



HAL
open science

Observer les nuages au sommet du puy de Dôme

Laurent Deguillaume, Angelica Bianco

► **To cite this version:**

Laurent Deguillaume, Angelica Bianco. Observer les nuages au sommet du puy de Dôme. *La Météorologie*, 2022, 119, pp.62-72. 10.37053/lameteorologie-2022-0085 . hal-03812997

HAL Id: hal-03812997

<https://hal.science/hal-03812997v1>

Submitted on 17 Oct 2022

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

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

1 Observer les nuages au sommet du puy de Dôme

2 Laurent Deguillaume & Angelica Bianco

3 Université Clermont Auvergne, CNRS, OPGC, Clermont Ferrand, France

4 Résumé

5 Les nuages représentent un milieu de dissolution de nombreux composés chimiques à la fois sous la
6 forme de gaz et de particules. Ces composés peuvent subir dans cet environnement multiphasique
7 de nombreuses transformations complexes induites par le rayonnement solaire, les processus
8 microphysiques ou encore par l'activité des microorganismes vivants dans les nuages. Cet article
9 présente de façon résumée les activités d'observation et de recherche sur les nuages menées sur le
10 site atelier du puy de Dôme au cours des 20 dernières années. Il se focalise plus particulièrement sur
11 les développements méthodologiques tant en termes de prélèvements que de caractérisation du
12 milieu et des processus de transformation. Ce travail est la résultante de la création d'un consortium
13 unique regroupant des physiciens, des biologistes, des chimistes œuvrant à une question commune
14 autour du rôle des nuages sur les processus atmosphériques.

15 Mots-clés

16 Nuage, puy de Dôme, composition chimique et microbiologique, transformations photochimiques et
17 biologiques, composés organiques.

18 Abstract

19 Many chemical compounds coming from both the gaseous and particulate phases dissolve into cloud
20 droplets. These compounds can undergo in this multiphase environment many complex
21 transformations induced by light, microphysical processes or even by the activity of microorganisms
22 living in clouds. This article summarizes the observation and research activities on clouds sampled at
23 the puy de Dôme site over the past 20 years. A particular focus is made to highlight methodological
24 developments both in terms of sampling and characterization of the cloud medium and
25 transformation processes occurring within it. This has been achieved by the creation of a unique
26 consortium grouping together physicists, biologists, chemists working on a common question on the
27 role of clouds on atmospheric processes.

28 1. Les nuages, réacteurs photochimiques et biologiques

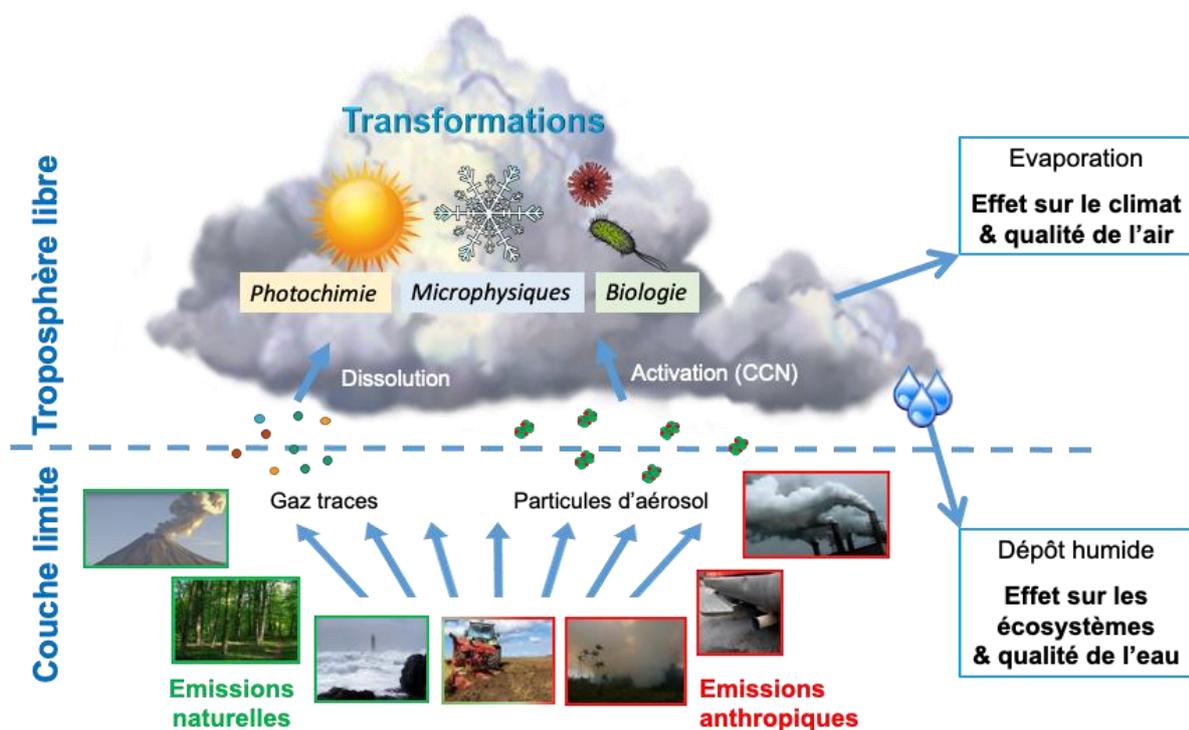
29 Un nuage est constitué de gouttelettes d'eau ou de cristaux de glace en suspension dans
30 l'atmosphère. La formation des nuages et leur durée de vie sont gouvernées par les processus
31 microphysiques qui distribuent l'eau entre les différentes phases du nuage : solide, liquide et vapeur.
32 Le milieu nuageux est un environnement très dynamique, siège par exemple, de phénomènes de
33 condensation/évaporation et de processus de collision/coalescence des gouttes conduisant à la
34 formation de la pluie. Les nuages couvrent une grande fraction de la surface terrestre et ont une
35 influence majeure sur la chimie de l'atmosphère en raison de la surface de contact importante
36 offerte par les gouttes de nuage et de pluie.

37 Les composés chimiques sont émis dans la couche limite atmosphérique par des sources naturelles
38 et anthropiques, sous forme de gaz trace et de particules d'aérosol. Ces composés sont transportés
39 dans l'atmosphère où ils peuvent atteindre les altitudes de formation des nuages (troposphère libre)
40 (Figure 1). Les composés en phase gaz peuvent se dissoudre dans les gouttelettes des nuages tandis
41 que les particules d'aérosol servent de support à la formation des gouttelettes (noyaux de
42 condensation). Ainsi, les nuages redistribuent les gaz et les particules de la couche limite vers la
43 troposphère libre où ils peuvent être transportés à grande échelle. Le transport par le nuage des
44 espèces chimiques dépend de leur solubilité et de leur temps de vie dans ce milieu. Les nuages
45 peuvent aussi être à l'origine de précipitations, puits efficace pour les composés en traces dans
46 l'atmosphère. Une faible fraction des nuages donne lieu à des précipitations induisant des effets sur
47 les écosystèmes et la qualité de l'eau en surface. La majorité des nuages évapore dans l'atmosphère
48 et relâche des gaz et des particules transformés physico-chimiquement. Les processus nuageux ont
49 de ce fait des effets importants sur la qualité de l'air et sur le climat (Figure 1).

50 En effet, les nuages constituent un milieu réactionnel très efficace, favorisant des transformations
51 chimiques qui n'auraient pas lieu en phase gazeuse ou avec une vitesse de réaction beaucoup plus
52 faible. On peut souligner plusieurs aspects originaux de la réactivité dans le nuage (Figure 1) : (1) les
53 processus photochimiques dans le nuage et particulièrement dans les gouttelettes sont fortement
54 amplifiés par rapport à une situation en ciel clair; (2) les réactions chimiques homogènes en phase
55 aqueuse sont la plupart du temps plus rapides que celles équivalentes en phase gazeuse et certaines
56 réactions comme celles impliquant les espèces ioniques n'ont pas lieu en phase gazeuse; (3) enfin, la
57 présence de microorganismes dans la phase aqueuse du nuage implique la biotransformation de ces
58 composés chimiques.

59 Les microorganismes représentent une composante importante et probablement sous-estimée de
60 l'atmosphère. Avant de se retrouver dans ce milieu, ils sont d'abord mis en suspension dans
61 l'atmosphère (« aérosolisation ») depuis leurs milieux d'origine : les sols, les surfaces des eaux et les
62 végétaux. Plusieurs facteurs contrôlent ce phénomène : température, humidité, irradiation solaire,
63 vitesse du vent, nature du milieu source, caractéristiques physiologiques et aérodynamisme des
64 cellules microbiennes. Les microorganismes vont alors séjourner dans l'atmosphère pendant de
65 longues périodes et parcourir de très longues distances avant d'être redéposés à la surface par dépôt
66 sec ou humide. Au cours de leur transport atmosphérique, ils sont incorporés dans le milieu nuageux
67 car ils servent de noyaux de condensation ; ils peuvent également être lessivés par le nuage.

68 Les microorganismes le plus souvent détectés dans l'atmosphère sont les bactéries, les champignons
69 et les levures. Les concentrations moyennes dans l'eau de nuage sont de 10^5 cellules mL^{-1} pour les
70 bactéries, de 10^4 cellules mL^{-1} pour les champignons et beaucoup plus faibles pour les levures, avec
71 des variations saisonnières liées au développement de la végétation. Des études montrent que,
72 même si les conditions atmosphériques sont difficiles, la viabilité des microorganismes est peu
73 impactée par la température et la radiation solaire.



