290 nm (Fig. 1) and the formation of hydroxyl radicals was mainly attributed to the photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Hence, there was no or very little influence of the concentration of nitrates on the concentration of total free radicals. In the setup P2, the smallest emission wavelength was ~340 nm (Fig. 1) and the photolysis rate of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was lower than in P1. Consequently, the relative contribution of nitrates to the concentration of total free radicals was higher in P2 than in P1 and could explain the differences observed between irradiations of “marine” and “continental” cloud solutions.

### 3.3 Comparison of microbial and photochemical experiments

Biodegradation rates measured in artificial cloud media were compared with the photodegradation rates resulting from irradiation in P1 and P2. The aim was to evaluate the relative contribution of microbial activity and of photochemistry on the fate of carboxylic acids. The estimated degradation rates of carboxylic compounds in artificial cloud water by microorganisms and photochemical processes at 17 °C are



**Fig. 2.** Microbial and photochemical relative contributions to the degradation of carboxylic compounds in “marine” (left side) and “continental” (right side) artificial cloud media at 17 °C and 5 °C. P1 and P2 correspond to the 2 irradiation setups. This figure is based on the experimental photodegradation and biodegradation rates shown in Table 3.

given in Table 3. The values provided for microbial degradation correspond to the average of the biodegradation rates given in Table 2. Figure 2 shows, for marine and continental cloud media, the relative contribution of biodegradation and of photochemistry to the degradation of acetate, formate, succinate and oxalate.

Considering the values of photodegradation rates obtained in P1 and P2, only microbial activity participated to the degradation of acetate and succinate, while oxalate was exclusively degraded by photochemical processes. For formate, microbial activity in the marine and continental medium contributes to 14 % and 83 % of its degradation in P1 and P2, respectively; in the continental medium, microbial contribution to the degradation of formate are equal to 16 % and 48 % respectively.

#### 4 Atmospheric implications

The aim of this laboratory study was to measure biodegradation and photodegradation rates of organic acids under the same experimental conditions to quantify the relative contribution of microorganisms in cloud chemistry vs. photochemistry. Our results have shown that these degradation rates

were on the same range of order, and suggested thus that microbes could be competitive with solar light.

However, we unexpectedly found the photodegradation rates of acetate and succinate to be undetectable in the two photo-reactors used for these experiments. In order to test other photochemical scenarios, we made a theoretical study taking into account hydroxyl radical concentrations in cloud water simulated by cloud chemistry models and the available reaction rate constants of the studied carboxylic compounds with this radical (Chin and Wine, 1994; Ervens et al., 2003b). The simulated aqueous OH concentrations from several models are displayed in Table 4. Since the 80’s, these numerical tools were developed (Graedel et al., 1986; Jacob et al., 1989) and were based on up-to-date chemical mechanisms that contained explicit chemical processes in the aqueous phase (Herrmann et al., 2005; Tilgner and Herrmann, 2010). They also considered complex microphysical processes that redistribute chemical species among the various phases of the cloud (Leriche et al., 2001; Wolke et al., 2005). Simulated OH concentrations are dependent on the chemical scheme that is considered in the model and also on the cloud microphysical properties that control the mass transfer between the liquid and gas phases. As shown in Table 4, the concentrations reported in the literature can differ by two orders of magnitude depending mainly on the chemical

**Table 4.** Maximum aqueous OH concentrations simulated by various multiphase cloud chemistry models. These models consider different explicit chemical mechanisms and simulate clouds with different microphysical properties (monodisperse to polydisperse).