74

75 *Figure 1. Représentation simplifiée de l'effet des nuages sur les processus physico-chimiques atmosphériques.*

76 C'est dans ce cadre scientifique que depuis maintenant 20 ans les équipes de recherche sur le site
 77 clermontois œuvrent avec l'objectif de : (1) caractériser la composition chimique et biologique des
 78 nuages ; (2) quantifier l'efficacité des processus de transformation des composés chimiques. Ces
 79 études permettront in fine d'évaluer le rôle des nuages sur la chimie atmosphérique. Les études se
 80 sont plus particulièrement focalisées sur la matière organique qui est émise en grande quantité dans
 81 l'atmosphère par des sources à la fois naturelles et anthropiques. Cette matière organique est très
 82 complexe en raison de la diversité des composés émis et produits dans l'atmosphère. Ces composés
 83 sont reconnus et étudiés pour leurs effets sur la santé et sur le climat.

84 Cet article présente un bilan condensé des développements méthodologiques permettant de
 85 répondre à ces objectifs scientifiques ainsi que les principaux résultats des travaux de recherche sur
 86 les nuages.

87 (Encadré) Le site atelier du puy de Dôme

88 Le site instrumenté Cézeaux (410 m) - Opme (660 m) - Puy de Dôme (1465 m) (SI CO-PDD) est un
 89 élément essentiel du dispositif national d'observation de l'atmosphère (Baray et al., 2020). Les
 90 activités d'observation et de recherche du SI sont présentées dans un article récent paru dans cette
 91 revue (Baray et Deguillaume, 2022). La station du puy de Dôme est reconnue comme une station du
 92 réseau GAW (Global Atmosphere Watch) et fait partie du réseau européen ACTRIS (Aerosol, Cloud
 93 and Trace gases Research InfrastructureS) qui intègre des stations sol de mesure des aérosols, nuages
 94 et espèces gazeuses à court temps de vie.

95 La station de recherche du puy de Dôme est très régulièrement en condition nuageuse. Une étude
 96 récente indique une variation saisonnière marquée sur la période 2013-2018 : 60% d'occurrence de
 97 nuages en hiver, 41% au printemps, 37% l'automne et 24% l'été (Baray et al., 2019). Par ailleurs, le

98 sommet du puy de Dôme se trouve régulièrement en troposphère libre (particulièrement en
99 conditions nuageuses) permettant de ce fait l'analyse de masses d'air contrastées présentant des
100 historiques très différents de transport longue-distance et peu influencées par les émissions locales.
101 L'agglomération de Clermont-Ferrand se situe à une dizaine de kilomètres à l'est du puy de Dôme et
102 les vents provenant de cette direction sont rares et ne sont souvent pas assez humides pour former
103 des nuages par orographie.

104 Les activités d'observation et de recherche sur les nuages, présentées dans cet article, ont été
105 effectuées dans le cadre du site instrumenté CO-PDD. Le suivi de la composition chimique et
106 biologique des nuages associé à des observations des propriétés microphysiques détaillées du nuage
107 est assuré depuis le début des années 2000. Ces observations se sont déroulées dans le cadre du
108 service national d'observation BEAM (Bio-Physico-chimie de l'Eau Atmosphérique et Modification
109 Anthropique) de 2002 à 2010 puis dans le cadre du SI CO-PDD. L'eau des nuages est prélevée au
110 sommet du puy de Dôme de façon événementielle à l'aide de collecteurs à nuage. L'eau du nuage est
111 analysée chimiquement et microbiologiquement avec un pas de temps inférieur au temps de vie du
112 nuage, afin de caractériser l'évolution temporelle chimique subie lors du vieillissement du nuage. Ces
113 activités d'observation à long terme ont permis la mise en place d'une base de données PUYCLOUD
114 fournissant à la communauté scientifique les propriétés physiques, chimiques et microbiologiques
115 d'environ 320 échantillons nuageux (à la date d'avril 2022). Ces données sont disponibles sur le
116 centre de données de l'observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand (OPGC)
117 (<https://www.opgc.fr/data-center>).

118 Ces activités de suivi de la composition chimique et biologique des nuages sont soutenues par les
119 structures locales d'observation et de recherche (OPGC et laboratoire LaMP : Laboratoire de
120 Météorologie Physique). Ces observations font partie du site instrumenté CO-PDD et donc
121 bénéficient du soutien du CNRS/INSU. Le service PUYCLOUD et plus généralement la recherche sur
122 les nuages sur le site du puy de Dôme bénéficie de la structuration locale regroupant physico-
123 chimistes de l'atmosphère, microbiologistes et photochimistes. Dans ce cadre, l'Institut de Chimie de
124 Clermont-Ferrand (ICCF) est fortement impliqué dans les études de recherche sur les nuages ; la
125 Fédération des Recherches en Environnement (FRE) a permis également de mettre un cadre à cette
126 structuration entre unités de recherche au sein de l'Université Clermont-Auvergne (UCA). Différents
127 projets de recherche financés par le CNRS (LEFE-CHAT) et l'Agence Nationale de la Recherche (ANR)
128 ont permis de développer les thématiques de recherche sur l'analyse de la composition et des
129 processus bio-physico-chimiques des nuages.

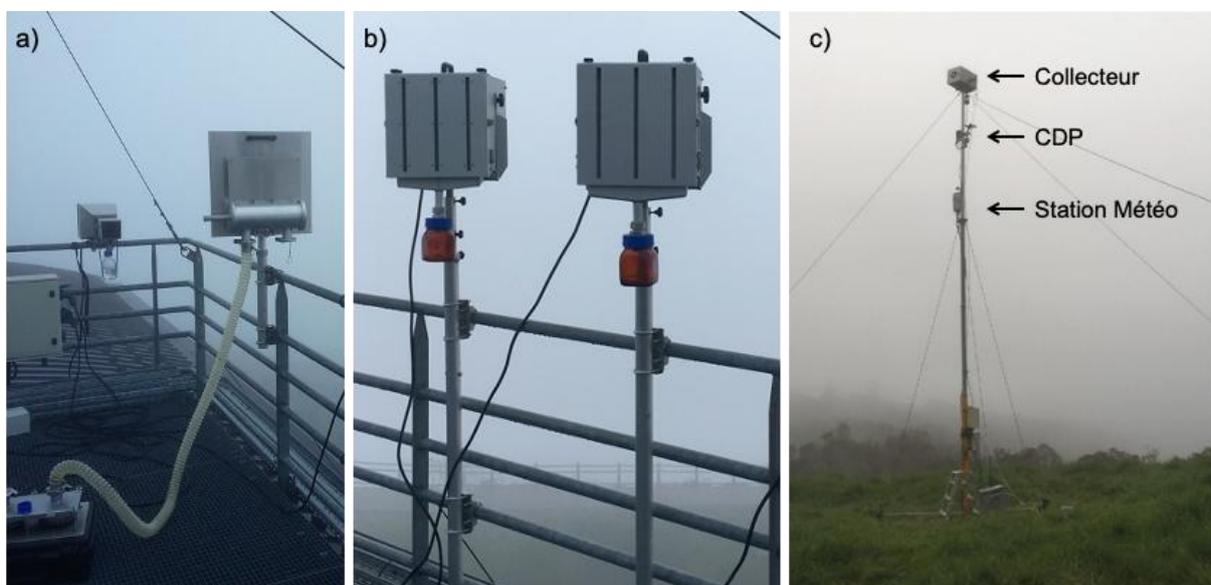
130 2. Développements méthodologiques

131 L'objectif de cette section est de présenter les méthodes de prélèvement et d'analyses mises en jeu
132 afin de caractériser les propriétés bio-physico-chimiques des nuages. Dans le détail, les nuages sont
133 collectés à l'aide des collecteurs présentés en Section 2.1 pour un total de 10-15 prélèvements par
134 an. La collecte de nuage requiert la présence de deux opérateurs pour installer le matériel (stérile)
135 sur place, et surveiller le bon déroulement de l'échantillonnage. Grâce au laboratoire présent à la
136 station du puy de Dôme (Section 2.2), l'échantillon est filtré et divisé en plusieurs fractions sur place :
137 certaines analyses sont effectuées immédiatement après la collecte (pH, potentiel d'oxydoréduction,
138 culture de microorganismes) ; certains composés très réactifs sont fixés par des réactions chimiques
139 (peroxyde d'hydrogène, cellules microbiennes, adénosine triphosphate (ATP)). Toutes les fractions
140 sont congelées immédiatement après ce traitement et analysées dans les plus brefs délais (Section

141 2.3). Le volume requis pour les analyses de caractérisation du nuage est d'environ 50 mL (analyses
142 dites de « routine »), auquel s'ajoute le volume nécessaire pour les analyses complémentaires et
143 fonction de questions scientifiques spécifiques (Section 2.4).

144 2.1. Les collecteurs d'eau de nuage

145 Historiquement, le prélèvement des nuages s'effectue depuis le début des années 2000 à l'aide de
146 collecteurs à nuage de type CWS (Cloud Water Sampler) développés par l'Université de Vienne
147 (Kruisz et al., 1993) (Figure 2a). Les gouttelettes de nuage sont rabattues à l'intérieur d'un tube
148 cylindrique à l'aide d'un système d'aspiration. Ces dernières viennent impacter une plaque
149 métallique à l'intérieur du cylindre et l'eau récoltée tombe ensuite dans un vase de collecte sous la
150 plaque. Ces collecteurs à gouttelettes utilisés pour le prélèvement d'eau nuageuse ont des débits de
151 prélèvement entre 20 et 40 mL/h en fonction de la teneur en eau liquide du nuage.