Chemical mechanisms	Cloud simulation	Chemical scenario	Simulated OH concentration (max) (M)	References
<i>Aqueous:</i> Chemistry of some inorganic and organic compounds	– Permanent – Monodisperse	– Polluted cloud	$2 \times 10^{-13}$	Graedel et al. (1986)
<i>Gas phase:</i> Lurmann et al. (1986) <i>Aqueous phase:</i> Chemistry of some inorganic and organic compounds	– Permanent – Polydisperse	– Polluted cloud	$1.6 \times 10^{-14}$	Jacob et al. (1989)
<i>Gas phase:</i> RACM <i>Aqueous phase:</i> CAPRAM 3.0 Chemistry of inorganic and organic compounds (up to 5 carbon atoms)	– Permanent – Monodisperse	– Remote – Urban – Marine	$2 \times 10^{-13}$ $1 \times 10^{-13}$ $4.5 \times 10^{-13}$	Ervens et al. (2003a)
	– Permanent – Polydisperse	– Remote	$1.4 \times 10^{-13}$	Herrmann et al. (2005)
	– Non-permanent – Polydisperse	– Remote – Urban	$5 \times 10^{-14}$ $1 \times 10^{-14}$	Tilgner and Herrmann (2010)
	– Non-permanent – Polydisperse	– Remote – Urban – Marine	$1.6 \times 10^{-14}$ $6.9 \times 10^{-14}$ $5.3 \times 10^{-12}$	Herrmann et al. (2010)
<i>Gas:</i> Madronich and Calvert (1990)	– Monodisperse – Permanent	– Polluted cloud	$2 \times 10^{-14}$	Leriche et al. (2001)
<i>Aqueous:</i> chemistry of inorganic and organic compounds (up to 2 carbon atoms)	– Permanent – Monodisperse	– Remote – Urban	$1.7 \times 10^{-12}$ $1 \times 10^{-12}$	Deguillaume et al. (2004)
	– Polydisperse – Non-permanent	– Polluted cloud	$7 \times 10^{-14}$	Leriche et al. (2007)
	– Monodisperse – Permanent	– Remote	$3.5 \times 10^{-13}$	Deguillaume et al. (2010)

scenario (marine, remote, or urban) and on the microphysical scheme. For our calculation, we decided to consider maximum OH concentrations (simulated at noon and during summertime) that range from  $1 \times 10^{-12}$  to  $1 \times 10^{-14}$  M. We selected the most extreme OH concentrations to evaluate the role of biodegradation in the most “unfavourable” conditions.

To compare these theoretical photodegradation rates to microbial activity, we used the average of biodegradation rates measured in our “continental” and “marine” artificial media (Table 5). The activity of microorganisms is clearly temperature dependant; however the activity of microbes only decreased by a factor 2 to 5 when the temperature shifted from 17 °C to 5 °C. The relative contributions of microbial activity vs. radical chemistry for the various scenarios and the two temperatures are shown in Fig. 3.

During the day and for the highest OH concentrations (i.e.  $1 \times 10^{-12}$  M), microbial activity has clearly a minor contribution both at 17 °C and 5 °C. It would contribute to 4.8 % (17 °C) or 2.0 % (5 °C) of the degradation of acetate, 2.6 % (17 °C) or 0.6 % (5 °C) for succinate, and would be negligible for formate (0.4 % at 17 °C and 0.2 % at 5 °C). However, at lower OH concentrations (i.e.  $1 \times 10^{-14}$  M), microbial contribution could become very important compared to radical chemistry: 27.3 % (17 °C) and 13.6 % (5 °C) for formate, 83.5 % (17 °C) and 67.6 % (5 °C) for acetate, 72.5 % (17 °C) and 37.5 % (5 °C) for succinate.

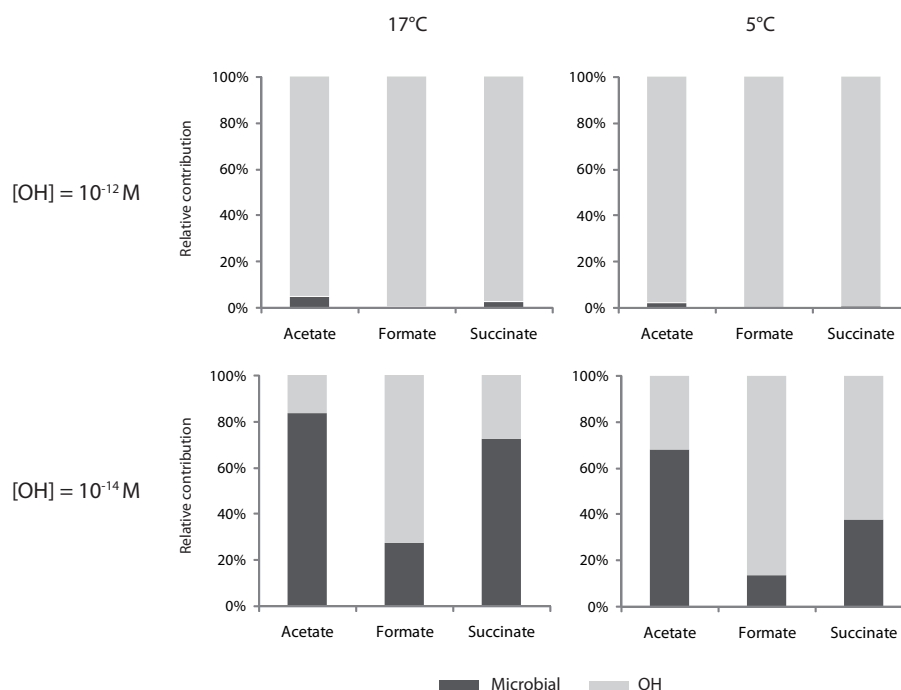
The contribution of microbes on the degradation of carboxylic acids does not change dramatically when decreasing the temperature from 17 to 5 °C. The main sensitive factor is clearly the concentrations of OH radicals that are generated

**Table 5.** Experimental biodegradation rates in artificial cloud water at 17 °C and 5 °C and calculated photodegradation rates by OH of acetate, formate and succinate.

		Acetate	Formate	Succinate
17 °C				
Estimated degradation rate (M s <sup>-1</sup> )				
OH*	10 <sup>-12</sup> M	1.2 × 10 <sup>-9</sup>	3.2 × 10 <sup>-8</sup>	6.6 × 10 <sup>-10</sup>
	10 <sup>-14</sup> M	1.2 × 10 <sup>-11</sup>	3.2 × 10 <sup>-10</sup>	6.6 × 10 <sup>-12</sup>
Microbial**	8 × 10 <sup>7</sup> cells l <sup>-1</sup>	6.0 × 10 <sup>-11</sup>	1.2 × 10 <sup>-10</sup>	1.7 × 10 <sup>-11</sup>
5 °C				
OH*	10 <sup>-12</sup> M	9.1 × 10 <sup>-10</sup>	2.7 × 10 <sup>-8</sup>	5.4 × 10 <sup>-10</sup>
	10 <sup>-14</sup> M	9.1 × 10 <sup>-12</sup>	2.7 × 10 <sup>-10</sup>	5.4 × 10 <sup>-12</sup>
Microbial**	8 × 10 <sup>7</sup> cells l <sup>-1</sup>	1.9 × 10 <sup>-11</sup>	4.3 × 10 <sup>-11</sup>	3.2 × 10 <sup>-12</sup>

\* The kinetic data for OH reactions with acetate is  $k_1$  (25 °C) =  $7.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $E_{A,1}$  = 15 kJ mol<sup>-1</sup> (Chin and Wine, 1994); with formate:  $k_2$  (25 °C) =  $(2.4 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $E_{A,2}$  =  $(9 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$  and with succinate (dianion):  $k_3$  (25 °C) =  $(5.0 \pm 0.5) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $E_{A,3}$  =  $(11 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$  (Ervens et al., 2003b).

\*\* Biodegradation rates expressed in M s<sup>-1</sup> are calculated by considering the average biodegradation rates per cell (in mol cell<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) determined in the “marine” and “continental” media (see Table 2) and the cellular concentration equal to  $8 \times 10^7 \text{ cells l}^{-1}$  (see Amato et al., 2007c).