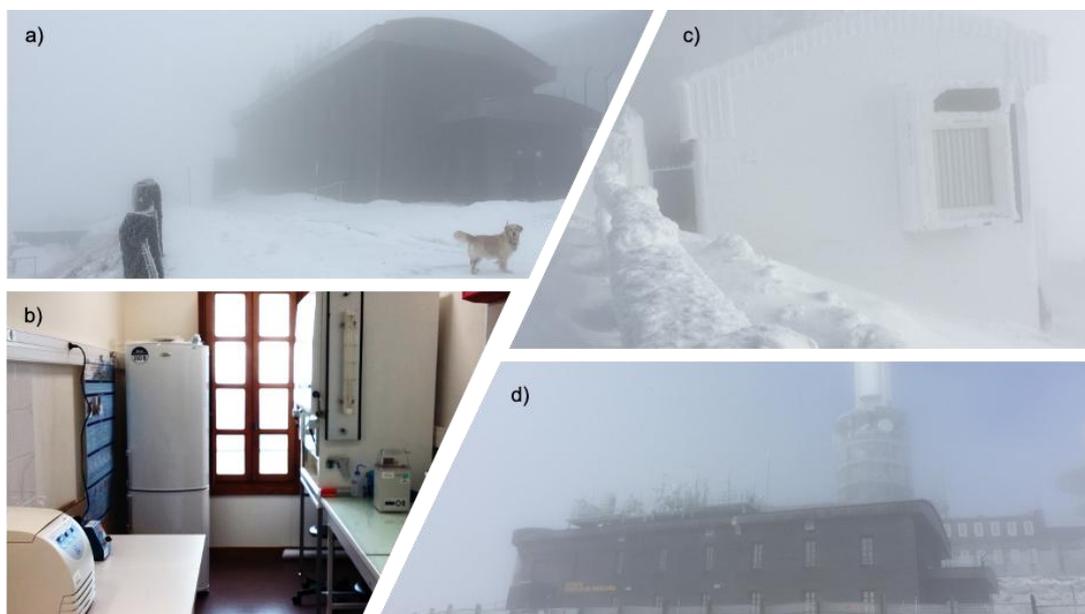
152

153 *Figure 2. a) Collecteur à nuage de type CWS installé sur le toit de l'observatoire du puy de Dôme ; b) Collecteur à*
154 *nuage haut volume « nouvelle génération » ; c) Prélèvement de nuage sur l'île de la Réunion : le collecteur est*
155 *placé sur un mât (10 m) ; une station météorologique et une sonde microphysique « Cloud Droplet Probe »*
156 *(CDP) fournissent les données météorologiques et les propriétés microphysiques du nuage, respectivement.*

157 En raison des analyses chimiques et microbiologiques de plus en plus nombreuses sur les
158 échantillons dans le cadre des projets scientifiques, un nouveau collecteur à haut rendement a été
159 développé par les services de développement technique du LaMP et de l'OPGC (Figure 2b) à partir de
160 2016. Le principe de collecte est identique puisqu'il utilise l'impaction inertielle des gouttelettes.
161 Dorénavant, trois plaques sont placées verticalement et les volumes d'air aspiré sont plus
162 importants. Cet instrument a une capacité de prélèvement entre 150 et 200 mL/h, est compact,
163 léger, facilement transportable, stérilisable, chimiquement inerte et peut fonctionner sur batterie. Il
164 peut être facilement déployé lors de campagnes de mesures sur différents sites. Ce fut le cas lors de
165 la campagne BIOMAIDO sur l'île de la Réunion en 2019 où le collecteur a été placé sur un mât de
166 10m au-dessus de la canopée pour prélever les nuages se formant sur les pentes de l'île (Figure 2c)
167 (Leriche, 2019).

168 2.2. Le laboratoire de chimie/microbiologie du puy de Dôme

169 Le chalet situé au sommet du puy de Dôme a été totalement réhabilité en 2011 (**Figure 3a**) et est
170 équipé, non seulement pour assurer des mesures atmosphériques en continu, mais aussi d'un
171 laboratoire de chimie/microbiologie (**Figure 3b**). La présence au sein du chalet d'une capacité
172 d'hébergement permet de réaliser des campagnes de plusieurs jours, voire semaines, aussi bien pour
173 les chercheurs du site clermontois que pour des chercheurs extérieurs.



174
175 *Figure 3. a) Observatoire du puy de Dôme en condition nuageuse ; b) laboratoire de chimie/microbiologie ; c)*
176 *face ouest du chalet de l'observatoire en condition hivernale ; d) plateforme de l'observatoire et ses instruments*
177 *en condition nuageuse.*

178 **2.3. Les analyses physiques, chimiques et biologiques de routine**

179 Les paramètres météorologiques sont mesurés avec une résolution de 5 min à la station à l'aide de
180 différents capteurs : vitesse et direction du vent, température, pression et humidité relative. Un
181 spectrophotomètre laser à diffusion (Gerber PVM-100) permet la mesure du contenu en eau liquide
182 du nuage et du diamètre effectif (D_{eff}) des gouttelettes avec une résolution temporelle de 5 min.

183 Des analyses chimiques et biologiques de routine sont effectuées à l'aide d'instruments disponibles
184 dans les laboratoires clermontois (**Figure 4**). La mesure de pH est le premier indicateur de l'origine de
185 la masse d'air et de son vieillissement. Les concentrations de composés ioniques (organiques et
186 inorganiques) sont de très bons marqueurs des sources d'émissions naturelles et anthropiques, tout
187 comme la mesure de la concentration en Carbone Organique Total (COT). Par exemple, la
188 concentration en sel de mer (Na^+ et Cl^-) permet d'évaluer l'origine marine des masses d'air alors que
189 la teneur en nitrate (NO_3^-) est une signature de l'activité anthropique. La mesure des teneurs en
190 espèces chimiques oxydantes, comme le fer ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), permet d'évaluer le
191 pouvoir de transformation (oxydation) des nuages.

192 En parallèle aux analyses chimiques, les analyses biologiques sur les échantillons naturels d'eau
193 nuageuse offrent la possibilité de décrire la diversité de la communauté microbienne et sa viabilité.
194 Les microorganismes sont tout d'abord comptés dans la phase liquide du nuage. La concentration en
195 ATP est également renseignée car ce composé témoigne de l'état énergétique global et métabolique
196 des microorganismes. Enfin, de l'eau de nuage échantillonnée est mise en culture sur des boîtes de

197 pétri et les microorganismes identifiés. Les souches bactériennes et fongiques cultivables sont
198 identifiées par analyse de l'ADN et avec des séquences provenant des banques de données. Les
199 microorganismes cultivés sont lyophilisés et congelés pour compléter la « souchothèque » gérée par
200 l'ICCF. On évalue ensuite en laboratoire le rôle de ces microorganismes sur les processus physico-
201 chimiques nuageux.



202
203 *Figure 4. a) Photographie d'une boîte de pétri après incubation de l'eau de nuage. Les colonies qui développent*
204 *des filaments sont des champignons, alors que les colonies sans filaments sont des bactéries ou des levures. Les*
205 *couleurs des colonies révèlent la présence d'une pigmentation développée pour se prémunir du rayonnement*
206 *solaire et des basses températures; b) Chromatographie ionique pour la quantification de la concentration en*
207 *ions (ICCF) ; c) Chromatographie liquide servant à caractériser la concentration des composés organiques*
208 *comme les acides aminés (ICCF).*

209 Les différentes mesures effectuées de routine alimentent la base de données PUYCLOUD. En
210 parallèle aux mesures de routine, notre objectif est également d'améliorer la caractérisation de la
211 phase aqueuse grâce à l'utilisation de nouvelles méthodes analytiques.

212 **2.4. Mise au point de méthodes analytiques pour la mesure de composés en trace**

213 Des mesures complémentaires sont effectuées par période pour répondre à des questions
214 scientifiques souvent reliées à des projets de recherche. Ces mesures nécessitent le développement
215 de méthodes analytiques en laboratoire et sont souvent effectuées sur des échantillons collectées
216 sur des périodes temporelles plus courtes.

217 La composition de la matière organique étant extrêmement complexe, nous avons, ces dernières
218 années, développé des analyses ciblées sur des composés organiques traceurs à la fois des sources et
219 des processus de transformation dans le nuage. En raison des faibles concentrations et de la
220 multitude de composés présents, l'identification de ces molécules organiques dans le nuage est
221 particulièrement difficile et requiert des moyens et méthodes analytiques de pointe. Parmi les
222 espèces chimiques d'intérêt, les acides aminés et les sucres présents en phase aérosol ont été
223 caractérisés car ce sont des traceurs des sources biogéniques et également des marqueurs de
224 l'activité métabolique des microorganismes. Des molécules d'origine anthropique comme des
225 composés phénoliques et des phtalates ont également été quantifiées dans la phase liquide du
226 nuage. La teneur des composés oxygénés (carbonylés, acides carboxyliques) est également
227 quantifiée car ce sont des traceurs de la réactivité du nuage. Un nuage qui a subi un vieillissement
228 atmosphérique est caractérisé par la présence de molécules plus oxydées (donc plus oxygénées)
229 qu'un nuage fraîchement formé. Ces composés oxygénés sont aussi impliqués dans la formation de

230 composés de haute masse moléculaire, participant potentiellement à la production d'aérosol
231 secondaire en phase aqueuse.

232 Les analyses ciblées sont des méthodes puissantes de détection de composés en faible concentration
233 mais elles ne permettent pas d'avoir accès à la complexité globale du milieu nuageux. La seule
234 approche qui permet une caractérisation de l'ensemble des molécules organiques présentes dans le
235 milieu nuageux est l'analyse non ciblée. Récemment, la spectrométrie de masse haute résolution a
236 permis un progrès remarquable pour l'identification moléculaire. L'outil utilisé, la FT-ICR MS¹, associe
237 haute résolution, sensibilité, fiabilité, et relative facilité d'emploi. Il donne accès à des informations
238 clés sur la composition moléculaire. Cela permettra de mettre en relation les sources d'émission avec
239 la composition chimique des nuages.

240 Les mesures biologiques ont également grandement évolué afin de caractériser la biodiversité et
241 l'activité biologique. Seule une faible fraction des microorganismes échantillonnés peut être cultivée,
242 ce qui ne permet pas d'obtenir une vue exhaustive de la flore microbienne du nuage. Des techniques
243 de biologie moléculaire ont été récemment utilisées afin de rechercher la présence et l'expression de
244 certains gènes microbiens dans les nuages, directement après échantillonnage. Des approches
245 métagénomiques ont permis, *via* le séquençage direct de l'ADN présent dans l'échantillon nuage, une
246 description génomique globale afin de caractériser également les cellules non cultivables et/ou non
247 viables. En parallèle, le séquençage de l'ARN a permis d'identifier les espèces actives parmi la
248 microflore du nuage.

249 Ces technologies dites des « omiques » mettent en œuvre une ingénierie d'analyse systématique du
250 contenu du vivant à l'échelle moléculaire ; ces analyses génèrent de grandes quantités de données
251 qui doivent être disséquées par des outils informatiques performants. Ces méthodes sont
252 actuellement utilisées afin d'évaluer les flux de transformations biologiques de composés chimiques
253 et d'étudier leur modulation en fonction des conditions environnementales (température, présence
254 d'oxydant, conditions jour/nuit, *etc.*). En parallèle à ces développements, les microorganismes isolés
255 du nuage ont été ciblés afin d'évaluer leur capacité à produire des molécules d'intérêt pour les
256 processus physico-chimiques atmosphériques.

257 **2.5. Caractérisation de l'historique des masses d'air**

258 L'analyse du contexte dynamique des masses d'air échantillonnées lors des événements nuageux est
259 fondamentale afin de mieux appréhender la variabilité environnementale de la composition
260 chimique et biologique des nuages. Les mesures météorologiques sur le site du puy de Dôme sont
261 utilisées pour interpréter les mesures mais ce sont des données *in situ* ne permettant pas de
262 caractériser l'histoire des masses d'air avant leur collecte. Pour cela, des calculs de rétro-trajectoires
263 systématiques basées sur les dernières ré-analyses ERA-5 du CEPMMT (Centre Européen de Prévision
264 Météorologique à Moyen Terme) sont effectués à l'aide du modèle CAT (Computing Atmospheric
265 Trajectory Tool) (Baray et al., 2020). Le modèle permet d'évaluer au cours du transport
266 atmosphérique le temps de passage des masses d'air en troposphère libre et en couche limite en lien
267 avec leur temps de résidence au-dessus des continents vs des surfaces marines. Ces données nous
268 permettent de contraindre les analyses statistiques effectuées sur les données bio-physico-
269 chimiques.

¹ Spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier.

270 3. Caractérisation bio-physico-chimique du nuage

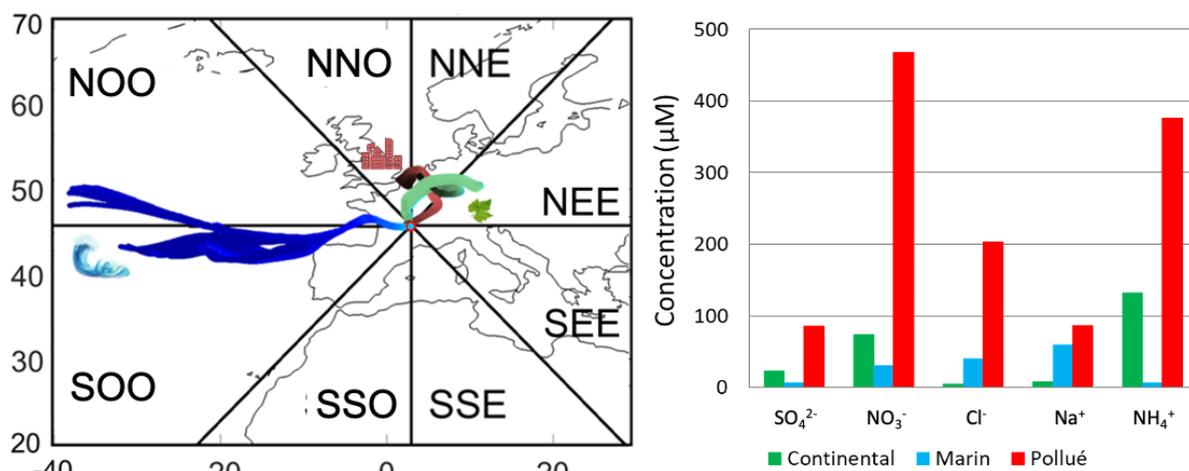
271 Les mesures effectuées sur la phase liquide des nuages ont permis :

- 272 • d'analyser la variabilité environnementale des nuages en lien avec le transport des masses d'air
273 collectées au puy de Dôme (section 3.1) ;
- 274 • de caractériser le pouvoir de transformation de ce milieu (section 3.2) ;
- 275 • de caractériser la matière organique dissoute (sources, ...) (section 3.3) ;
- 276 • de mettre en évidence le rôle des microorganismes sur les propriétés physico-chimiques des
277 nuages (section 3.4).

278 3.1. Études long-terme des propriétés chimiques et microbiologiques du nuage

279 Les données physico-chimiques du puy de Dôme ont été analysées par des outils statistiques afin de
280 définir des catégories de masse d'air nuageuse (Deguillaume et al., 2014 ; Renard et al., 2020).
281 Différentes variables (*i.e.*, concentrations des ions inorganiques comme Na^+ , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-}) ont
282 été sélectionnées car elles sont représentatives des sources d'émission. Ce travail a conduit à
283 distinguer 4 catégories de nuages collectés au puy de Dôme.

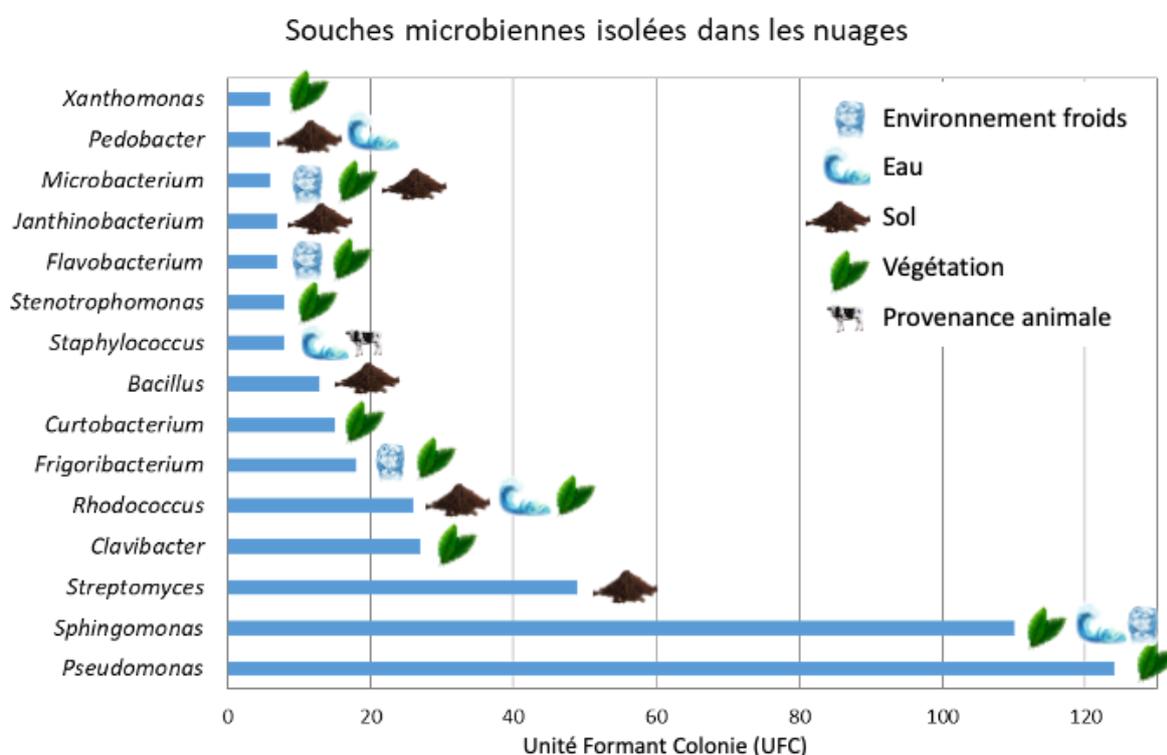
284 La première catégorie présente de fortes concentrations en ions Na^+ et Cl^- et est définie comme
285 « fortement marine ». Le second groupe est caractéristique de masses d'air « marines » avec une
286 concentration en ions moins forte que le fortement marin. Les événements nuageux restants
287 présentent des concentrations en ions NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} caractéristiques de masses d'air dites
288 continentales avec des degrés d'anthropisation plus ou moins forts. On sélectionne alors deux
289 groupes : événements « continentaux » et événements « pollués » qui présentent de plus fortes
290 concentrations en ions, notamment l'ion nitrate NO_3^- principalement d'origine anthropique. La **Figure**
291 **5** met en avant la correspondance entre la composition chimique des nuages et les rétro-trajectoires
292 des masses d'air arrivant au puy de Dôme lors de la collecte des nuages. La masse d'air
293 correspondant au nuage classé « pollué » a passé du temps au-dessus des zones
294 industrialisées/urbaines alors que le nuage classé « marin » est caractéristique d'une masse d'air
295 transportée en majorité au-dessus de l'océan.