**Fig. 3.** Theoretical comparisons of microbial activity vs. radical chemistry to the degradation of carboxylic compounds in artificial cloud media. Relative contributions of each process were determined by comparison of biodegradation and photodegradation rates. Biodegradation rates per cell were measured experimentally (Table 2). Photodegradation rates were calculated using simulated standard OH concentrations in cloud water and reaction rates of OH towards the respective acids for two radical concentrations ([OH] = 10<sup>-12</sup> M and [OH] = 10<sup>-14</sup> M) (see Table 5).

in our photochemical setups using  $\text{H}_2\text{O}_2$  as a precursor of OH or calculated from modelling studies on cloud chemistry. Our experimental results with both systems (P1 and P2) and calculations using OH concentration equal to  $1 \times 10^{-14}$  M, led to similar contributions of the efficiency of microbes to degrade the studied carboxylic acids. In these conditions, microorganisms were always more efficient to degrade acetate and succinate than photodegradation; the degradation of formate was usually in favour of photodegradation vs. biodegradation; and oxalate was only photodegraded.

## 5 Conclusions and perspectives

In conclusion, this paper brings new answers to the emerging scientific question related to the relative contribution of microbial activity to atmospheric chemistry. Our results derived from laboratory experiments and theoretical calculations contribute to reinforce the validity of the hypothesis of potential microbial activity in warm clouds:

- the influence of aqueous chemical composition (continental vs. marine) does not seem to influence strongly microbial activity;
- the biodegradation rates not drastically decrease when the temperature of incubation varies from 17 to 5 °C;
- the measured biodegradation rates even at 5 °C are competitive with measured and calculated photodegradation rates especially for acetate and formate.

However more work is required to see if the conclusions obtained in this work can be applied to the more complex environments of ambient cloud droplets. Our detailed experiments have been performed in bulk media with simplified situations. These biodegradation rates might represent the upper limit of the possible biological activity taking place in real clouds where several stressful conditions for microbes can occur (evaporation/condensation cycles, strong oxidants, high UV radiation etc.). But, this first step is crucial to understand the mechanisms taking place and to highlight the potential role of microbes. Chemistry in real clouds is even more complex as it involves multiphase mechanisms and transfers. Only models will be able to reproduce these complex scenarios. In this frame, an urgent task is to experimentally measure radical concentrations in real cloud water. Future work should also combine both photo- and biodegradation experiments both in natural cloud water and in microcosms of various chemical compositions. It should include more parameters as descriptors of the processes going on in these environments. In particular the evolution of microbial population and concentrations of oxidants such as  $\text{H}_2\text{O}_2$  during the incubation period seem to be relevant parameters to consider. To go further, in cloud processes can also contribute to the modification of pre-existing particles

through new mass formation of organics and/or to new particle formation (Blando and Turpin, 2000; Lim et al., 2010). Microorganisms through the production of metabolites could potentially participate to this in-cloud process. Laboratory experiments have to be performed on individual biological processes under controlled conditions to create parameterizations that could be incorporated in cloud chemistry models. In this study, we showed that our artificial microcosms could realistically mimic real cloud water since biodegradation rates measured in these two media were in the same range. By this way, effect of biological activity on cloud chemistry could be quantified.

### Supplementary material related to this article is available online at:

<http://www.atmos-chem-phys.net/11/8721/2011/acp-11-8721-2011-supplement.pdf>

*Acknowledgements.* The research was funded by the CNRS and French Ministry of Research under LEFE-CHAT and ORE-BEAM programs. Mickael Vaitilingom acknowledges Ph.D scholarships from the French Ministry of Research. Tiffany Charbouillot and Marius Parazols acknowledge Ph.D scholarships from the Auvergne region. Romain Maisonobe thanks the LaMP and the LPMM laboratories for their financial support. Elodie Cano, Yoann Long and Evelyn Freney are gratefully acknowledged for their technical contribution to this study. Marcello Brigante and Gilles Mailhot are gratefully acknowledged for their scientific contribution.

Edited by: B. Ervens

## References

- Ahern, H. E., Walsh, K. A., Hill, T. C. J., and Moffett, B. F.: Fluorescent pseudomonads isolated from Hebridean cloud and rain water produce biosurfactants but do not cause ice nucleation, *Biogeosciences*, 4, 115–124, doi:10.5194/bg-4-115-2007, 2007.
- Amato, P., Ménager, M., Sancelme, M., Laj, P., Mailhot, G., and Delort, A.-M.: Microbial population in cloud water at the Puy de Dôme: Implications for the chemistry of clouds, *Atmos. Environ.*, 39, 4143–4153, 2005.
- Amato, P., Demeer, F., Melaouhi, A., Fontanella, S., Martin-Biesse, A.-S., Sancelme, M., Laj, P., and Delort, A.-M.: A fate for organic acids, formaldehyde and methanol in cloud water: their biotransformation by micro-organisms, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4159–4169, doi:10.5194/acp-7-4159-2007, 2007a.
- Amato, P., Parazols, M., Sancelme, M., Laj, P., Mailhot, G., and Delort, A.-M.: Microorganisms isolated from the water phase of tropospheric clouds at the Puy de Dôme: major groups and growth abilities at low temperatures., *FEMS Microbiol. Ecol.*, 59, 242–254, 2007b.
- Amato, P., Parazols, M., Sancelme, M., Mailhot, G., Laj, P., and Delort, A.-M.: An important oceanic source of micro-organisms for cloud water at the Puy de Dôme (France), *Atmos. Environ.*, 41, 8253–8263, 2007c.