296
297 *Figure 5. Illustration de la classification des nuages échantillonnés au puy de Dôme pour 3 événements de*
298 *nuage classés « Marin » (bleu), « Continental » (vert) et « Pollué » (rouge). A gauche sont présentés les rétro-*
299 *trajectoires simulées avec le modèle CAT et à droite les concentrations en ions inorganiques (micromoles par*
300 *litre - µM) pour ces 3 nuages.*

301 De ces études découlent des critères (concentrations en composés inorganiques, pH, etc.)
 302 permettant de classer les nuages échantillonnés au puy de Dôme. A partir des résultats de cette
 303 classification, on définit des « scénarios chimiques standards » qui serviront pour les modélisations
 304 en chimie atmosphérique.

305 Les études long terme menées au puy de Dôme montrent des concentrations en microorganismes en
 306 moyenne de l'ordre de 10^4 - 10^5 cellules mL^{-1} pour les bactéries et de 10^3 - 10^4 cellules mL^{-1} pour les
 307 champignons et levures. Les valeurs observées en ATP par cellule indiquent que la majorité des
 308 cellules bactériennes et fongiques sont dans un état viable dans le nuage. Le suivi du nombre de
 309 microorganismes dans l'eau du nuage ne permet pas de mettre en évidence des différences
 310 significatives de la concentration et du type des cellules en fonction de la saison. On retrouve dans
 311 les prélèvements nuageux des souches provenant de la végétation (bactérie du genre *Pseudomonas*),
 312 des eaux de surface (bactérie du genre *Micrococcus*), du sol (bactérie du genre *Streptomyces* et
 313 *Bacillus*) ou encore des milieux froids (*Sphingomonas*) (Figure 6).



314
 315 *Figure 6. Illustration de la diversité des souches microbiennes isolées au puy de Dôme d'après l'étude de*
 316 *Vaitilingom et al. (2012) sur 34 nuages. L'occurrence de souches microbiennes cultivées à partir de l'eau de*
 317 *nuage est exprimée en UFC permettant de compter les souches viables dans les échantillons. Les souches sont*
 318 *identifiées après amplification de l'ADN ribosomal 16s des microorganismes. Sont indiquées sur la figure les*
 319 *milieux de provenance possibles des microorganismes.*

320 3.2. Évaluation du pouvoir oxydant des nuages

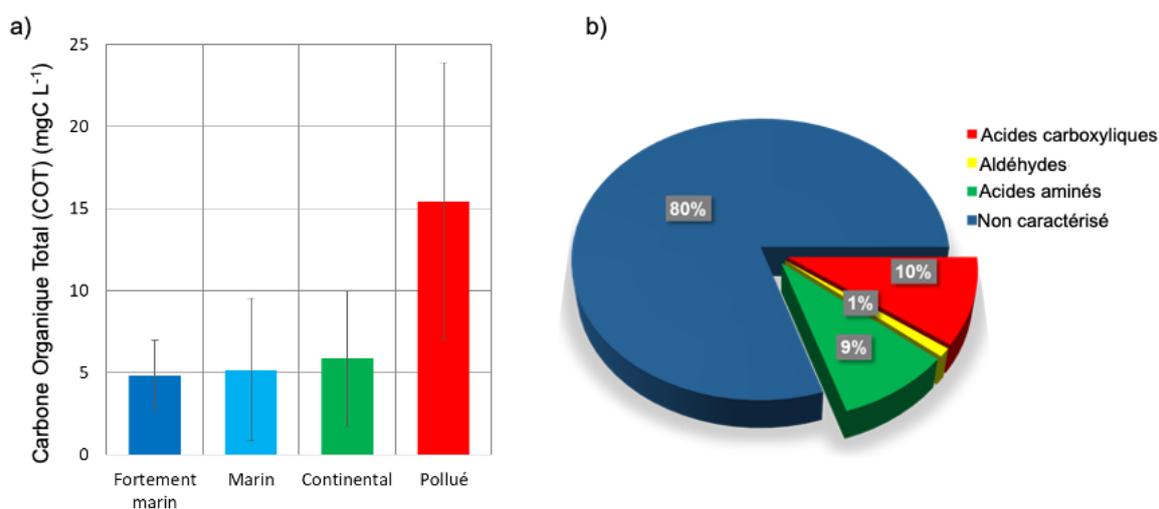
321 Le radical hydroxyle HO^\bullet est l'oxydant reconnu comme majoritaire dans l'atmosphère. Dans la phase
 322 liquide des nuages, il induit une oxydation des composés chimiques. Il a un temps de vie très court ce
 323 qui rend difficile l'évaluation de sa concentration. Toutefois, la vitesse de formation du radical HO^\bullet
 324 par voie photochimique a été évaluée directement dans la phase aqueuse des nuages collectés au
 325 puy de Dôme grâce à une sonde chimique, l'acide téréphtalique. Les vitesses mesurées sont plus
 326 élevées pour des masses d'air continentales que pour celles d'origine marine. En effet, la formation

327 de radicaux HO^{*} en phase aqueuse est induite par la présence de précurseurs inorganiques comme
328 les nitrates (NO₃⁻), les nitrites (NO₂⁻) et le fer, liés à des sources continentales, ou encore le peroxyde
329 d'hydrogène (H₂O₂). En laboratoire, nous avons montré que la photolyse du peroxyde d'hydrogène
330 est la source la plus importante du radical HO^{*} pour les échantillons prélevés (entre 70 et 99%) ; ces
331 résultats ont été validés par un modèle de chimie du nuage (Bianco et al., 2015).

332 3.3. Caractérisation de la matière organique de l'eau nuageuse

333 Les composés organiques présents en phase aqueuse atmosphérique sont la résultante de différents
334 processus comme leur solubilisation depuis la phase gazeuse en phase aqueuse, leur dissolution
335 depuis la phase particulaire qui sert de noyau de condensation et enfin leur production par réactivité
336 chimique ou activité biologique en phase aqueuse. Ces composés peuvent être issus de sources
337 primaires ou produits dans l'atmosphère par voie secondaire ; ils sont émis de façon naturelle ou
338 anthropique. De ce fait, la composition chimique des nuages est extrêmement complexe et difficile à
339 caractériser.

340 Le Carbone Organique Total (COT) mesuré au puy de Dôme indique des valeurs comprises entre 0,3
341 et 26,7 mgC L⁻¹ (sur la période 2001-2021, pour 192 échantillons). Ces valeurs, relativement faibles,
342 sont représentatives d'un site de mesure éloigné des sources. Toutefois, on note une variabilité
343 significative des teneurs en fonction de l'origine des masses d'air avec plus de matière organique
344 pour les nuages classés pollués ou continentaux (**Figure 7a**).



345
346 *Figure 7. a) Concentration moyenne en COT (en mgC L⁻¹) pour les 4 catégories de nuages prélevés au puy de*
347 *Dôme sur la période 2001-2021 ; b) Proportion relative des composés identifiés (acides carboxyliques, acides*
348 *aminés, aldéhydes) par rapport au COT sur 13 échantillons de nuage, d'après Bianco et al. (2016).*

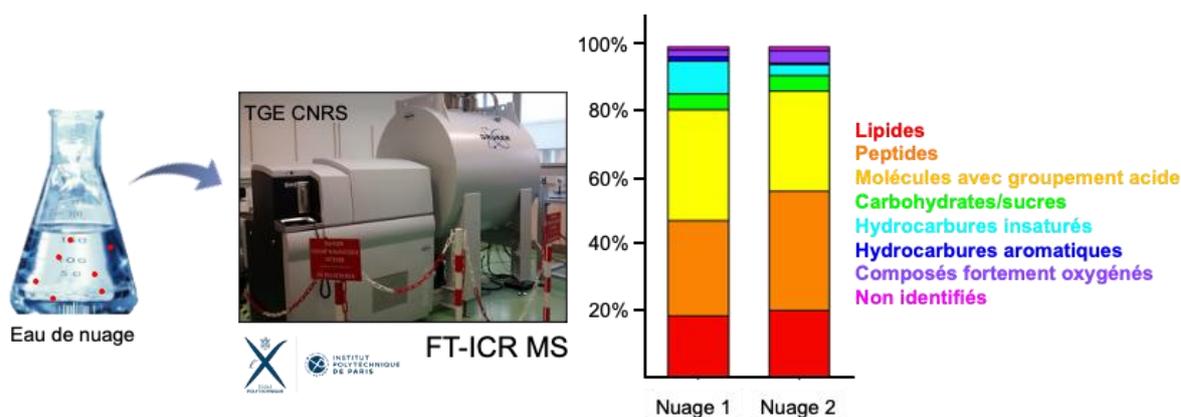
349 Historiquement, les composés organiques oxygénés (carbonylés, acides carboxyliques) ont été ciblés
350 car ils sont très solubles en phase aqueuse et sont efficacement produits par réactivité chimique. Nos
351 études indiquent que ces espèces sont présentes en concentrations significatives dans les
352 échantillons (Deguillaume et al., 2014) (**Figure 7b**). Les acides formique et acétique sont majoritaires
353 parmi les acides mesurés et le formaldéhyde est le composé carbonylé dominant. Cela s'explique car
354 ces composés se dissolvent très efficacement par transfert de masse depuis la phase gaz et sont
355 produits par les réactions qui ont lieu dans la phase aqueuse. Les concentrations de ces deux classes

356 de composés sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur d'autres sites en Europe
357 comme le mont Rax en Autriche ou le mont Schmücke en Allemagne.

358 Les composés organiques issus de la phase particulaire ont également été analysés. Les acides
359 aminés ont été ciblés ; ces composés sont présents dans l'aérosol atmosphérique et peuvent se
360 dissoudre dans les gouttelettes de nuage ou être produits dans la gouttelette par des
361 microorganismes. Leur détection est complexe car ils sont ubiquitaires, en faible concentration et
362 absorbent très peu le rayonnement UV et visible. Les acides aminés représentent en masse entre 1 et
363 10% du COT de l'eau nuageuse analysée (Bianco et al., 2016 ; Renard et al., 2022) (**Figure 7b**). Les
364 plus concentrés présentent les durées de vie atmosphériques les plus longues, et les plus rares
365 semblent transformés efficacement dans l'atmosphère, expliquant potentiellement leur faible
366 concentration dans les nuages. Nos études ont également montré que les acides aminés pourraient
367 représenter un puits important du radical HO[•] en phase aqueuse et que les sources marines en
368 acides aminés pourraient être importantes dans le contexte du puy de Dôme.

369 Les analyses ciblées présentées précédemment mettent en jeu des méthodes analytiques puissantes
370 de détection de composés en faible concentration, mais ne donnent pas accès à la complexité
371 globale du milieu nuageux. Pour cette raison, la spectrométrie de masse à haute résolution a été
372 utilisée afin d'étudier la composition de la matière organique du nuage dans son ensemble.

373 Très récemment, les échantillons de nuage du puy de Dôme ont été analysés par FT-ICR MS, offrant
374 une détection de masse précise à 5 chiffres après la virgule. Ces analyses donnent accès à des
375 informations clés sur la composition moléculaire, telles que les rapports O/C (nombre
376 d'oxygène/nombre de carbone des molécules) et H/C (nombre d'hydrogène/nombre de carbone des
377 molécules) et la composition élémentaire en carbone, hydrogène, oxygène, azote, soufre et
378 phosphore. Ces mesures globales fournissent par exemple une estimation du degré d'oxydation de la
379 matière organique ou une évaluation de l'aromaticité globale de nos échantillons. En fonction des
380 rapports H/C et O/C, on peut également classer les composés chimiques en familles de composés
381 biogéniques et anthropogéniques (lipides, composés fortement oxygénés, protéines, carbohydrates,
382 hydrocarbures insaturés, composés aromatiques, etc.) (**Figure 8**). Ces analyses soulignent la
383 complexité de la matrice organique du nuage, puisque plusieurs milliers de molécules différentes
384 sont identifiées (Bianco et al., 2018). Elles montrent que les nuages au puy de Dôme ont une
385 empreinte marine très importante et que les sources biogéniques sont prévalentes (présence
386 importante de composés tels que des lipides ou des protéines par exemple). On note toutefois la
387 présence de molécules anthropiques, notamment aromatiques, indiquant un transport longue
388 distance de polluants persistants.



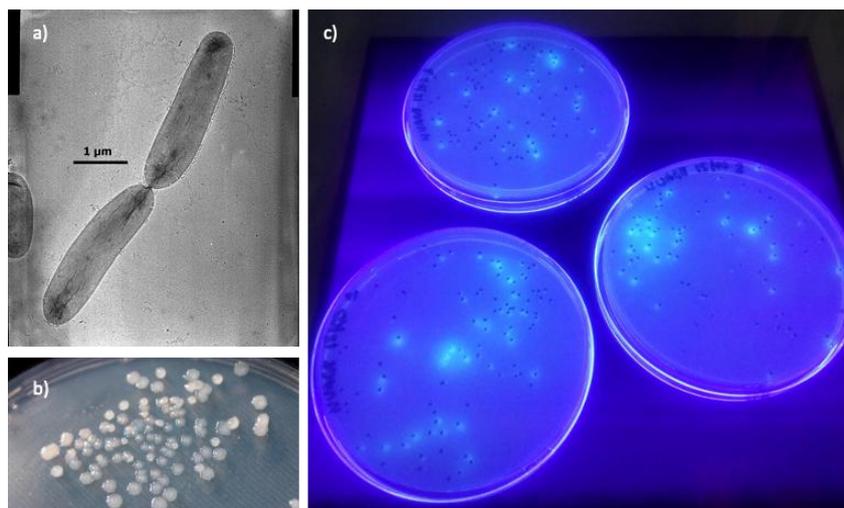
389
 390 *Figure 8. Principe de l'analyse par spectrométrie de masse à haute résolution pour la caractérisation de la*
 391 *matière organique. L'eau du nuage est analysée par FT-ICR MS. Cet instrument est disponible à l'Institut*
 392 *Polytechnique de Paris (Massy Palaiseau), au Laboratoire de chimie moléculaire ; il fait partie des « très grands*
 393 *équipements » du CNRS. Les composés sont ensuite classés par catégories en fonction de leurs structures*
 394 *chimiques. La figure de droite indique les proportions relatives de ces catégories, différentes pour deux nuages*
 395 *analysés au puy de Dôme (d'après l'étude de Bianco et al., 2018).*

396 Ces analyses par spectrométrie de masse à très haute résolution font partie désormais de la
 397 procédure de routine pour la collecte de nuage, ce qui permettra de caractériser de façon globale la
 398 matière organique du nuage pour des masses d'air d'origines contrastées et d'en déduire une
 399 dépendance aux sources.

400 **3.4. Les microorganismes, acteurs de la microphysique et de la chimie nuageuses**

401 La banque de souches microbiennes construite à partir d'isolats d'eau de nuages a été inventoriée
 402 pour déterminer la présence des bactéries capables d'initier la congélation dans les nuages. Parmi
 403 ces souches, la bactérie *Pseudomonas Syringae* (**Figure 9**) est très connue car elle synthétise une
 404 protéine qui est capable d'orienter les molécules d'eau pour initier la formation de la glace. Ces
 405 protéines sont même utilisées pour fabriquer de la neige artificielle à des températures relativement
 406 élevées (entre -5 et 0°C).

407 L'activité glaçogène d'eau de nuage prélevée a également été suivie sur des échantillons nuageux du
 408 puy de Dôme afin d'estimer la quantité de noyaux glaçogènes présents (Joly et al., 2014). Les
 409 mesures montrent que les particules biologiques représentent plus de 90% des noyaux glaçogènes
 410 pour des températures comprises entre -6 et -12°C. Il en ressort que les modèles de microphysique
 411 du nuage sous-estiment fortement les concentrations en bactéries glaçogènes, et donc leur effet
 412 potentiel sur les mécanismes de précipitation.



413
 414 *Figure 9. a) Photographie au microscope électronique de la souche bactérienne « Pseudomonas Syringae » ; b)*
 415 *culture sur boîte de pétri de cette bactérie ; c) cette bactérie synthétise des pigments comme de la pyoverdine*
 416 *qui sont fluorescents. Ce microorganisme est également capable d’initier la formation de glace dans les nuages.*

417 Les bactéries isolées des nuages sont également capables de produire des composés tensioactifs
 418 (biosurfactants), qui sont amphiphiles² et modifient les propriétés physiques et chimiques des
 419 particules d'aérosol, altérant leur hygroscopicité. Parmi les bactéries isolées des nuages, 41%
 420 produisent des surfactants et 7% sont très actives (Renard et al., 2016).

421 Depuis les années 2000, les microorganismes cultivables dans les nuages ont été identifiés par
 422 séquençage de leur ADN. Récemment, une approche métagénomique a permis, *via* le séquençage
 423 direct de l'ADN présent dans l'échantillon dans le nuage, une description génomique globale du
 424 contenu de l'échantillon nuageux afin de caractériser les cellules non cultivables et/ou non viables
 425 (Amato et al., 2017). En séquençant également l'ARN, les espèces actives ont aussi été identifiées
 426 (Amato et al., 2019). Les résultats mettent en avant que la microflore endogène du nuage est
 427 extrêmement riche et que les microorganismes ont développé des mécanismes physiologiques leur
 428 permettant de survivre dans des conditions de stress (faible température, manque de nutriments,
 429 rayonnement UV, acidité, disponibilité en eau, présence d'oxydants, etc.). Par ailleurs, l'activité
 430 biologique exprimée par les microorganismes est comparable avec celle observée dans d'autres
 431 milieux, les eaux de rivière en particulier.

4. Caractérisation des processus nuageux

432
 433 Les activités de recherche ne se limitent pas à la caractérisation bio-physico-chimique du nuage. Elles
 434 ont également pour objectif d'étudier les processus nuageux : échanges entre les phases,
 435 transformation des composés chimiques. Pour cela, nous développons différentes approches. *In situ*,
 436 l'objectif est d'échantillonner les phases gazeuse et aqueuse de façon simultanée afin d'étudier les
 437 partitions des composés entre ces deux phases. En laboratoire, nous évaluons la capacité du milieu
 438 nuageux collecté à agir comme un réacteur photochimique et biologique, siège de transformations.
 439 Enfin, nous développons un modèle numérique permettant de simuler les processus chimiques et
 440 biologiques du nuage.

² Une espèce chimique est dite amphiphile lorsqu'elle possède à la fois un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe.

4.1. Études des partitions entre l'air et les gouttelettes

La répartition des composés chimiques entre les différentes phases du nuage est encore méconnue. En raison des difficultés techniques, peu d'études *in situ* ont caractérisé ces partitions. Mieux évaluer le transfert des composés solubles en phase aqueuse est pourtant primordial si l'on souhaite quantifier leurs transformations dans le nuage. Les études de modélisation s'appuient sur différentes théories (cinétique du transfert de masse) qui utilisent des constantes de Henry/coefficients d'accommodation pour paramétrer ces échanges et définir la solubilité des molécules. Nous avons conduit des études au puy de Dôme pour documenter la répartition des composés organiques volatiles. Elles montrent que plus la solubilité des composés diminue, plus ces composés sont sursaturés en phase aqueuse par rapport à l'équilibre théorique défini par la loi de solubilité de Henry (**Figure 10**). Cela soulève de nombreuses questions sur le transfert des composés à l'interface air/gouttelettes et/ou la possibilité que ces composés soient retenus en phase aqueuse (Wang et al., 2020).