- Ariya, P. A., Nepotchatykh, O., Ignatova, O., and Amyot, M.: Microbiological degradation of atmospheric organic compounds, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 2077–2081, 2002.
- Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Löflund, M., Giebl, H., Hitznerberger, R., Zibuschka, F., and Puxbaum, H.: The contribution of bacteria and fungal spores to the organic carbon content of cloud water, precipitation and aerosols, *Atmos. Res.*, 64, 109–119, 2002.
- 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.
- Burrows, S. M., Elbert, W., Lawrence, M. G., and Pöschl, U.: Bacteria in the global atmosphere – Part 1: Review and synthesis of literature data for different ecosystems, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 9263–9280, doi:10.5194/acp-9-9263-2009, 2009.
- 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.
- Casareto, B. E., Suzuki, Y., Okada, K., and Morita, M.: Biological micro-particles in rain water, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 173–176, 1996.
- Chebbi, A. and Carlier, P.: Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review, *Atmos. Environ.*, 30, 4233–4249, 1996.
- Chin, M. and Wine, P. H.: A temperature-dependent competitive kinetics study of the aqueous phase reactions of OH radicals with formate, formic acid, acetate, acetic acid and hydrated formaldehyde, in: *Aquatic and Surface Photochemistry*, edited by: Helz, G. R., Zepp, R. G., and Crosby, D. G., Lewis Publishers, Boca Raton, 85–96, 1994.
- Côté, V., Kos, G., Mortazavi, R., and Ariya, P. A.: Microbial and "de novo" transformation of dicarboxylic acids by three airborne fungi, *Sci. Total Environ.*, 390, 530–537, 2008.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Monod, A., and Chaumerliac, N.: The role of transition metal ions on HO<sub>x</sub> radicals in clouds: a numerical evaluation of its impact on multiphase chemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 95–110, doi:10.5194/acp-4-95-2004, 2004.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Amato, P., Ariya, P. A., Delort, A.-M., Pöschl, U., Chaumerliac, N., Bauer, H., Flossmann, A. I., and Morris, C. E.: Microbiology and atmospheric processes: chemical interactions of primary biological aerosols, *Biogeosciences*, 5, 1073–1084, doi:10.5194/bg-5-1073-2008, 2008.
- Deguillaume, L., Desboeufs, K. V., Leriche, M., Long, Y., and Chaumerliac, N.: Effect of iron dissolution on cloud chemistry: from laboratory measurements to model results, *Atmos. Pol. Res.*, 1, 220–228, 2010.
- Delort, A.-M., Väitilingom, M., Amato, P., Sancelme, M., Parazols, M., Mailhot, G., Laj, P., and Deguillaume, L.: A short overview of the microbial population in clouds: Potential roles in atmospheric chemistry and nucleation processes, *Atmos. Res.*, 98, 249–260, doi:10.1016/j.physletb.2003.10.071, 2010.
- 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.: CAPRAM 2.4 (MODAC mechanism): An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application, *J. Geophys. Res.*, 108, 4426, doi:10.1029/2002jd002202, 2003a.
- Ervens, B., Gligorovski, S., and Herrmann, H.: Temperature-dependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 1811–1824, doi:10.1039/b300072a, 2003b.
- Ervens, B., Feingold, G., Frost, G. J., and Kreidenweis, S. M.: A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1. Chemical pathways and speciated organic mass production, *J. Geophys. Res.*, 109, D15205, doi:10.1029/2003JD004387, 2004.
- Fuzzi, S., Mandrioli, P., and Perfito, A.: Fog droplets-An atmospheric source of secondary biological aerosol particles, *Atmos. Environ.*, 31, 287–290, 1997.
- Fuzzi, S., Facchini, M. C., Decesari, S., Matta, E., and Mircea, M.: Soluble organic compounds in fog and cloud droplets: what have we learned over the past few years?, *Atmos. Res.*, 64, 89–98, 2002.
- Graedel, T. E., Mandich, M. L., and Weschler, C. J.: Kinetic model studies of Atmospheric Droplet Chemistry 2. Homogeneous Transition Metal Chemistry in Raindrops, *J. Geophys. Res.*, 91, 5205–5221, doi:10.1029/JD091iD04p05205, 1986.
- Hadi, D. A., Crossley, A., and Cape, J. N.: Particulate and dissolved organic carbon in cloud water in southern Scotland, *Environ. Pollut.*, 88, 299–306, 1995.
- Herlihy, L. J., Galloway, J. N., and Mills, A. L.: Bacterial utilization of formic and acetic acid in rainwater, *Atmos. Environ.*, 21, 2397–2402, 1987.
- 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, *Atmos. Environ.*, 39, 4351–4363, 2005.
- Herrmann, H., Hoffmann, D., Schaefer, T., Bräuer, P., and Tilgner, A.: Tropospheric Aqueous-Phase Free-Radical Chemistry: Radical Sources, Spectra, Reaction Kinetics and Prediction Tools, *Chem. Phys. Chem.*, 11, 3796–3822, 2010.
- Jacob, D. J., Munger, J. W., Waldman, J. M., and Hoffmann, M. R.: The H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> System at High Humidities and in Fogs 1. Spatial and Temporal Patterns in the San Joaquin Valley of California, *J. Geophys. Res.*, 91, 1073–1088, 1986.
- Jacob, D. J., Gottlieb, E. W., and Prather, M. J.: Chemistry of a Polluted Cloudy Boundary Layer, *J. Geophys. Res.*, 94, 12975–13002, doi:10.1029/JD094iD10p12975, 1989.
- Jaenicke, R.: Abundance of Cellular Material and Proteins in the Atmosphere, *Science*, 308, p. 73, doi:10.1126/science.1106335, 2005.
- Jaffrezo, J. L., Calas, N., and Bouchet, M.: Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmos. Environ.*, 32, 2705–2708, 1998.
- Karpel Vel Leitner, N., and Doré, M.: Mechanism of the reaction between hydroxyl radicals and glycolic, glyoxylic, acetic and oxalic acids in aqueous solution: Consequence on hydrogen peroxide consumption in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems, *Water Res.*, 31, 1383–1397, 1997.
- Kruisz, C., Berner, A., and Brandner, B.: A cloud water sampler for high wind speeds, *Proceedings of the EUROTRAC Symposium 1992* SPB Academic Publishing bv, Den Haag, 523–525, 1993.
- 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., Mols, J. J., Colvile, R. N., Gallagher, M. W., Beswick, K. M., Hargreaves, K. J., Storeton-West, R. L., and Sutton, M. A.: Cloud processing of

- soluble gases, *Atmos. Environ.*, 31, 2589–2598, 1997.
- Lazrus, A. L., Kok, G. L., Gitlin, S. N., Lind, J. A., and McLaren, S. E.: Automated fluorimetric method for hydrogen peroxide in atmospheric precipitation, *Anal. Chem.*, 57, 917–922, 1985.
- Legrand, M., Preunkert, S., Galy-Lacaux, C., Lioussé, C., and Wagenbach, D.: Atmospheric year-round records of dicarboxylic acids and sulfate at three French sites located between 630 and 4360 m elevation, *J. Geophys. Res.*, 110, D13302, doi:10.1029/2004JD005515, 2005.
- Lelieveld, J. and Crutzen, P. J.: The role of clouds in tropospheric photochemistry, *J. Atmos. Chem.*, 12, 229–267, 1991.
- Leriche, M., Chaumerliac, N., and Monod, A.: Coupling quasi-spectral microphysics with multiphase chemistry: a case study of a polluted air mass at the top of the Puy de Dôme mountain (France), *Atmos. Environ.*, 35, 5411–5423, 2001.
- Leriche, M., Curier, R., Deguillaume, L., Caro, D., Sellegri, K., and Chaumerliac, N.: Numerical quantification of sources and phase partitioning of chemical species in cloud: application to wintertime anthropogenic air masses at the Puy de Dôme station, *J. Atmos. Chem.*, 57, 281–297, 2007.
- Lim, Y. B., Tan, Y., Perri, M. J., Seitzinger, S. P., and Turpin, B. J.: Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10521–10539, doi:10.5194/acp-10-10521-2010, 2010.
- Löfflund, M., Kasper-Giebl, A., Schuster, B., Giebl, H., Hitzberger, R., and Puxbaum, H.: Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic acid concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water, *Atmos. Environ.*, 36, 1553–1558, 2002.
- Lurmann, F. W., Lloyd, A. C., and Atkinson, R.: A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling, *J. Geophys. Res.*, 91, 1905–1936, 1986.
- Mack, J. and Bolton, J. R.: Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review, *J. Photochem. Photobiol.*, A, 128, 1–13, 1999.
- Madronich, S. and Calvert, J. G.: Permutation Reactions of Organic Peroxy Radicals in the Troposphere, *J. Geophys. Res.*, 95, 5697–5715, 1990.
- Marinoni, A., Laj, P., Sellegri, K., and Mailhot, G.: Cloud chemistry at the Puy de Dôme: variability and relationships with environmental factors, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 715–728, doi:10.5194/acp-4-715-2004, 2004.
- Marinoni, A., Parazols, M., Brigante, M., Deguillaume, L., Amato, P., Delort, A.-M., Laj, P., and Mailhot, G.: Hydrogen peroxide in natural cloud water: Sources and photoreactivity, *Atmos. Res.*, 101, 256–263, 2011.
- Matthias-Maser, S. and Jaenicke, R.: The size distribution of primary biological aerosol particles with radii  $>0.2\ \mu\text{m}$  in an urban/rural influenced region, *Atmos. Res.*, 39, 279–286, 1995.
- Matthias-Maser, S., Bogs, B., and Jaenicke, R.: The size distribution of primary biological aerosol particles in cloud water on the mountain Kleiner Feldberg/Taunus (FRG), *Atmos. Res.*, 54, 1–13, 2000.
- Monod, A. and Carlier, P.: Impact of clouds on the tropospheric ozone budget: Direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compounds, *Atmos. Environ.*, 33, 4431–4446, 1999.
- Ravishankara, A. R.: Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere, *Science*, 276, 1058–1065, doi:10.1126/science.276.5315.1058, 1997.
- Reasoner, D. J. and Geldreich, E. E.: A new medium for the enumeration and subculture of bacteria from potable water, *Appl. Environ. Microbiol.*, 49, 1–7, 1985.
- Sahin, N.: Oxalotrophic bacteria, *Res. Microbiol.*, 154, 399–407, 2003.
- Sattler, B., Puxbaum, H., and Psenner, R.: Bacterial growth in supercooled cloud droplets, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 239–242, 2001.
- Saxena, P. and Hildemann, L. M.: Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.*, 24, 57–109, 1996.
- Sellegri, K., Laj, P., Marinoni, A., Dupuy, R., Legrand, M., and Preunkert, S.: Contribution of gaseous and particulate species to droplet solute composition at the Puy de Dôme, France, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1509–1522, doi:10.5194/acp-3-1509-2003, 2003.
- Sempéré, R. and Kawamura, K.: Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere, *Atmos. Environ.*, 28, 449–459, 1994.
- Sun, Y. L., Zhang, Q., Anastasio, C., and Sun, J.: 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, doi:10.5194/acp-10-4809-2010, 2010.
- Tan, Y., Carlton, A. G., Seitzinger, S. P., and Turpin, B. J.: SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: Measurement and prediction of key products, *Atmos. Environ.*, 44, 5218–5226, 2010.
- Tilgner, A. and Herrmann, H.: Radical-driven carbonyl-to-acid conversion and acid degradation in tropospheric aqueous systems studied by CAPRAM, *Atmos. Environ.*, 44, 5415–5422, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.07.050, 2010.
- Väitilingom, M., Amato, P., Sancelme, M., Laj, P., Leriche, M., and Delort, A.-M.: Contribution of microbial activity to carbon chemistry in clouds, *Appl. Environ. Microbiol.*, 76, 23–29, doi:10.1128/aem.01127-09, 2010.
- Warneck, P.: In-cloud chemistry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere, *Atmos. Environ.*, 37, 2423–2427, 2003.
- Winiwarter, W., Fierlinger, H., Puxbaum, H., Facchini, M. C., Arends, B. G., Fuzzi, S., Schell, D., Kaminski, U., Pahl, S., Schneider, T., Berner, A., Solly, I., and Krusisz, C.: Henry's law and the behavior of weak acids and bases in fog and cloud, *J. Atmos. Chem.*, 19, 173–188, 1994.
- Wolke, R., Sehili, A. M., Simmel, M., Knoth, O., Tilgner, A., and Herrmann, H.: SPACCIM: A parcel model with detailed microphysics and complex multiphase chemistry, *Atmos. Environ.*, 39, 4375–4388, 2005.



Le milieu nuageux est un milieu complexe au sein duquel un grand nombre d'espèces chimiques peuvent être transformées. Dans ce cadre, la caractérisation chimique et la réactivité photochimique de la phase aqueuse des nuages ont été étudiées. La caractérisation chimique de la phase aqueuse des nuages a permis de montrer que les masses d'air échantillonnées au sommet du puy de Dôme sont majoritairement sous trois influences distinctes, à savoir océanique, continentale et anthropique. La distribution des paramètres physicochimiques et des composés inorganiques est dépendante du type de masses d'air échantillonnées. De plus, la quantification des acides carboxyliques et des aldéhydes a permis de mettre en avant la complexité de la matière organique avec la présence d'une multitude de composés encore non identifiés.

L'étude de la réactivité photochimique de la phase aqueuse des nuages a également été réalisée, montrant que la capacité photooxydante de la phase aqueuse des nuages ainsi que les vitesses de dégradation de différentes espèces chimiques sont plus importantes pour les masses d'air polluées. Pour la première fois, des vitesses de photoproduction des radicaux hydroxyles ont été évaluées dans la phase aqueuse des nuages, montrant que les ions nitrates et le peroxyde d'hydrogène sont des sources photochimiques majeures des radicaux hydroxyles (représentant jusqu'à 80 % de leur photoproduction totale).

Clouds represent complex media where many species can be transformed. In order to characterize the chemical composition of cloud water and to better understand the processes involved in the transformations of these species, the characterization and the photoreactivity of cloud water were studied. The characterization of cloud water showed that air masses sampled at the puy de Dôme station can be subject to different influences (marine, continental and anthropogenic). The distribution of the physicochemical parameters and of inorganic compounds was different for each kind of air masses. Moreover, the quantification of carboxylic acids and aldehydes showed the complexity of the organic matter contained in cloud water, with the presence of many unknown organic compounds.

The photoreactivity of cloud water was also studied, showing that the oxidizing capacity of cloud water and the degradation rate of organic compounds were higher in polluted air masses. For the first time, hydroxyl radical formation rates were determined in cloud water sampled at the puy de Dôme station, showing that nitrate ions and hydrogen peroxide are among the main sources of hydroxyl radicals (contributing up to 80 % of their total photoformation).