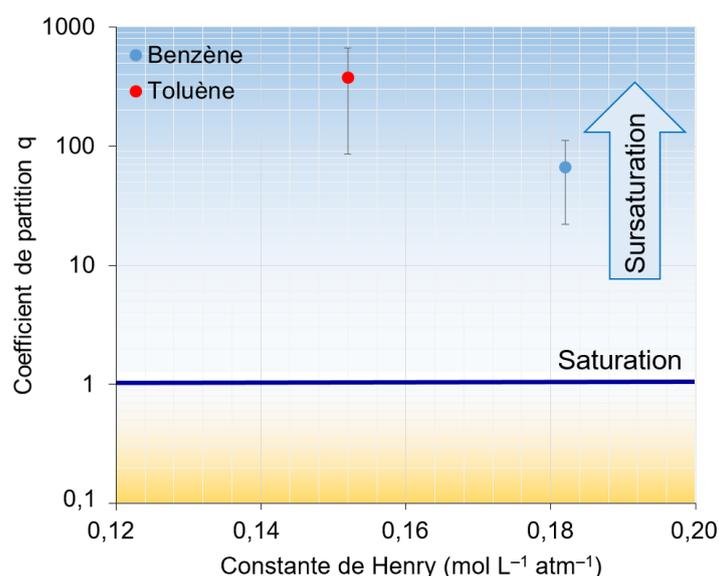
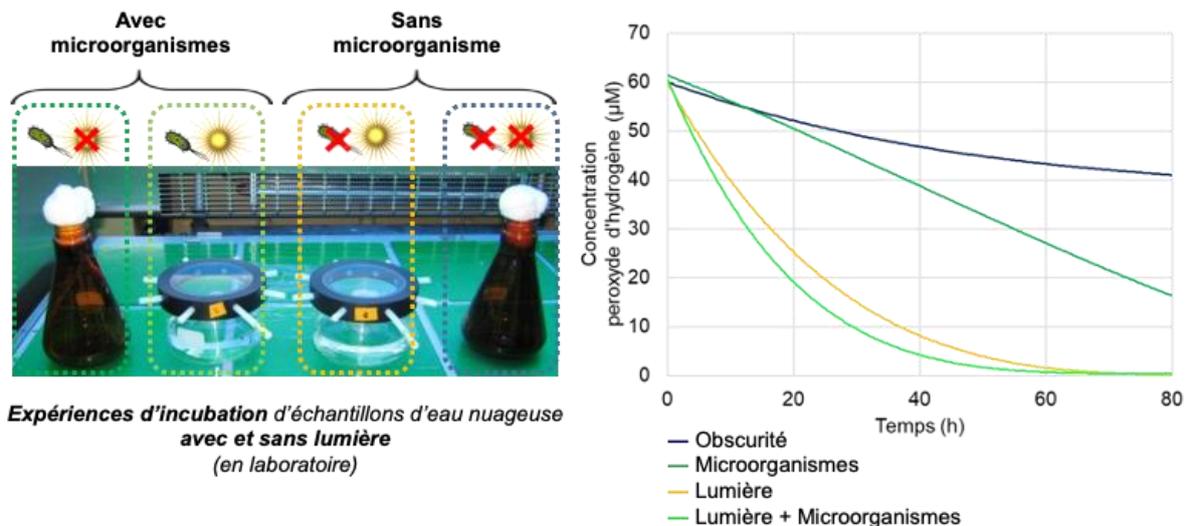


Figure 10. Coefficient de partition décrivant la sur/sous saturation des composés chimiques en phase aqueuse par rapport à la loi théorique de solubilité de Henry. Pour $q > 1$ (resp. $q < 1$), les composés chimiques sont sursaturés (resp. sous-saturés) en phase liquide par rapport à cette loi. Le benzène et le toluène mesurés dans la phase liquide des nuages du puy de Dôme présentent des concentrations beaucoup élevées que celles prédites par la loi de Henry (facteurs 10 à 1000). Ces composés sont connus pour être peu solubles.

4.2. Processus de transformation des composés chimiques dans les nuages

Des études en laboratoire dites d'incubation ont été réalisées, sous irradiation lumineuse et dans l'obscurité, pour déterminer les vitesses de transformation par voie photochimique et par voie biologique. En première approche, les expériences ont été effectuées à partir d'eaux de nuage dites synthétiques, reproduisant la composition chimique des nuages et incorporant des microorganismes isolés des nuages (Vaïtilingom et al., 2011). Cela permet de travailler en milieu moins complexe et plus contrôlé que le nuage réel. Puis, des expériences ont été réalisées sur des échantillons de nuage prélevés au puy de Dôme (Vaïtilingom et al., 2013).



Expériences d'incubation d'échantillons d'eau nuageuse avec et sans lumière (en laboratoire)

468

469 *Figure 11. Présentation de la stratégie de laboratoire pour confronter l'efficacité de la dégradation des*
 470 *composés chimiques par la lumière et par les microorganismes. De l'eau de nuage est incubée à la lumière ou*
 471 *dans l'obscurité, avec présence ou absence des microorganismes endogènes (grâce à la filtration). La figure de*
 472 *droite montre la variation de la concentration du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps pour 1) une eau*
 473 *de nuage sans microorganismes à l'abri de la lumière (en bleu) ; 2) une eau de nuage avec microorganismes à*
 474 *l'abri de la lumière (vert foncé) ; 3) une eau de nuage irradiée sans microorganismes (jaune) et avec*
 475 *microorganismes (vert clair). Les microorganismes sont capables de dégrader efficacement le peroxyde*
 476 *d'hydrogène lors d'une expérience d'incubation d'eau de nuage (figure adaptée de l'étude de Vaïtilingom et al.,*
 477 *2013).*

478 Toutes les études menées permettent de conclure à une efficacité avérée des deux voies de
 479 dégradation. Les microorganismes sont capables de se servir des composés organiques comme
 480 substrats dans le nuage. Au cours des incubations, aucune inhibition ou ralentissement de l'activité
 481 métabolique des microorganismes en présence d'espèces oxydantes (H_2O_2 ou radicaux HO^\bullet) n'ont
 482 été observés. Les vitesses de biotransformation des composés organiques, ainsi que l'évolution
 483 positive de l'état énergétique des microorganismes au cours de l'incubation (certainement liée à
 484 l'utilisation des sources de carbone) sont inchangées en présence ou en absence de lumière. Les
 485 microorganismes se défendent donc efficacement contre les espèces oxydantes présentes dans l'eau
 486 de nuage ; ils sont même capables de biodégrader H_2O_2 directement dans l'eau nuageuse dans
 487 l'obscurité et en présence de lumière (Vaïtilingom et al., 2013) (Figure 11).

488

4.3. Développement d'un outil numérique pour reproduire les processus nuageux

489 Un modèle de chimie du nuage détaillé (CLEPS : Cloud Explicit Physico-chemical Scheme) est
490 également développé afin de dépasser le laboratoire et de reproduire les processus en condition
491 nuageuse (milieu polydispersé). Cet outil numérique simule les transferts et la réactivité entre/dans
492 les différents compartiments nuageux (air/gouttelette/aérosol). Son originalité première réside dans
493 le protocole de construction du mécanisme chimique en phase aqueuse du nuage qui permet, sur la
494 base de relations de structure-activité, d'estimer de nombreux paramètres incertains (Mouchel-
495 Vallon et al., 2017). Ce modèle permet d'interpréter les mesures *in situ* du puy de Dôme (Rose et al.,
496 2018) et rend possible l'évaluation de l'efficacité respective des processus de transformation
497 biologiques et chimiques des composés dans le nuage. Récemment notre équipe a participé à un
498 exercice d'inter-comparaison avec les autres modèles mondiaux simulant les transformations dans le
499 nuage (Barth et al., 2021). Une version simplifiée du mécanisme en phase aqueuse développé par
500 notre équipe a récemment été implémenté dans un modèle global ; ces travaux montrent le rôle
501 important des nuages sur capacité oxydante de la troposphère (Rosanka et al., 2021).

502 5. La suite... Vers d'autres sites & structuration européenne

503 Notre expertise sur la caractérisation de la composition et des processus chimiques et biologiques
504 des nuages s'est exportée sur d'autres sites de mesures présentant des sources d'émissions et des
505 conditions environnementales différentes, par exemple l'île de la Réunion (Figure 2c). Ces travaux
506 ont montré que la composition chimique de la phase liquide des nuages se formant sur une pente
507 était très complexe (Dominutti et al., 2022) avec un mélange de molécules primaires, secondaires et
508 issues de différentes sources (marine, végétation, surface urbanisée). Le site du puy de Dôme est un
509 site de référence en Europe pour l'étude des nuages ; à ce titre, ces activités s'inscrivent dans la
510 structuration européenne ACTRIS-EU, notamment au sein du centre ACTRIS pour la mesure *in situ*
511 des nuages avec un rattachement prévu en 2025.

512 Bibliographie

- 513 Amato, P., L. Besaury, M. Joly, B. Penaud, L. Deguillaume, A.-M. Delort, 2019, Metatranscriptomic exploration
514 of microbial functioning in clouds, *Scientific Reports*, 9, 4383.
- 515 Amato, P., M. Joly, L. Besaury, A. Oudart, N. Taib, A.I. Moné, L. Deguillaume, A.-M. Delort, D. Debroas, 2017,
516 Active microorganisms thrive among extremely diverse communities in cloud water, *PLOS ONE*, 12(8),
517 e0182869.
- 518 Baray, J.-L., L. Deguillaume, 2022, Le site instrumenté CO-PDD (Cézeaux-Aulnat Opme-Puy De Dôme) pour la
519 surveillance de la composition atmosphérique et du climat, *La Météorologie*, XX.
- 520 Baray, J.-L., A. Bah, P. Cacault, K. Sellegri, J.-M. Pichon, L. Deguillaume, N. Montoux, V. Noël, G. Seze, F.
521 Gabarrot, G. Payen, V. Dufлот, 2019, Cloud occurrence frequency at puy de Dôme (France) deduced from an
522 automatic camera images analysis: Method, validation and comparisons with larger scale parameters,
523 *Atmosphere*, 10, 808.
- 524 Baray, J.-L., L. Deguillaume, A. Colomb, K. Sellegri, E. Freney, C. Rose, J. Van Baelen, J.-M. Pichon, D. Picard, P.
525 Fréville, L. Bouvier, M. Ribeiro, P. Amato, S. Banson, A. Bianco, A. Borbon, L. Bourcier, Y. Bras, M. Brigante, P.
526 Cacault, A. Chauvigné, T. Charbouillot, N. Chaumerliac, A.-M. Delort, M. Delmotte, R. Dupuy, A. Farah, G.
527 Febvre, A. Flossmann, C. Gourbeyre, C. Hervier, M. Hervo, N. Huret, M. Joly, V. Kazan, M. Lopez, G. Mailhot, A.
528 Marinoni, O. Masson, N. Montoux, M. Parazols, F. Peyrin, Y. Pointin, M. Ramonet, M. Rocco, M. Sancelme, S.
529 Sauvage, M. Schmidt, E. Tison, M. Vaïtilingom, P. Villani, M. Wang, C. Yver-Kwok, P. Laj, 2020, Cézeaux-Aulnat-
530 Opme-Puy De Dôme: a multi-site for the long term survey of the tropospheric composition and climate change,
531 *Atmospheric Measurement Techniques*, 13, 3413–3445.

532 Barth, M., B. Ervens, H. Herrmann, A. Tilgner, V.F. McNeill, W. G. Tsui, L. Deguillaume, N. Chaumerliac, A.
533 Carlton, S. Lance, 2021, Box Model Intercomparison of Cloud Chemistry, *JGR: Atmospheres*, 126,
534 e2021JD035486.

535 Bianco, A., G. Voyard, L. Deguillaume, G. Mailhot, M. Brigante, 2016, Improving the characterization of
536 dissolved organic carbon in cloud water: Amino acids and their impact on the oxidant capacity, *Scientific*
537 *Reports*, 6, 37420.

538 Bianco, A., L. Deguillaume, M. Vaïtilingom, E. Nicol, N. Chaumerliac, M. Bridoux, 2018, Molecular
539 characterization of cloud water samples collected at the puy de Dôme (France) by Fourier Transform Ion
540 Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, *Environmental Science and Technology*, 52 (18), 10275–10285.

541 Bianco, A., M. Passananti, H. Perroux, G. Voyard, C. Mouchel-Vallon, N. Chaumerliac, G. Mailhot, L.
542 Deguillaume, M. Brigante, 2015, A better understanding of hydroxyl radical photochemical sources in cloud
543 waters collected at the puy de Dôme station - Experimental versus modelled formation rates, *Atmospheric*
544 *Chemistry and Physics*, 15, 9191-9202.

545 Deguillaume, L., T. Charbouillot, M. Joly, M. Vaïtilingom, M. Parazols, A. Marinoni, P. Amato, A.-M. Delort, V.
546 Vinatier, A. Flossmann, N. Chaumerliac, J.-M. Pichon, S. Houdier, P. Laj, K. Sellegri, A. Colomb, M. Brigante, G.
547 Mailhot, 2014, Classification of clouds sampled at the puy de Dôme (France) based on 10 yr of monitoring of
548 their physicochemical properties, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 1485-1506.

549 Dominutti, P., P. Renard, M. Vaïtilingom, A. Bianco, J.-L. Baray, A. Borbon, T. Bourianne, F. Burnet, A. Colomb,
550 A.-M. Delort, V. Dufлот, S. Houdier, J.-L. Jaffrezo, M. Joly, M. Lereboure, J.-M. Metzger, J.-M. Pichon, M.
551 Ribeiro, M. Rocco, P. Tulet, A. Vella, M. Leriche, L. Deguillaume, 2022, Insights into tropical cloud chemistry at
552 Reunion Island (Indian Ocean): results from the BIO-MAÏDO campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22,
553 505-533.

554 Joly, M., P. Amato, L. Deguillaume, M. Monier, C. Hoose, A.-M. Delort, 2014, Quantification of ice nuclei active
555 at near 0 °C temperatures in low-altitude clouds at the puy de Dôme atmospheric station, *Atmospheric*
556 *Chemistry and Physics*, 14, 8185-8195.

557 Krusiz, C., Berner, A., and Brantner, B., 1993, A cloud water sampler for high wind speeds, in: *Proceeding of the*
558 *EUROTRAC Symposium*, The Hague, the Netherlands, EUROTRAC Symposium'94, 523–525.

559 Leriche, M., 2019, Bio-Maïdo : Étude de la formation d'aérosols organiques dans les nuages. *La Météorologie*,
560 106, 17-19.

561 Mouchel-Vallon, C., L. Deguillaume, A. Monod, H. Perroux, C. Rose, G. Ghigo, Y. Long, M. Leriche, A. Aumont, L.
562 Patryl, P. Armand, N. Chaumerliac, 2017, CLEPS 1.0: a new protocol for cloud aqueous oxidation of VOC
563 mechanisms, *Geoscientific Model Development*, 10, 1339-1362.

564 Renard P., M. Brissy, F. Rossi, M. Lereboure, S. Jaber, J.-L. Baray, A. Bianco, A.-M. Delort, L. Deguillaume,
565 2022, Free amino acid quantification in cloud water at the Puy de Dôme station (France), *Atmospheric*
566 *Chemistry and Physics*, 22, 2467–2486.

567 Renard, P., A. Bianco, J.-L. Baray, M. Bridoux, A.-M. Delort, L. Deguillaume, 2020, Classification of clouds
568 sampled at the puy de Dôme (France) station based on chemical measurements and air mass history matrix,
569 *Atmosphere*, 11(7), 732.

570 Renard, P., I. Canet, M. Sancelme, N. Wirgot, L. Deguillaume, A.-M. Delort, 2016, Screening of cloud
571 microorganisms isolated at the puy de Dôme (France) station for the production of biosurfactants, *Atmospheric*
572 *Chemistry and Physics*, 16, 12347-12358.

573 Rosanka, S., R. Sander, B. Franco, C. Wespes, A. Wahner, D. Taraborrelli, D., 2021, Oxidation of low-molecular-
574 weight organic compounds in cloud droplets: global impact on tropospheric oxidants, *Atmos. Chem. Phys.*, 21,
575 9909-9930.

576 Rose, C., N. Chaumerliac, L. Deguillaume, H. Perroux, C. Mouchel-Vallon, M. Leriche, L. Patryl, P. Armand, 2018,
577 Modeling the partitioning of organic chemical species in cloud phases with CLEPS (1.1), *Atmospheric Chemistry*
578 *and Physics*, 18, 2225-2242.

579 Vaïtilingom, M., E. Attard, N. Gaiani, M. Sancelme, L. Deguillaume, A.I. Flossmann, P. Amato, A.-M. Delort,
580 2012, Long-term features of cloud microbiology at the puy de Dôme (France), Atmospheric Environment, 56,
581 88-100.

582 Vaïtilingom, M., L. Deguillaume, V. Vinatier, M. Sancelme, P. Amato, N. Chaumerliac, A.-M. Delort, 2013,
583 Potential impact of microbial activity on the oxidant capacity and the organic carbon budget in clouds, PNAS,
584 110-2, 559-564.

585 Vaïtilingom, M., T. Charbouillot, L. Deguillaume, R. Maisonobe, M. Parazols, P. Amato, M. Sancelme, A.-M.
586 Delort, 2011, Atmospheric chemistry of carboxylic acids: microbial implication versus photochemistry,
587 Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 8721-8733.

588 Wang, M., H. Perroux, J. Fleuret, A. Bianco, L. Bouvier, A. Colomb, A. Borbon, L. Deguillaume, 2020,
589 Anthropogenic and biogenic hydrophobic VOCs detected in clouds at the puy de Dôme station using Stir Bar
590 Sorptive Extraction: Deviation from the Henry's law prediction, Atmospheric Research, 237, 104844.

591 Contacts

592 Laurent Deguillaume, laurent.deguillaume@uca.fr

593 Angelica Bianco, angelica.bianco@uca.fr

594 Remerciements

595 Nous remercions l'ensemble des personnels techniques et scientifiques en charge de l'opération au
596 quotidien des instruments de mesure, du traitement et de la mise à disposition des données pour la
597 communauté scientifique. Le service d'observation PUYCLOUD est opéré sous la responsabilité de
598 l'Observatoire de Physique du Globe de Clermont (OPGC, UAR 833) et du Laboratoire de
599 Météorologie Physique (LaMP, UMR 6016). Son fonctionnement récurrent est soutenu par le CNRS,
600 le CNES et l'Université Clermont Auvergne (UCA).

601 Certains instruments ou analyses ont été financés par la Région Auvergne et Auvergne-Rhône-Alpes,
602 par Clermont Métropole, par le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives
603 (CEA). Le site a également bénéficié de financements de la Fédération des Recherches en
604 Environnement (FRE) de l'Université Clermont Auvergne à travers les crédits CPER (Région Auvergne
605 – Rhône-Alpes) et les fonds FEDER (Europe-région).

606 Les activités de recherche sur le puy de Dôme ont été soutenues par le CNRS (projet LEFE-CHAT et
607 EC2CO) et par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR).