



HAL
open science

Vieillessement atmosphérique de l'aérosol de combustion de biomasse : du potentiel de formation d'aérosol organique secondaire à la modification de l'empreinte chimique à l'échelle moléculaire

Amelie Bertrand

► To cite this version:

Amelie Bertrand. Vieillessement atmosphérique de l'aérosol de combustion de biomasse : du potentiel de formation d'aérosol organique secondaire à la modification de l'empreinte chimique à l'échelle moléculaire. Chimie analytique. Aix Marseille Université, 2017. Français. NNT : . tel-01654322

HAL Id: tel-01654322

<https://hal.science/tel-01654322v1>

Submitted on 3 Dec 2017

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.

AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

ED 251 - SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

UFR SCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT – UMR CNRS 7376

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Amélie BERTRAND

**Vieillessement atmosphérique de l'aérosol de
combustion de biomasse : du potentiel de formation
d'aérosol organique secondaire à la modification de
l'empreinte chimique à l'échelle moléculaire**

Soutenue le 11 Juillet 2017 devant le jury :

Président	Edouard BARD (Pr. Collège de France, Aix-Marseille Univ., Marseille)
Rapporteur	Jean Luc JAFFREZO (DR à Univ. Grenoble-Alpes, Grenoble)
Rapporteur	Véronique RIFFAULT (Pr. à IMT Lille, Lille)
Examineur	Thorsten HOHAUS (Dr. au Jülich Research Center, Jülich)
Examineur	André PREVÔT (Dr. au Paul Scherrer Institute, Villigen)
Directeur de Thèse	Henri WORTHAM (Pr. à Aix-Marseille Univ., Marseille)
Directeur de Thèse	Nicolas MARCHAND (MCF à Aix-Marseille Univ., Marseille)

AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

ED 251 - SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

UFR SCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT – UMR CNRS 7376

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Amélie BERTRAND

**Vieillessement atmosphérique de l'aérosol de
combustion de biomasse : du potentiel de formation
d'aérosol organique secondaire à la modification de
l'empreinte chimique à l'échelle moléculaire**

Soutenue le 11 Juillet 2017 devant le jury :

Président	Edouard BARD (Pr. Collège de France, Aix-Marseille Univ., Marseille)
Rapporteur	Jean Luc JAFFREZO (DR à Univ. Grenoble-Alpes, Grenoble)
Rapporteur	Véronique RIFFAULT (Pr. à IMT Lille, Lille)
Examineur	Thorsten HOHAUS (Dr. au Jülich Research Center, Jülich)
Examineur	André PREVÔT (Dr. au Paul Scherrer Institute, Villigen)
Directeur de Thèse	Henri WORTHAM (Pr. à Aix-Marseille Univ., Marseille)
Directeur de Thèse	Nicolas MARCHAND (MCF à Aix-Marseille Univ., Marseille)

Avant-propos

Une fois la tenue de soutenance soigneusement rangée et le champagne terminé, il ne reste plus qu'à écrire dans le manuscrit les quelques mots, qui hélas, ne suffisent jamais assez pour remercier toutes les personnes qui contribuent de près ou de loin à une thèse.

Il y a le jury d'abord. Ainsi, merci à Jean-Luc Jaffrezo et Véronique Riffault à qui la lourde tâche de relire ce manuscrit fut incombée. André Prévôt, Edouard Bard, et Thorsten Hohaus, juges et principaux collaborateurs de ce travail. Henri Wortham enfin, grâce à qui l'aventure Marseillaise a commencé.

Et puis il y a Mr. Marchand. La barbe rousse et la coupe d'Elvis. La sagesse de Maître Yoda. Il est un peu intimidant au début Mr. Marchand avec ses grands discours sur la thèse : « *Tu sais, les deux premières années c'est moi qui t'apprends des choses, la troisième année, c'est toi qui m'en apprends.* » Moi j'ai fait quatre ans de thèse, alors des choses, il a eu le temps de m'en apprendre. Plein de belles choses sur la Recherche et l'aérosol et la bière. Mais sous ses airs de pirate, il est en fait un peu papa poule le père Marchand : « *Touche pas à ça, tu vas t'faire mal. Tiens-toi droite. Finis tes légumes.* » Et quand la thèse se termine et qu'il faut quitter le nid, on se dit qu'on va bien le regretter. Alors Nico, un grand merci à toi pour ta bienveillance, tes encouragements, ta confiance, et toutes les belles opportunités que tu n'auras eu de cesse de semer sur mon chemin. Tu auras été un formidable directeur de thèse et un meilleur mentor encore.

Il y a Brice aussi. Compagnon de campagnes et compagnon de galères. Des goûts musicaux douteux mais un irremplaçable talent pour faire fonctionner les instruments. Merci pour ta patience, ton soutien et tes conseils Temime, et puis tous les beaux souvenirs de ces aventures avec le Massalya.

Pas loin de Brice, il y a toujours Etienne. Tic et Tac, ou Chip and Dale. Quand il n'est pas à chercher l'axe des X sur Igor, Etienne, il est un peu psy et conseiller d'orientation. Père de thèse bis. Etienne, un très grand merci à toi pour toute l'aide apportée et pour avoir naturellement su prendre le relais quand il a fallu.

Au rez-de-chaussée il y a aussi Sylvain, gardien de la machine à café et amant du *cafoutch*, l'œil généralement posé sur le canapé occupé par quelques thésards fatigués. M'sieur Ravier, mes remerciements à toi pour avoir égayé le quotidien, au labo comme en dehors. Et les potins aussi. Merci pour les potins.

Pis il y a tous les copains ingés et les potes thésards. Ils sont nombreux les permanents et non-permanents que vous croisez au cours d'une thèse.

Il y a eu Marine et Jo d'abord, meilleures scientifiques qu'elles ne sont artistes il faut le dire, mais de formidables amies quand même, qui ont partagé avec moi les moments de joie et les moments de doute. Merci beaucoup à vous les filles pour tout ce que vous avez fait et plus encore. Merci à toi en particulier Marine d'avoir été ma première supportrice sur la dernière ligne droite et pour toutes les aventures à suivre (*et poke*).

Après Jo, il y a eu Xav' – lieutenant – Fontaine. Merci à toi Xavier d'avoir sauté la tête première dans tous nos délires sans jamais aucun jugement. Ces moments n'en auront été que plus riches.

Aussi, parce que parfois on a besoin de maudire nos directeurs de thèse respectifs et leur manière de vouloir qu'on ferme nos graphs, on se dit heureusement qu'Adri, Ben, Coraline et Rachel sont là. Merci à tous les quatre pour les encouragements et les remises en question, et toutes nos formidables aventures loin de notre contrée Marseillaise, à naviguer ensemble les premiers buffets et sessions plénières de nos carrières. Merci tout spécialement à toi Adri pour tous ces petits échanges quotidiens. T'as eu une idée, il paraît ?

Enfin, il y a tous les autres. Ceux qui ont été des modèles, Langley. Les collègues déjà partis, Jorge, Jose, Vincent, et ceux qui viennent d'arriver, Angelina. Les super colloques de bureau, Pascal, Daph, Amandine, et Pauline, et ceux qui ne sont jamais très loin, Anne. Et puis tous ceux que l'on croise aux détours des couloirs et que l'on regrette de ne pas avoir plus côtoyés, Max, Elodie, Carine. A vous tous, merci pour votre accueil, votre bonne humeur, et plus simplement toute l'aide que vous avez pu m'apporter depuis le tout début et jusqu'aux dernières heures de cette aventure.

Et puis merci à Laurence, gestionnaire extraordinaire, et dont la promotion était plus qu'amplement méritée. Encore félicitations à toi, Laurence.

Et parce qu'il arrive parfois d'avoir quelques collègues délocalisés, merci aux Suisses, d'abord collaborateurs, désormais amis, Giulia et Imad.

Enfin, il y a aussi pendant la thèse tous ceux qui sont un peu plus loin mais qu'on a quand même envie de remercier parce qu'ils écoutent et qu'ils consolent, et tout simplement parce qu'ils vous rendent heureux quand ils sont là. Seb et Karl, compagnons de route depuis plus de 10 ans maintenant. Merci à vous pour les soirées et les skypes et les mails (tellement de mails, hein Seb ?). Qu'est-ce qu'on fait maintenant ? Camille et Anaëlle, pour ce retour aux sources annuel toujours trop court. Ça y est, on est vraiment adultes alors ?

Et la famille, Pa et Man, Mamie, Seb, Sophie, et Laetitia. Merci pour tout ce que vous avez fait depuis le premier jour et bien avant. Merci de m'avoir encouragé dans cette voie et de m'avoir permis de souffler dans les moments où j'ai pensé abandonner. Et si je vous ai rendus fier cette journée de juillet, alors là aura été ma plus belle réussite.

A tous, merci.

Financements

Le travail de recherche présenté dans cette thèse a bénéficié d'une subvention de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) (Projet VULCAIN - 1562C0019) pour l'étude du vieillissement atmosphérique des émissions liées à la combustion de biomasse et de ces principaux marqueurs organiques.

Amélie Bertrand a par ailleurs bénéficié d'une allocation de recherche d'octobre 2013 à septembre 2016, co-financée par l'ADEME et la région Provence-Alpes-Côte d'Azur.

Résumé

La combustion de bois, ou plus largement de la biomasse, est une source de pollution très importante en particules atmosphériques en hiver, particulièrement en France. Si les émissions primaires ont été étudiées depuis de nombreuses années, il existe de grandes incertitudes sur le devenir de ces émissions dans l'atmosphère. Le travail de thèse a donc porté sur l'étude du vieillissement en chambre de simulation atmosphérique de l'aérosol émis par 3 appareillages pour le chauffage au bois (conçus entre 2000 et 2010 et représentatifs de la politique de renouvellement mis en place par l'ADEME), avec un intérêt particulier pour le potentiel de formation d'aérosol organique secondaire (SOA) et la modification de l'empreinte chimique à l'échelle moléculaire au cours du transport atmosphérique. Les expériences ont montré un potentiel de formation de SOA très important. La concentration en OA peut ainsi être multipliée par 7 (1.5 – 7.1) entre l'émission et après un temps de résidence atmosphérique équivalent à 5 h. Cette étude met également en évidence l'impact de l'efficacité de combustion sur les facteurs d'émission et par conséquent le rôle crucial de l'opérateur. L'étude à l'échelle moléculaire a mis en évidence la formation de composés susceptibles de servir de marqueurs de combustion de biomasse âgée, principalement des nitrocatéchols. Enfin, cette étude démontre le rôle clé de la volatilisation du lévoglucosan, principal marqueur organique de la combustion de biomasse, au cours du processus de dilution dans l'atmosphère, et pose clairement la question de la pertinence des constantes cinétiques de dégradation préalablement calculées en chambre de simulation atmosphérique.

Mots Clés : Aérosol Organique (OA), Vieillissement, Combustion de Biomasse, Aérosol Organique Secondaire, Marqueurs, Chambre de Simulation

Abstract

Biomass burning is in winter a main source of air pollution by particulate matter, especially in France. While primary emissions have been characterized extensively before, few studies have addressed the aging of these emissions in the atmosphere and large uncertainties remain. Therefore, the objectives of this thesis was to study in a smog chamber the aging of the aerosol emitted by 3 different woodstoves used for residential heating (fabricated from between 2000 and 2010, and representative of the policy engaged by the French environmental agency to renew the appliances across the country), with a specific focus on the Secondary Organic Aerosol (SOA) production potential and the modification of the chemical fingerprint of the emissions at the molecular level during their transport in the atmosphere. The experiments showed the SOA production potential can be significant. The OA concentration can be increased by up to a factor of 7 (1.5 – 7.1) after being aged in the smog chamber with a time equivalent to 5 hours in the atmosphere. The study also further demonstrated the influence of the combustion efficiency on the emissions and implicitly the role of the operator. The study of the composition of the aerosol at the molecular level showed the formation of compounds, likely to serve as markers for aged biomass burning, mainly nitrocatechols. Finally, the work also illustrates the influence of the volatilization of levoglucosan, main marker of biomass burning, during the dilution process occurring in the atmosphere, and challenges the pertinence of the degradation rate constant determined previously in smog chamber.

Keywords: Organic Aerosol (OA), Aging, Biomass Burning, Secondary Organic Aerosol, Markers, Smog Chamber

Sommaire

Résumé / Abstract	9
Introduction	13
Chapitre 1. Enjeux et Problématiques de l'Etude	17
1.1. Quelques considérations générales sur l'aérosol	19
1.2. La fraction carbonée	23
1.3. Résoudre la composition chimique de l'aérosol organique	38
1.4. Le chauffage au bois résidentiel	52
1.5. Objectifs de cette étude	69
Chapitre 2. Méthodologie	71
2.1. Principe et fonctionnement du TAG-AMS	73
2.2. Expériences en chambre de simulation atmosphérique	91
Chapitre 3. Résultats et Discussions	103
3.1. Emissions par trois types d'appareillage	105
3.2. Evolution de l'empreinte chimique	127
3.3. Réactivité et influence des pertes aux parois	163
Conclusions	195
Bibliographie	199
Glossaire	213
Liste des Figures	215
Liste des Tableaux	219
Annexe 1	221
Annexe 2	229
Annexe 3	24551

Introduction

En octobre 2013, aux prémices de cette thèse, l'Organisation Mondiale pour la Santé (OMS) classait les particules fines de l'air extérieur comme cancérigènes certains (Groupe 1) (Loomis et al., 2013) et démontrait toute la pertinence du travail qu'il restait à mener.

La décision de l'OMS est la suite logique d'une longue recherche commencée près de quarante ans plus tôt avec le parti pris de l'US-Environmental Protection Agency (US-EPA) d'identifier et de réguler les polluants « susceptibles d'être un risque pour la santé et le bien-être public » (Clean Air Act - section 108 42 USC 708). S'en suivront un grand nombre d'études, parmi lesquelles la « Harvard Six Cities Studies » de Dockery et al. (1993) aux Etats-Unis et les projets CAFE (Amann et al., 2005) et Aphekom (Pascal et al., 2013) en Europe notamment, qui tour à tour viendront mettre en évidence ou confirmer le lien entre la pollution par les particules fines et les taux de mortalité accrus des populations exposées. Entre temps, c'est la tête dans les nuages qu'une partie de la communauté des sciences de l'atmosphère démontrera l'influence des particules fines sur notre climat (Novakov and Penner, 1993, Stevens and Feingold, 2009, Seinfeld et al., 2016).

L'histoire de la pollution par les particules fines commence avec celle de l'Homme. Le feu s'il permet la survie d'Homo Sapiens et de ses ancêtres est aussi la première source de pollution atmosphérique. Ainsi, on découvre dans les corps momifiés du Paléolithique et de l'Egypte Ancienne des poumons encrassés de suie, résultat de l'exposition aux fumées des feux dans les habitations (Eisenbud, 1978).

Pourtant aujourd'hui, dans le contexte de la transition énergétique souhaitée par de nombreux pays pour protéger l'environnement et renforcer leur indépendance énergétique, la combustion de biomasse (ou bois énergie), malgré son impact sur la qualité de l'air, reste une source d'énergie extrêmement intéressante. Elle est historique, durable, et quasi-neutre¹ vis-à-vis du changement climatique puisque le dioxyde de carbone (CO₂) émis pendant la combustion a auparavant été capté par la biomasse. En outre, pour plusieurs pays dont la France, c'est une ressource particulièrement abondante. Le pays se classe ainsi en 4^{ème} position des pays d'Europe les plus boisés, les forêts représentant quelques 28 % du territoire de la métropole (Office Nationale des Forêts, ONF, 2016). Forte de ces avantages, la combustion de biomasse est donc une des principales sources d'énergie dans le monde. Le secteur de la biomasse représente à lui seul 9 % de la production d'énergie totale mondiale, derrière les

¹ En réalité, la situation est un peu plus complexe. Le processus de combustion émet d'autres polluants dont les particules fines qui sont susceptibles elles aussi d'impacter le climat. De plus, si l'on considère l'ensemble du cycle de vie du combustible pour l'ensemble des activités concernées depuis la collecte et jusqu'au lieu de combustion, le bilan effet de serre vis-à-vis de la ressource biomasse n'est pas totalement nul (Labouze and Le Guern, 2005). Néanmoins, dans le contexte du changement climatique, l'utilisation de biomasse reste très largement avantageuse en particulier comparée aux énergies fossiles.

énergies fossiles (78 %) et devant le nucléaire (2.5 %) (REN21, 2016). Il est ainsi la première des énergies renouvelables, en France y compris, puisque le secteur représente 40 % de la production d'énergie primaire par les énergies renouvelables (ADEME, 2016).

Dès lors, dans une volonté affirmée de développer cette énergie², les pouvoirs publics et l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), appuyés par la communauté scientifique, ont pris ces dernières années de nombreuses mesures pour tenter de maîtriser l'impact de la combustion de biomasse sur la qualité de l'air. Ainsi l'ADEME a mis en place le *Fonds Air*, un fond d'aide pour accélérer le renouvellement des appareils individuels de chauffage au bois par des modèles plus performants censés être moins polluants. En vallée de l'Arve³, première région à bénéficier de ce fond, l'agence finance également les recherches sur l'impact du chauffage au bois sur les niveaux de pollution (le projet DECOMBIO notamment pour *DÉconvolution de la contribution de la COMbustion de la BIOmasse aux PM₁₀ dans la vallée de l'Arve*). Elle met aussi à la disposition du grand public, en plus de ses rapports d'étude, de nombreuses plaquettes d'informations qui font la promotion des bonnes pratiques d'utilisation des installations pour le chauffage au bois. Enfin, dans le cadre des alertes pollutions lancées par les Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), les préfetures peuvent prendre des arrêtés fixant l'interdiction temporaire d'utilisation des cheminées, inserts ou poêles à bois, et le brûlage des déchets verts à l'air libre. Ce fut le cas par exemple dans l'Yonne en 2016, ou encore en Saône-et-Loire et en Meuse en 2017. Fin 2014, la ville de Paris et 435 autres communes d'Ile-de-France souhaitèrent même interdire de façon permanente l'utilisation des cheminées à foyers ouverts⁴.

Mais pour permettre au législateur d'aller encore plus loin dans les décisions engagées, et à moyen terme limiter la pollution atmosphérique par les particules fines, il convient de réduire les très larges incertitudes qui demeurent en particulier quant au devenir dans l'atmosphère des particules fines issues de la combustion de biomasse et du potentiel de cette source à former de nouvelles particules même plusieurs heures après la fin de la combustion. Ainsi, le travail entrepris durant cette thèse s'inscrit dans cette volonté de réduire ces incertitudes. Nous présentons dans ce manuscrit les résultats issus d'expériences sur le vieillissement de l'aérosol de combustion de biomasse réalisées en chambre de simulation atmosphérique.

Le premier chapitre est consacré à poser le contexte et les bases de l'étude. Dans une première partie sont explicitées quelques généralités sur les particules, puis est décrite dans

² Objectifs du Grenelle de l'environnement 2012.

³ *Hotspot* de la pollution par les particules fines en France. Depuis 2011, on compte en moyenne 44 journées par an de dépassements des seuils en PM₁₀ (> 50 µg.m⁻³ en moyenne journalière), soit 9 jours de plus que la limite autorisée (d'après des données Air Rhône Alpes). Ainsi, au-delà d'être une problématique sanitaire et environnementale, la pollution par les particules fines prend aussi une dimension juridique ; la France est souvent mise en demeure par l'Union Européenne pour dépassement des seuils limites autorisés.

⁴ L'arrêté sera finalement abrogé avant même son entrée en vigueur. La ministre de l'environnement de l'époque, Ségolène Royal, alors opposée à cette interdiction, tint ces propos, traduisant le décalage qui peut tout de même persister entre la communauté scientifique et le grand public : «J'ai été moi-même très surprise, surtout des chiffres qui ont été utilisés. On nous a fait croire que les feux de cheminée polluaient plus que les voitures diesel ».

une deuxième partie la fraction carbonée de celles-ci, ses sources et son devenir dans l'atmosphère. Une troisième partie présente les différentes approches – à l'échelle moléculaire et globale – qui existe pour résoudre la composition chimique de l'aérosol organique et déterminer la contribution des sources dans un milieu. Enfin dans une quatrième partie sont explicités les enjeux et les problématiques spécifiques de la combustion de biomasse et du chauffage au bois au regard des émissions de l'aérosol organique.

Le deuxième chapitre est consacré à la méthodologie. Le fonctionnement du nouvel instrument de chromatographie en ligne sur lequel ce travail de thèse est en partie basé – le *Thermal Desorption Aerosol Gas Chromatograph* (TAG) – est décrit de façon exhaustive. Puis est détaillé le protocole expérimental de la campagne de mesures dans la chambre de simulation atmosphérique.

L'ensemble des résultats sont discutés dans le troisième chapitre du manuscrit. Ils sont présentés sous la forme de 3 articles, chacun d'eux précédé d'un résumé en français et qui reprend les points les plus importants de l'étude. La première partie est consacrée à la détermination des facteurs d'émission et au potentiel de formation d'aérosol secondaire de 3 types de poêles à bois à usage résidentiel répondant à la politique de modernisation du parc des appareillages de chauffage mise en place par l'ADEME. Dans une deuxième partie est décrite l'évolution à l'échelle moléculaire de la composition chimique pendant le vieillissement atmosphérique. Enfin, la troisième partie est consacrée à la problématique des pertes aux parois de la phase gazeuse et de leur impact sur la détermination des constantes cinétiques de dégradation. Cette dernière partie se focalise sur le principal marqueur organique des combustions de biomasse, le lévoglucosan.

Chapitre 1. Enjeux et Problématiques de l'Etude

1.1. Quelques considérations générales sur l'aérosol	19
1.2. La fraction carbonée	23
1.2.1. Définitions	23
1.2.2. L'aérosol organique primaire (POA)	24
1.2.2.1. Source et budget global de POA	24
1.2.2.2. Origine de POA durant la combustion	26
1.2.3. L'aérosol organique secondaire (SOA)	27
1.2.3.1. Vision traditionnelle et nouvelles considérations	27
1.2.3.2. Précurseurs et budget de SOA	29
1.2.3.3. Processus de formation de SOA	32
1.2.4. Vieillessement de l'aérosol organique	35
1.3. Résoudre la composition chimique de l'aérosol organique	38
1.3.1. Approche à l'échelle moléculaire	38
1.3.1.1. Revue de quelques marqueurs	38
1.3.1.2. Quelle utilisation pour ces marqueurs ?	40
1.3.1.3. Et quelles limites ?	42
1.3.2. Approche globale en temps réel	43
1.3.2.1. Composition chimique de l'aérosol par l'AMS	43
1.3.2.2. Source apportionnement par l'AMS	45
1.3.3. Vers l'instrument optimal	49
1.3.3.1. Développement de nouveaux instruments	49
1.3.3.2. Le Thermal Desorption Aerosol Gas Chromatograph (TAG)	49
1.4. Le chauffage au bois résidentiel	52
1.4.1. Quels enjeux au regard de l'aérosol organique ?	52
1.4.2. Le secteur du chauffage au bois résidentiel en France	54
1.4.3. La combustion du bois	56
1.4.3.1. Composition de la biomasse	56
1.4.3.2. Réaction de combustion	58
1.4.3.3. Paramètres de la combustion	59
1.4.4. L'aérosol organique de combustion de biomasse	62
1.4.4.1. Emissions de POA	62
1.4.4.2. Potentiel de formation de SOA (SAPP)	65
1.4.4.3. Stabilité des marqueurs	67
1.5. Objectifs de cette étude	69

1.1. Quelques considérations générales sur l'aérosol

Le terme *aérosol* dans le langage des sciences de l'atmosphère désigne une population de particules atmosphériques solides ou liquides, en suspension dans l'air, émises directement dans l'atmosphère (aérosol primaire) ou résultant de processus de conversion gaz/particules (aérosol secondaire). Les particules atmosphériques sont très hétérogènes et peuvent être classées selon leur taille ou selon la source et/ou le processus de formation dont elles sont issues. On distingue par exemple, l'aérosol provenant du transport routier, l'aérosol de combustion de biomasse, l'aérosol provenant des industries, l'aérosol marin (sels de mer), les poussières minérales (*dust*), ou encore l'aérosol secondaire (c-à-d formé in situ dans l'atmosphère). A l'échelle globale, 90 % des émissions de particules dans l'atmosphère résultent de processus naturels (émissions par la couverture végétale, les éruptions volcaniques, les océans, ou l'érosion des sols) (Seinfeld and Pandis, 2006).

Les propriétés intrinsèques de l'aérosol telles que sa distribution granulométrique et sa composition chimique sont intimement liées à sa source d'émission (et implicitement au mécanisme de formation). La notion de taille de l'aérosol est un des paramètres fondamentaux pour décrire ces interactions avec le système atmosphérique et ces impacts (sanitaires ou climatiques). La taille d'une particule est la plupart du temps définie à travers son diamètre aérodynamique⁵ (Da). Il peut varier de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. Si la réglementation use principalement du terme PM_x (*Particulate Matter*) qui définit une population de particules de taille inférieure à une taille limite X (i.e. $PM_{2.5}$ définit les particules avec un diamètre aérodynamique inférieur à $2.5 \mu m$), on préférera distinguer les particules selon des gammes de taille appelées mode. La Figure 1.1 illustre les principaux modes granulométriques de l'aérosol urbain ; en nombre et en volume (homogène à la distribution en masse). La fraction de l'aérosol dont le diamètre est supérieur à $1 - 2 \mu m$ est classiquement désignée de mode grossier (*coarse mode*) et la fraction dont le diamètre est inférieur à $1 - 2 \mu m$ correspond au mode fin (*fine mode*). Ce dernier se subdivise selon le mode de nucléation ($Da < 10 \text{ nm}$), le mode d'Aitken ($10 < Da < 100 \text{ nm}$) et le mode d'accumulation ($100 \text{ nm} < Da < 1 \mu m$).

La taille des particules dépend de leur processus de formation ou mécanisme d'injection dans l'atmosphère. Les particules du mode grossier résultent de processus mécaniques d'émission (érosion éolienne des sols, remise en suspension de débris divers). Ce mode regroupe également les sels marins ou encore les pollens. Pour le mode fin, les particules sont issues essentiellement de processus chimiques. Les processus de nucléation homogène donnent naissance à des particules appartenant au mode de nucléation. Ces particules de quelques nanomètres vont grossir rapidement dans l'atmosphère par coagulation et condensation des composés gazeux à faible tension de vapeur pour former les modes d'Aitken

⁵ Le diamètre aérodynamique est défini comme le diamètre d'une sphère de densité unitaire ayant la même vitesse de décantation (ou sédimentation, ou encore vitesse terminale de chute) que la particule dans un fluide au repos (Delmas, 2005).

et d'accumulation. Notons que les processus de combustion génèrent préférentiellement des particules dans le mode d'Aitken.

La taille de l'aérosol est le paramètre déterminant gouvernant son temps de résidence dans l'atmosphère. Dans les modes de nucléation et d'Aitken, le temps de résidence de l'aérosol est de quelques minutes à quelques heures. Le temps de résidence de l'aérosol appartenant au mode d'accumulation peut atteindre plusieurs jours, impliquant ainsi qu'il soit transporté sur de longues distances. Dès lors il est susceptible d'impacter l'environnement et les populations à une échelle régionale et au-delà. Il est éliminé de l'atmosphère par dépôt sec sur toutes les surfaces disponibles (sol, bâtiments, feuillage, ...) par gravitation ou diffusion, ou par dépôt humide après incorporation dans les nuages (*wash out*) ou lessivage par les précipitations (*rain out*). Enfin les particules du mode *coarse*, plus larges, sédimentent rapidement. Leur temps de résidence dans l'atmosphère n'est globalement que de quelques heures, transport de poussière désertique mis à part.

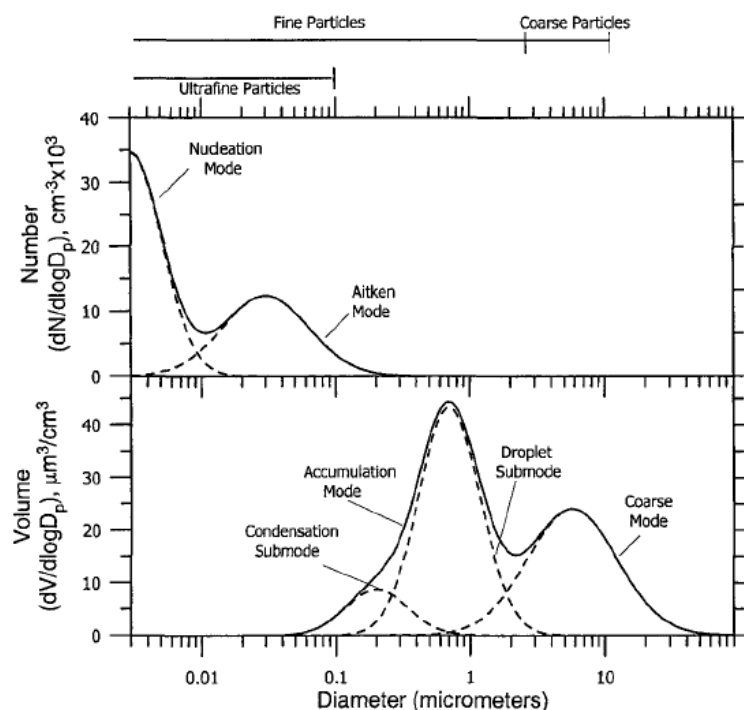


FIGURE 1.1 – Distribution granulométrique en nombre et en volume d'une même population de particules atmosphériques (Seinfeld and Pandis, 2006).

Si la composition chimique relative de l'aérosol est amenée à varier d'un site à l'autre, on retrouve néanmoins les mêmes composantes principales : une fraction carbonée, une fraction inorganique, les sels marins, les poussières minérales et les métaux (Figure 1.2). La fraction carbonée est détaillée en section 1.2 de ce manuscrit. La fraction inorganique regroupe le sulfate (SO_4^{2-}), le nitrate (NO_3^-), et l'ammonium (NH_4^+), principalement sous les formes nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) et sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Cette fraction inorganique résulte en grande majorité de l'oxydation de précurseurs gazeux dans l'atmosphère, et dès lors est généralement associé à l'aérosol secondaire. Les processus d'oxydation des oxydes d'azote (NO_x) et des composés soufrés produisent principalement les acides nitrique (HNO_3) et sulfurique (H_2SO_4) qui seront, au moins partiellement, neutralisés par l'ammoniac (NH_3) émis

notamment par les activités agricoles. Les oxydes d'azote sont, quant à eux, émis dans l'atmosphère par tous les processus de combustion (combustion de fuels fossiles ou de biomasse). A l'échelle globale, les principaux précurseurs gazeux soufrés regroupent le SO₂ résultant de la combustion d'énergies fossiles soufrées ou injecté dans l'atmosphère par les éruptions volcaniques et le sulfure de diméthyle (DMS) issu du métabolisme et des cadavres du phytoplancton. Les sels marins produits à la surface de l'eau par l'éclatement des bulles d'air notamment, sont composés majoritairement de chlore (Cl⁻) et de sodium (Na⁺). Les poussières minérales dites *dust* qui proviennent de l'érosion éolienne des sols, des déserts, de processus d'abrasion liés au transport routier, et de divers processus industriels contiennent une très grande majorité de métaux (silice, aluminium...).

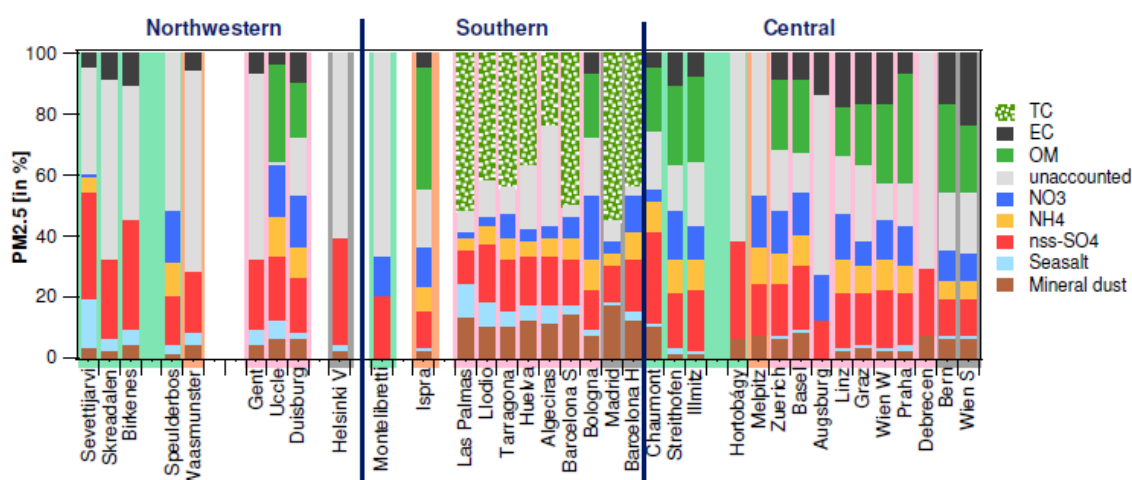


FIGURE 1.2 – Composition chimique relative des PM_{2.5} pour une multitude de sites en Europe. TC réfère au carbone total, EC au carbone élémentaire, et OM à la matière organique. En vert sont les sites ruraux, en orange, ceux proches ville, en rose, les sites urbains, et en gris, les sites proches trafic (Repris de Salameh, 2015, adapté de Putaud et al., 2010).

La taille et la composition chimique de l'aérosol déterminent son impact sur notre santé et notre environnement. Ainsi les particules les plus fines (< 0.1 µm) sont susceptibles de pénétrer jusqu'aux alvéoles pulmonaires (Terzano et al., 2010). Le risque associé particulièrement mis en avant est une mortalité accrue chez les personnes les plus vulnérables (personnes âgées et jeunes enfants) (Dockery et al., 1993). A l'échelle mondiale ce sont 3.3 millions de décès prématurés liés aux PM_{2.5} annoncés, principalement en Asie (Lelieveld et al., 2015). En Europe, le rapport CAFE a estimé à 370 000 le nombre de décès prématurés liés à la pollution aux particules fines et à l'ozone troposphérique (Amann et al., 2005). En France enfin, l'institut de Santé Publique Français estime ce nombre de décès prématurés dus aux PM_{2.5} à 48 000, soit 9 % de la mortalité dans le pays, derrière le tabac (15 %) et l'alcool (9 %) (Pascal et al., 2016). Au quotidien, cette pollution par les particules fines se traduit par une recrudescence de problèmes respiratoires tels que l'asthme, le cancer du poumon, l'arythmie cardiaque. Plus récemment, des études ont également pointé du doigt la pollution par les particules fines comme responsable de problèmes de diabète, de reproduction, ou encore de malformations chez les nouveaux-nés (Dales et al., 2009, Strickland et al., 2009, Gehring et al., 2010, Yi et al., 2010).

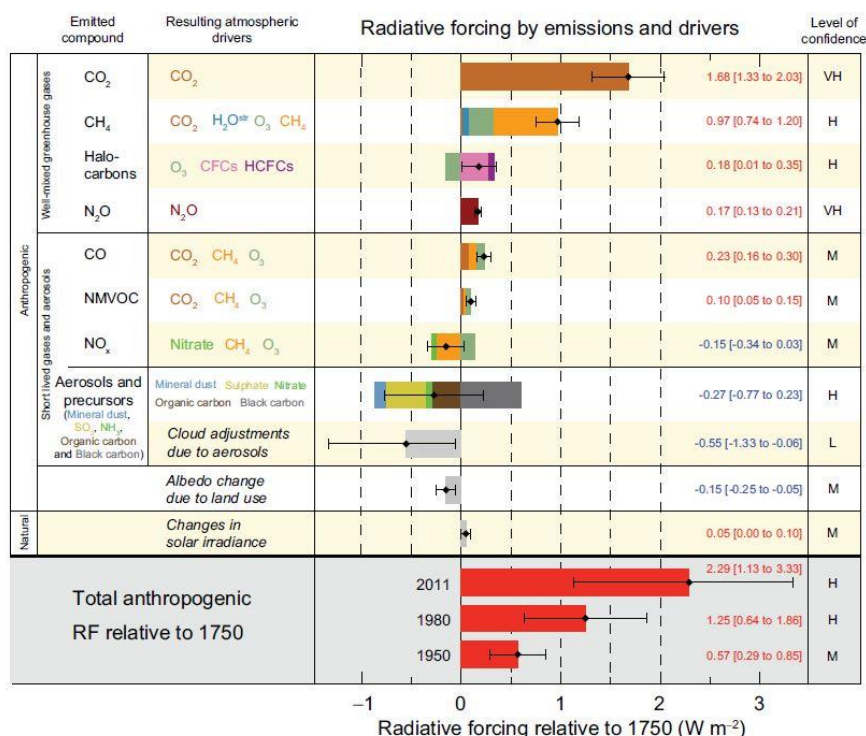


FIGURE 1.3 – Forçage radiatif (RF) des principaux constituants de l’atmosphère (Stocker et al., IPCC, 2013).

Les particules atmosphériques interagissent également avec le système climatique en agissant sur le forçage radiatif (RF) global (Penner et al., 1998). De manière directe, l’aérosol, selon sa composition chimique, est capable d’absorber ou de rétrodiffuser les radiations solaires induisant un réchauffement ou un refroidissement du climat. Le carbone élémentaire de la fraction carbonée est un agent particulièrement important de ce forçage radiatif de par sa capacité à absorber les rayonnements lumineux (Bond et al., 2013). Le forçage radiatif direct par le carbone élémentaire est estimé en 2013 à 0.5 W.m^{-2} (Stocker et al., IPCC, 2013) soit 22 % du forçage radiatif total. C’est bien supérieur aux estimations annoncées par l’IPCC en 2007 (0.1 W.m^{-2}). Cet effet est cependant compensé par le forçage radiatif négatif des autres composantes de l’aérosol, notamment le carbone organique et le sulfate (Figure 1.3). On estime le forçage radiatif total de ces autres composantes de l’aérosol à environ -0.8 W.m^{-2} . Dès lors l’aérosol contribue directement à un forçage radiatif net de -0.3 W.m^{-2} . A noter les larges incertitudes qui demeurent sur ces résultats, liées principalement aux différentes approches et considérations de base des modèles pour les calculs. L’aérosol affecte aussi de manière indirect ce forçage radiatif de par ces interactions avec les nuages (Novakov and Penner, 1993, Seinfeld et al., 2016). Il intervient dans le mécanisme de formation des nuages comme noyaux de condensation (Condensation Cloud Nuclei – CCN) et contribue ainsi à augmenter la couverture nuageuse (et à modifier la fréquence des précipitations (Stevens and Feingold, 2009)). Or, les nuages par rétrodiffusion des rayonnements solaires induisent un refroidissement global. Ce forçage indirect est potentiellement très significatif (RF = -0.55 W.m^{-2}) mais demeure très incertain. Considérant l’effet indirect et direct, on estime à -0.9 W.m^{-2} le forçage radiatif net total par l’aérosol.

1.2. La fraction carbonée

1.2.1. Définitions

La fraction carbonée est une composante majeure et ubiquiste de l'aérosol à travers le monde qui peut représenter selon les sites entre 10 % et 70 % de la masse totale de l'aérosol (Jacobson et al., 2000; Delmas, 2005; Kanakidou et al., 2005; Putaud et al., 2010), et dont l'origine en partie anthropique (section 1.2.2 et 1.3.3) la rend particulièrement d'intérêt. C'est une fraction complexe, le plus souvent subdivisée en deux sous-fractions : le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC). Néanmoins ces deux sous-fractions n'ont pas de définition chimique précise, ou plus exactement, elles peuvent être définies de plusieurs façons. Elles existent dans un continuum de la composition chimique de l'aérosol, et les définitions usuelles pour les distinguer sont intimement liées à l'instrumentation utilisée pour les quantifier (Figure 1.4).

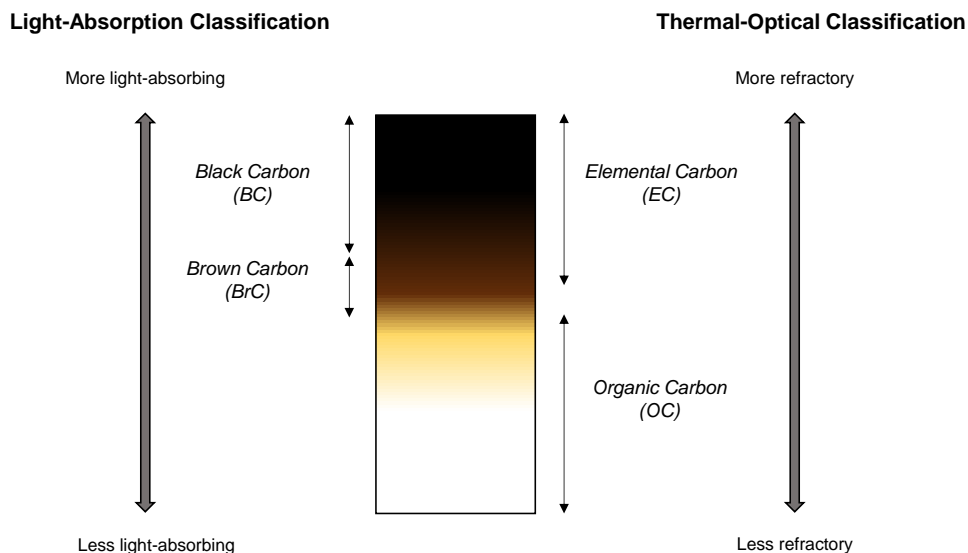


FIGURE 1.4 – Illustration des différentes sous-fractions de la fraction carbonée de l'aérosol classées selon les propriétés exploitées par les instruments pour les mesurer.

Le carbone élémentaire (EC) est la fraction constituée d'atomes de carbone non-fonctionnalisés et hautement polymérisés. Elle est reconnaissable par sa couleur noire et sa résistance aux très hautes températures. En ce sens, la communauté préférera utiliser le terme EC lorsque la fraction de carbone élémentaire est mesurée en exploitant les propriétés thermiques de l'aérosol et *black carbon* (BC) ou carbone-suie lorsqu'elle est mesurée en exploitant les propriétés optiques de celui-ci (cette fraction domine l'absorption de la lumière aux longueurs d'ondes de l'UV-visible) (Andreae and Gelencsér, 2006). A noter, la littérature peut également faire usage du simple terme *suie* ou *soot* en anglais pour désigner cette fraction même si au sens propre du terme, *suie* définit le mélange complexe des fractions de carbone élémentaire et de carbone organique. L'EC est primaire et non réactif (Bond, 2004). Il résulte de la réaction de combustion à hautes températures d'énergie fossile ou de biomasse. Ces dernières années, s'appuyant sur les propriétés optiques de l'aérosol, un nombre croissant de publications ont également mis en évidence le *brown carbon* (BrC), fraction à l'interface du

carbone élémentaire et du carbone organique et qui se réfère à la fraction de carbone organique capable d'absorber la lumière à des longueurs d'ondes similaires à celles du *black carbon*. Le *brown carbon* serait très largement émis par la combustion de biomasse (Kirchstetter et al., 2004, Washenfelder et al., 2015).

Le carbone organique (OC) est la fraction du carbone associé à l'ensemble des composés organiques fonctionnalisés. Elle est une fraction complexe, composée de plusieurs milliers de molécules organiques. Pour traduire le niveau de fonctionnalisation de l'OC par les autres atomes constitutifs de la matière organique de l'aérosol (O, N...), on utilise généralement les termes *Organic Matter* (OM) ou *Organic Aerosol* (OA) selon la littérature. On utilise le ratio OM/OC, compris généralement entre 1 et 3, pour passer d'un terme à l'autre (Aiken et al., 2008). Ce ratio, indispensable pour établir des bilans de masse, est caractéristique d'une population de particules dans un environnement et pour une saison donnée. Le carbone organique à une origine à la fois primaire et secondaire. Les sections 1.2.2 et 1.2.3 s'attachent à proposer une vision la plus exhaustive possible de ces sources et des mécanismes de formation impliqués.

1.2.2. L'aérosol organique primaire (POA)

1.2.2.1. Source et budget global de POA

L'aérosol organique primaire (POA) représente la fraction de l'aérosol organique directement émise dans l'atmosphère. Les sources sont multiples : la combustion – d'énergies fossiles, de biomasse, de déchets – la cuisson des aliments, les processus industriels, les sources marines via la matière organique contenue dans l'aérosol marin, la végétation via la remise en suspension de débris ou l'abrasion des cires vasculaires par le vent, ou encore les particules biologiques (virus, bactéries, spores). Le Tableau 1.1 regroupe les flux annuels d'émission de la fraction carbonée primaire (carbone élémentaire et carbone organique primaire (POC et/ou POA)) de l'aérosol issu de la combustion et estimés depuis ces trente dernières années à partir de facteurs d'émission (EF)⁶. La liste n'est pas exhaustive ; elle regroupe néanmoins les sources les plus importantes.

Le carbone organique représente entre 40 % et 90 % de la fraction carbonée totale émise. La source *open burning* qui inclue la combustion de déchets verts et les feux (naturels) de forêt ou de la savane est la source la plus importante de POA. Bien que revu à la baisse par rapport aux premières estimations, le flux d'émission par cette source est estimé à 35 – 45 Tg.an⁻¹, soit 58 % – 75 % des émissions totales de POA. Les émissions proviennent quasi-intégralement des feux naturels de forêts et de la savane.

Les émissions par la combustion de *biofuels* regroupent l'ensemble des émissions issues de la combustion d'énergies renouvelables pour une utilisation au quotidien (chauffage, cuisine, transport). Le chauffage au bois est donc inclus dans cette catégorie. Les différents inventaires

⁶ Un facteur d'émission est la quantité d'un polluant produit pour une activité donnée par unité de référence (kg fuel consommé, km roulé, etc.).

d'émission pour ces sources font état de valeurs assez homogènes, soit 9.2 à 11.5 Tg.an⁻¹, ou 15 % à 19 % des émissions totales de POA.

Enfin selon les estimations les plus récentes, la contribution de la combustion d'énergies fossiles (charbon, diesel, essence, etc.) demeure minoritaire à l'échelle globale : 3.5 Tg.an⁻¹ ou 7 % des émissions totales de POA.

Source	Primary Organic Carbon (POC)	Primary Organic Aerosol (POA)	Elemental Carbon (EC)	References	
Total	54.3	97.7	5.6	Lioussé et al. (1996)	
	25.0	45.0	3.4	Bond et al. (2004)	
	19.3	34.7			
Open Burning	Forest	11.2	20.2	1.2	Bond et al. (2004)
	Savannah	12.1	21.9	1.7	
	Agriculture	1.6	2.9	0.3	
	Waste	0.06	0.11	0.04	
Fuel Fossil	Total		1.3 - 8.3	Turco et al. (1983)	
		28.0	39.2	6.6	Lioussé et al. (1996)
		2.4	3.4	3.0	Bond et al. (2004)
		2.5	3.5		Dentener et al. (2006)
	Light distillate	1.1	1.5	0.1	Bond et al. (2007)
	Middle distillate	< 0.1	< 0.1	1.7	
Biofuel	Residual oil	< 0.1	< 0.1	0.2	
	Coal	1.1	1.5	0.9	
	Total	6.4	11.5	1.6	Bond et al. (2004)
		5.1	9.2		Dentener et al. (2006)
Total		6.3	11.3	1.5	Bond et al. (2007)
		90.0		10.0	Kiehl et Rodhe (1995)
Total		81.0	136.9	12.0	Lioussé et al. (1996)
		33.9	59.9	8.0	Bond et al. (2004)
			56 (34 - 144)		Tsigaridis et al. (2014)
		47		Dentener et al. (2006)	

Conversion from POA to POC with OM/OC = 1.8 for biofuel and open burning emissions and 1.4 for traffic

TABLEAU 1.1 – Flux d'émissions global en Tg.an⁻¹ de la fraction carbonée de l'aérosol primaire (d'après Turco et al., 1983; Kiehl and Rodhe, 1995; Lioussé et al., 1996; Bond, 2004; Bond et al., 2007; Dentener et al., 2006).

Les émissions de POA par ces sources ne sont pas homogènes sur l'ensemble du globe. Le budget global inclut des disparités géographiques qui sont très largement le reflet de la nature d'un milieu et des modes de vie de sa population. Ainsi, les émissions par les sources anthropiques (combustion d'énergies fossiles et de *biofuels*) sont principalement présentes dans l'hémisphère Nord qui regroupe près de 90% de la population humaine. Les émissions par les feux de forêts prédominent quant à elles aux tropiques (Jimenez et al., 2009). Par continent (Figure 1.5), l'Asie est le plus large émetteur de POA anthropique (à hauteur de 54 %), principalement via les émissions par la combustion de *biofuels*. L'Europe ne représente que 6 % de ce type d'émissions.

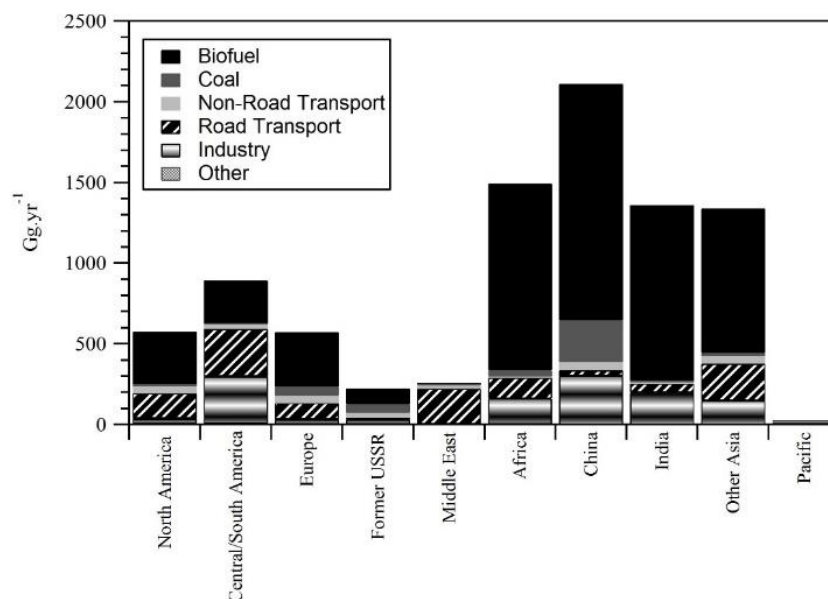


FIGURE 1.5 – Emissions anthropiques annuelles de POC par secteur et par région du monde (d'après Bond, 2004).

1.2.2.2. Origine de POA durant la combustion

L'aérosol organique primaire émis par la combustion résulte de l'accumulation de composés volatils sur des plus petites particules. L'étude de flammes en laboratoire a mis en évidence le rôle essentiel des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (PAHs) avec au moins 3 ou 4 cycles aromatiques comme précurseurs de ces particules (Richter and Howard, 2000). Le mécanisme proposé pour la formation du premier cycle aromatique est l'addition initiale d'espèces en C₃ et C₄ sur l'acétylène gazeux libéré par la combustion (Figure 1.6). Les blocs de départ sont amenés à former les PAHs selon le mécanisme dit mécanisme HACA pour *hydrogen abstraction acetylene addition* (Wang, 2011). Par nucléation (voir section 1.2.3.3), les PAHs en phase gazeuse viennent former des nucléi dont le diamètre est généralement inférieur à 2 nm. Les nucléi continuent de grossir jusqu'à une taille intermédiaire inférieure à 5 nm de diamètre, puis coagulent entre eux pour former des unités plus grosses. Les composés volatils libérés au cours de la combustion condensent sur ces noyaux pour à leur tour faire grossir les particules. A l'émission, ce type de particules possède un diamètre aérodynamique compris entre quelques

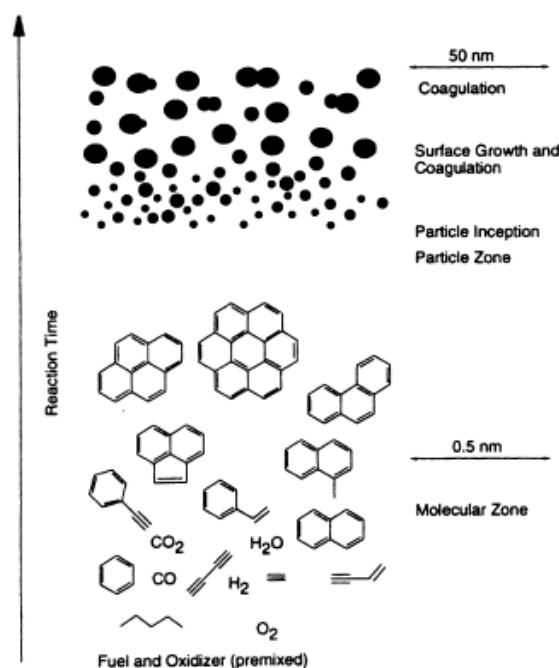


FIGURE 1.6 – schéma simplifié de la formation des PAHs et des particules fines lors d'une combustion (Richter and Howard, 2000).

dizaines de nm pour les particules issues de la source véhiculaire (Lighty et al., 2000) et jusqu'à 200 – 300 nm pour les particules issues de la combustion de biomasse (Hosseini et al., 2010).

La quantité de PAHs formée et de façon implicite le taux d'émission d'aérosol organique sont régis par des processus divers et compétitifs. A basse température (≈ 400 °C) très peu de PAHs sont formés. A des températures supérieures à 950 °C environ, ils sont oxydés, et les noyaux de condensation diminuent alors en taille (Figure 1.7). Ainsi la quantité d'oxygène et la température du mélange influent très largement sur la quantité de particules émises dans l'atmosphère (Van Loo and Koppejan, 2008).

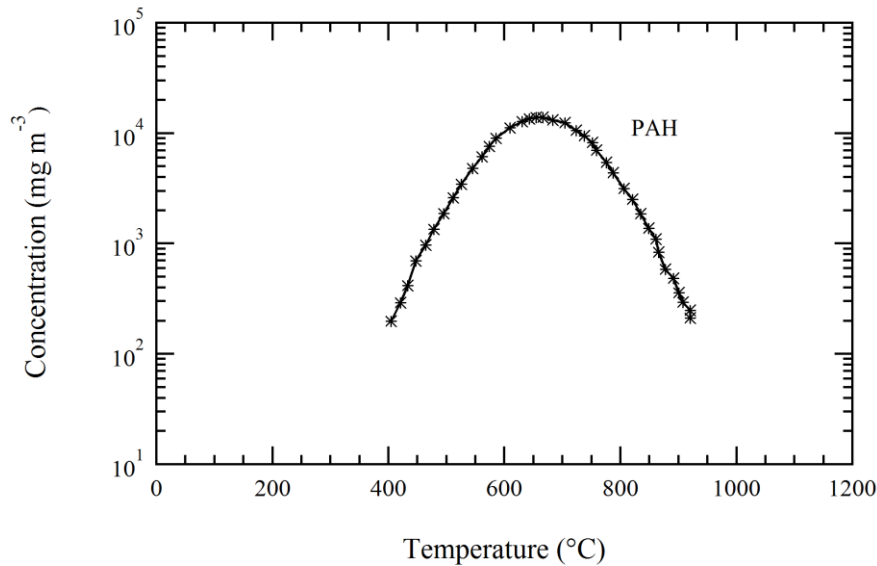


FIGURE 1.7 – Influence de la température de combustion sur l'émission de PAHs lors d'une combustion. L'émission maximale de PAHs se situe aux alentours de 750 °C (Van Loo and Koppejan, 2008).

1.2.3. L'aérosol organique secondaire (SOA)

1.2.3.1. Vision traditionnelle et nouvelles considérations

Selon la vision traditionnelle de l'aérosol organique qui a prévalu jusqu'au milieu des années 2000, le POA était considéré comme une fraction peu volatile et relativement inerte dans l'atmosphère. L'aérosol organique secondaire (SOA) était défini comme le produit de l'oxydation de composés organiques volatils (VOCs) et du transfert d'une fraction de leurs produits d'oxydation vers la phase particulaire s'additionnant ainsi au POA.

On sait désormais cette vision, si ce n'est obsolète, totalement insuffisante pour décrire la complexité de l'aérosol organique et de son évolution dans l'atmosphère. L'aérosol organique primaire se compose d'un grand nombre de molécules aux propriétés physico-chimiques très variées. Parmi ces propriétés la volatilité joue un rôle clef et s'étend sur une très large gamme (voir encadré) : des composés à faibles volatilité jusqu'aux composés semi-volatils à l'image de certains des PAHs. De récents travaux ont mis en évidence l'importance des processus de volatilisation du simple fait du processus de dilution entre le point d'émission et l'air ambiant

(Lipsky and Robinson, 2006, Robinson et al., 2007). L'importance de ce processus est illustrée Figure 1.8 à travers les facteurs d'émission d'un véhicule diesel déterminés à plusieurs niveaux de dilution. Cette figure met en évidence que près de 75 % de la masse du POA s'est volatilisé entre l'effluent à la sortie du pot d'échappement et ce même effluent après un niveau de dilution homogène avec les conditions atmosphériques ambiantes. Une fois re-volatilisés ces composés semi-volatils émis sous forme particulaire sont autant de précurseurs potentiels capables d'être oxydés et à leur tour participer à la formation de SOA. Ainsi, il devient difficile d'établir une frontière claire entre POA et SOA.

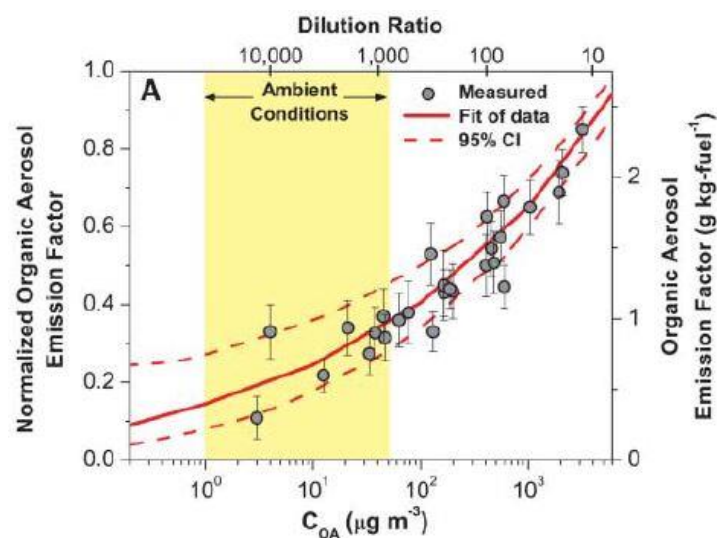


FIGURE 1.8 – Impact de la dilution sur la volatilisation des émissions primaires d'un véhicule diesel – Etude en chambre de simulation atmosphérique. Ici c'est près de 75 % de la masse de la fraction organique présente en phase particulaire qui s'est volatilisée au cours du processus de dilution (Robinson et al., 2007).

Différentes gammes de volatilité

La concentration de saturation effective C^* est une propriété semi-empirique propre à un composé et qui ne dépend que de la température (Pankow, 1994). Dans le contexte de l'approche Volatility Basis Set (VBS) (Donahue et al., 2011; N. M. Donahue et al., 2012a), qui pose les bases de la modélisation pour prédire l'évolution de l'aérosol organique, Donahue et al. (2009) ont défini à partir du C^* plusieurs classes de composés qui participent à la masse de l'aérosol organique : (i) les *Extremely Low Volatility Organic Compounds* ($C^* < 10^{-4} \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) – *ELVOCs*, (ii) les *Low Volatile Organic Compounds* – *LVOCs* ($C^* = 0.01 - 0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), (iii) les *Semi Volatile Organic Compounds* – *SVOCs* ($C^* = 1 - 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), (iv) et les *Intermediate Volatility Organic Compounds* – *IVOCs* ($C^* = 10^3 - 10^6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). (v) Les *VOCs* ($C^* > 10^6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ne participent pas directement à la masse de l'aérosol.

La capacité des composés semi-volatils à se volatiliser ou à condenser est un paramètre critique du processus de formation de l'aérosol organique secondaire. Elle est exprimée selon le modèle théorique développé par Pankow dans les années 1990 (Pankow, 1994), étendu à la problématique du SOA par Odum (Odum et al., 1996), et revisité depuis par Donahue et al. (2009). Le modèle décrit la répartition (ξ) d'un composé entre la phase particulaire et la phase gazeuse selon sa concentration de saturation C^* , exprimé en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, et la concentration

massique en aérosol organique (M en $\mu\text{g.m}^{-3}$). Soit l'équation ci-dessous où C_g est la concentration du composé en phase gazeuse, C_p sa concentration en phase particulaire, et M est la concentration massique de l'aérosol organique. On définit également K_p comme l'inverse de la concentration de saturation. K_p est proportionnel à la température et inversement proportionnel à la pression (Pankow, 1994).

$$Kp = \frac{C_p}{M.C_g} = \frac{1}{C^*} \quad \text{et} \quad \xi = \frac{C_p}{C_p+C_g} = \frac{1}{1+\frac{C^*}{M}} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

On détermine alors comme illustré sur la Figure 1.9, et en accord avec cette équation que :

- si $C^* = M$, le composé est réparti de façon égale dans les deux phases,
- si $C^* < 0.1 \times M$ le composé réside quasi-intégralement dans la phase particulaire,
- si $C^* > 0.1 \times M$ le composé réside quasi-intégralement dans la phase gazeuse,
- Enfin, pour C^* compris entre $0.1 \times M$ et $10 \times M$, l'évolution du coefficient de partitionnement ξ peut être décrit comme une décroissance linéaire.

Au-delà de la concentration de saturation, propriété intrinsèque à un composé donné, la concentration en particules dans l'atmosphère est donc un paramètre déterminant gouvernant la partition gaz/particule. Comme illustré sur la Figure 1.9 un composé organique ayant une concentration de saturation de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ se trouve principalement en phase particulaire à proximité des émissions pendant que ce même composé est totalement en phase gazeuse dans des environnements ruraux.

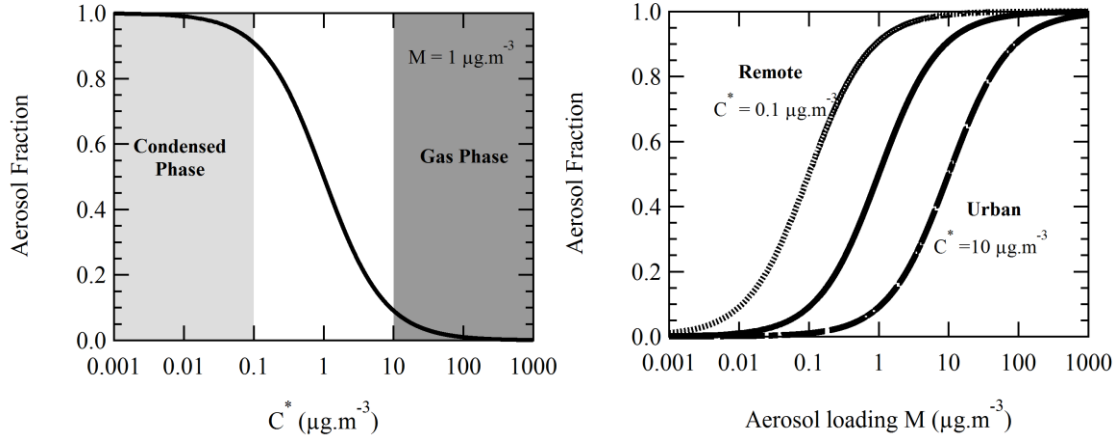


FIGURE 1.9 – Partitionnement entre la phase gazeuse et la phase particulaire selon la concentration saturante C^* avec $M = 1 \mu\text{g.m}^{-3}$ (gauche). Illustration de ce partitionnement pour des atmosphères plus ou moins polluées ($M = 0.1, 1, 10 \mu\text{g.m}^{-3}$) (droite).

1.2.3.2. Précurseurs et budget de SOA

Le budget global annuel de SOA formé estimé peut considérablement varier selon les approches utilisées. Hallquist et al. en 2009 ont proposé une revue exhaustive des travaux menés jusqu'alors. Un certain nombre des informations présentées ici s'appuie sur leurs observations. Ainsi au cours des années 2000, on estime le flux annuel d'émission de SOA entre $12 - 70 \text{ Tg.an}^{-1}$ (Kanakidou et al., 2005) (approche *bottom-up*), et $510 - 910 \text{ Tg}$ (Goldstein and Galbally, 2007) (approche *top-down*) (Tableau 1.2).

L'approche *top-down* est basée sur des mesures du milieu ambiant. A l'inverse l'approche *bottom-up* détermine le budget global d'après le rendement de formation de SOA de différents précurseurs, déterminé à partir d'expériences menées en chambre de simulation. Soit la définition du rendement ci-dessous où Y est le rendement de formation de SOA, M_{SOA} est la masse de SOA formée au cours du processus oxydatif et ΔHC la quantité de composés organiques volatils consommés ($\mu\text{g m}^{-3}/\mu\text{g m}^{-3}$).

$$Y = \frac{M_{SOA}}{\Delta HC} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

Selon la vision traditionnelle de l'aérosol organique, seuls les VOCs biogéniques et anthropiques étaient considérés comme des précurseurs de SOA.

Les VOCs biogéniques

Les VOCs biogéniques (BVOCs) émis par la couverture végétale constituent une des principales sources de SOA. Les émissions globales de ces VOCs sont 10 fois plus importantes que les VOCs anthropiques et sont estimées à environ 1150 Tg C an⁻¹ (Guenther et al., 1995, Guenther, 2006, Kanakidou et al., 2005). L'isoprène est le plus abondant d'entre eux puisqu'il représente 44 % environ des émissions annuelles de BVOCs. Bien que son rendement de formation de SOA soit relativement faible (1 % - 5 %) (Carlton et al., 2009 et références), les très importantes quantités émises dans l'atmosphère font de l'isoprène un important pourvoyeur de SOA à l'échelle globale. Les monoterpènes sont les composés les plus émis après l'isoprène (11 % des émissions de BVOCs) parmi lesquels l' α -pinène et le limonène sont majoritaires (25 % et 16 % des monoterpènes) (Guenther et al., 1995, Kanakidou et al., 2005). Les rendements de formation sont extrêmement variables (10 % - 50 %). Ils dépendent des conditions de température, d'humidité, de concentration en oxydants, du rayonnement, de la présence initiale ou de non de particules (*seeds*), et de la nature de celles-ci (acidité par exemple) (Donahue et al., 2005, Ng et al., 2007, Lee et al., 2016). Parmi les autres BVOCs émis, les sesquiterpènes, moins abondants mais présentant des rendements de formation de SOA très élevés (> 75 %) (Kanakidou et al., 2005) constituent des composés d'intérêt particulier en termes de budget global de SOA.

Les VOCs anthropiques

Les VOCs émis par les sources anthropiques (combustion d'énergies fossiles et de *biofuels*) sont également des précurseurs importants de SOA. Les plus récents inventaires de la base de données EDGAR (pour Emissions Database for Atmospheric Research) font état d'environ 127 Tg émis annuellement pour ce type d'émissions (Spracklen et al., 2011)⁷. Ce sont des Hydrocarbures Non-Méthaniques (NMHC), des VOCs oxygénés (OVOCs), ou des VOCs halogénés. Parmi les NMHC, les composés aromatiques émis notamment par les sources véhiculaires sont des précurseurs importants de SOA dans les zones urbaines, longtemps

⁷ Pas anthropiques, mais issus du même processus de combustion, les VOCs par les feux de forêt représentent un flux annuel d'émission de 49 Tg.

considérés comme les plus importants. Les flux d'émission sont estimés à 6.7 Tg.an^{-1} pour le toluène, 4.5 Tg.an^{-1} pour le xylène, 0.8 Tg.an^{-1} pour le triméthylbenzène, et 3.8 Tg.an^{-1} pour les autres aromatiques, soit 10 – 15 % des VOCs anthropiques selon les estimations. Les rendements de formation de SOA pour l'ensemble de ces précurseurs varient selon les études, entre 5 % et 60 % (Kanakidou et al., 2005).

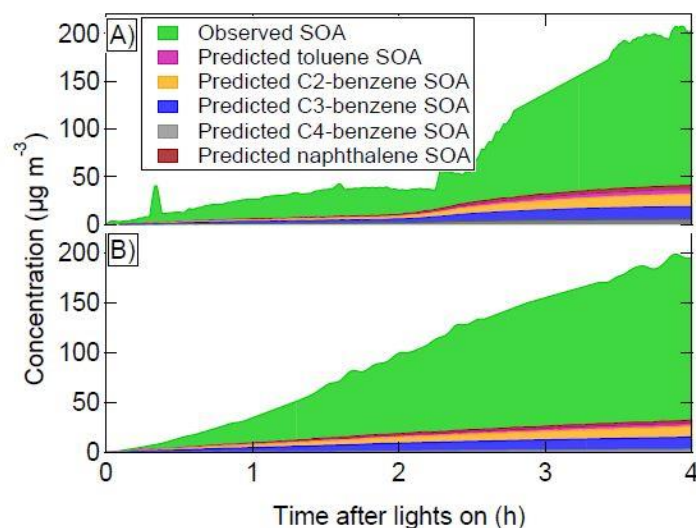


FIGURE 1.10 – Comparaison entre SOA formé et SOA prédit à partir des rendements de précurseurs aromatiques traditionnels pour des émissions d'un véhicule essence (Platt et al., 2013).

Cependant, plusieurs auteurs ont depuis démontré que la considération de ces seuls précurseurs traditionnels ne permettait pas de contraindre les concentrations de l'aérosol organique secondaire mesurées. Les écarts entre les concentrations prédites et celles mesurées pouvant atteindre un facteur 10 (Volkamer et al., 2006, de Gouw et al., 2008, Grieshop et al., 2009b, Platt et al., 2013) (Figure 1.10).

Primary Organic Aerosol (POA)

60*	Bond et al. (2004)
47	Dentener et al. (2006)
56 (34 - 144)	Tsigaridis et al. (2014)

Secondary Organic Aerosol (SOA)

12 - 70	Kanakidou et al. (2005)
510 - 910	Goldstein and Gabally (2007)
140 (50 - 380)	Spracklen et al. (2011)
19 (13 - 121)	Tsigaridis et al. (2014)
132.0	Hodzic et al. (2016)

*Converted from POC with OM/OC = 1.8 for biofuel and open burning emissions and 1.4 for traffic

TABLEAU 1.2 – Flux d'émissions global en Tg.an^{-1} de l'aérosol organique primaire et secondaire.

Comme discuté dans la section précédente, il a été montré que d'autres précurseurs – les SVOCs et IVOCs – contribuaient de manière significative à la formation de SOA (Robinson et al., 2007, Grieshop et al., 2009a, Chacon-Madrid and Donahue, 2011, Bruns et al., 2016). Les nouvelles estimations de SOA émis annuellement (Lee-Taylor et al., 2011, Spracklen et al., 2011,

Jathar et al., 2014, Hodzic et al., 2016) (Tableau 1.2) incluent désormais ces nouveaux précurseurs. Ils permettent de mieux contraindre le budget global de SOA. L'évaluation AeroCom (Tsigaridis et al., 2014) de 31 modèles pour estimer les émissions annuelles de SOA constitue l'étude la plus récente et la plus exhaustive sur le sujet. Les auteurs y évaluent ainsi à 19 Tg.an^{-1} le SOA formé annuellement ($13 - 121 \text{ Tg.an}^{-1}$) et un temps de résidence de 5 - 15 jours.

1.2.3.3. Processus de formation de SOA

La formation de l'aérosol organique secondaire dans l'atmosphère est un processus qui peut être décrit en deux temps :

- Réactions en phase gazeuse du précurseur,
- Partitionnement des composés entre la phase gazeuse et la phase particulaire.

En phase gazeuse, les précurseurs sont oxydés par les principaux oxydants de l'atmosphère : le radical hydroxyle ($\text{OH}\cdot$ ou OH), le radical nitrate ($\text{NO}_3\cdot$ ou NO_3), et l'ozone (O_3).

Le radical hydroxyle OH est extrêmement réactif et abondant dans l'atmosphère. Il est en journée l'oxydant le plus important (Seinfeld and Pandis, 2006). Dans la haute troposphère (15 - 20 km d'altitude) il est principalement formé par la réaction d'un atome d'oxygène excité $\text{O}(^1\text{D})$, issu de la photolyse de l'ozone, avec H_2O (Rohrer and Berresheim, 2006). Dans la basse troposphère, OH est formé notamment à partir de la photolyse de l'acide nitreux (HONO) mais aussi à partir du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou du peroxy-méthane (CH_3OOH). On peut également citer la réaction entre le monoxyde d'azote (NO) avec le radical hydroperoxy (HO_2) et les réactions entre les alcènes et l'ozone (Atkinson et al., 1995, Elshorbany et al., 2009, Gligorovski et al., 2015). Sa concentration peut varier sur un ordre de grandeur entre hiver/été, hémisphère nord/sud, et dépend très largement de la concentration en ozone et en NO_x . En journée, la concentration du radical est comprise entre $1 - 10 \times 10^6 \text{ molécules.cm}^{-3}$, (plutôt entre $1 - 5 \times 10^6 \text{ molécules.cm}^{-3}$ en hiver, et $5 - 10 \times 10^6 \text{ molécules.cm}^{-3}$ en été) (Holloway and Wayne, 2010). Néanmoins, dans un souci de comparaison, la majorité des études utilisent une valeur moyenne (sur 24 heures) de $1 - 1.5 \times 10^6 \text{ molécules.cm}^{-3}$ pour estimer les temps de vie atmosphérique des diverses espèces.

Le radical NO_3 est formé à partir de la réaction entre l'ozone et le dioxyde d'azote (NO_2) émis par le trafic routier. Durant la journée, il est dégradé par réaction photochimique et réagit rapidement avec NO , de sorte que sa durée de vie atmosphérique est extrêmement courte (quelques secondes) (Seinfeld and Pandis, 2006) et sa concentration de l'ordre du ppt environ. La nuit, en revanche, sa concentration peut atteindre plusieurs centaines de ppt allant même parfois jusqu'à prédominer sur OH . On considère une concentration moyenne de nuit de $5 \times 10^8 \text{ molécules.cm}^{-3}$ (environ 20 ppt) (Atkinson and Arey, 2003).

L'ozone troposphérique est l'un des principaux constituants du smog photochimique repéré à Los Angeles pour la première fois dans les années 40 - 50 (Seinfeld and Pandis, 2006). L'ozone résulte d'une chimie complexe dont la description complète sort du cadre de ce manuscrit. Toutefois l'accumulation d'ozone dans les basses couches de l'atmosphère n'est possible que si le processus de conversion de NO en NO_2 par réaction avec O_3 est concurrencé

significativement par la réaction entre NO et les radicaux alkylperoxy ($\text{RO}_2\bullet$) ; radicaux issus de l'oxydation des VOCs par OH. Ainsi la production d'ozone est fonction de la concentration en VOCs et en NO_x . La concentration moyenne d'ozone dans la troposphère varie typiquement entre 20 ppb et 60 ppb. A proximité des milieux urbains, il n'est cependant pas impossible de relever des concentrations dépassant les 100 ppb.

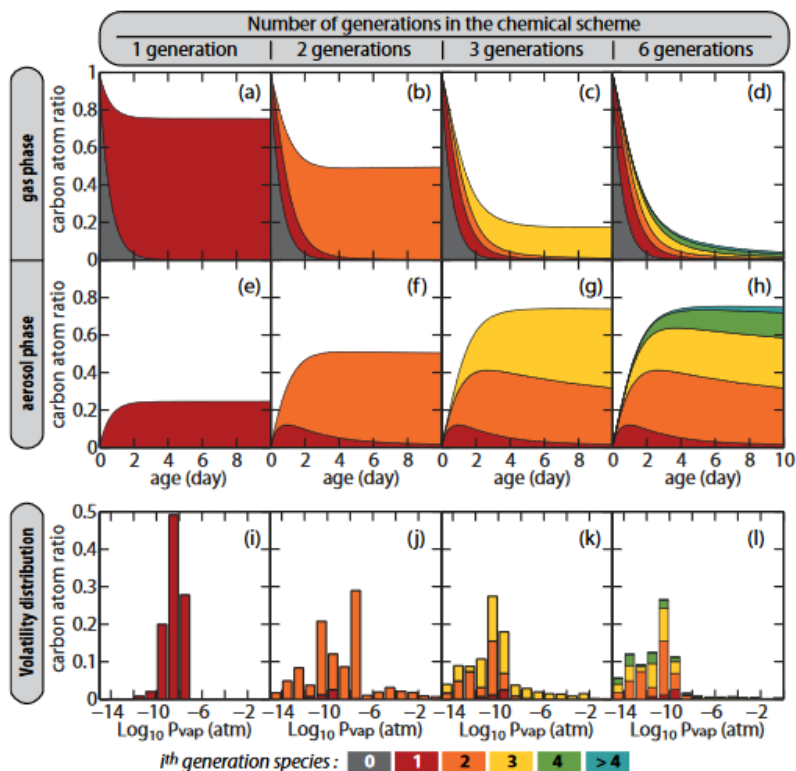


FIGURE 1.11 – Illustration du processus multigénérationnel mis en jeu dans la formation de SOA (pour l'IVOC hexadécane). La volatilité du mélange diminue à chaque nouvelle oxydation (génération) tandis que la concentration des composés de la phase gazeuse diminue et que la masse de l'aérosol organique augmente (Aumont et al., 2012).

Le mécanisme de formation de SOA est un processus dit multigénérationnel (Figure 1.11). Les réactions successives en phase gazeuse des précurseurs de SOA avec les oxydants de l'atmosphère forment des produits d'oxydation moins volatils que les précurseurs de départ. Les sous-produits sont amenés à se condenser pour former l'aérosol organique secondaire. Le mécanisme précis de ces réactions multigénérationnelles a été très largement étudié pour de nombreux VOCs précurseurs (Atkinson and Arey, 2003, Aumont et al., 2005, Kroll and Seinfeld, 2008, Karl et al., 2009, Aumont et al., 2012, Ziemann and Atkinson, 2012). De manière simplifiée et comme résumé sur la Figure 1.12, l'oxydation des précurseurs est initiée par les oxydants atmosphériques OH, NO_3 , O_3 , et conduit à la formation des radicaux alkyl $\text{R}\bullet$. Par réaction avec O_2 , ils forment des radicaux alkylperoxy $\text{RO}_2\bullet$, qui à leur tour sont transformés en peroxydinitrates (ROONO_2), nitrates organiques (RONO_2), hydroperoxydes (ROOH), en alcools (ROH) ou en composés carbonyles (RO). La tension de vapeur du composé formé est directement liée au type de fonctionnalisation de celui-ci comme présenté sur le Tableau 1.3. L'ajout d'un groupement hydroxyle par exemple, diminue la tension de vapeur de près de 500

fois plus que l'ajout d'un groupement cétone, à squelette carboné identique. En revanche, l'influence de l'ajout d'un atome de carbone est minime par rapport à l'addition de groupements oxydés.

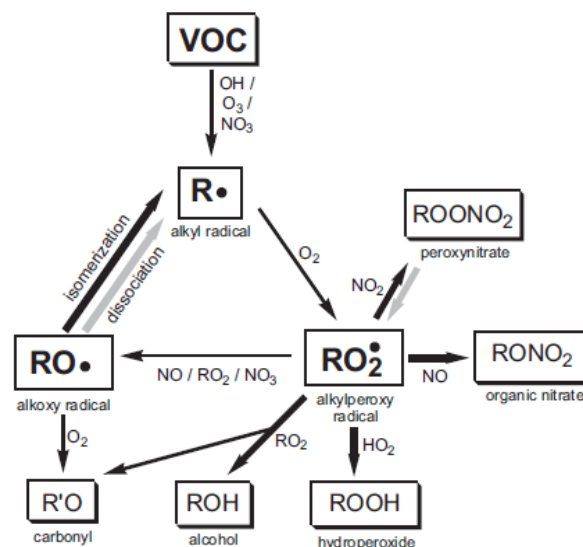


FIGURE 1.12 – Schéma réactionnel des VOCs dans l'atmosphère (Kroll and Seinfeld, 2008).

Groupe Fonctionnel	Structure	Changement en tension de vapeur (298 K) ^a
Cétone	-C(O)-	0.1
Aldéhyde	-C(O)H	0.085
Hydroxyle	-OH	5.7×10^{-3}
Hydroperoxyde	-OOH	2.5×10^{-3}
Nitrate	-ONO ₂	6.8×10^{-3}
Acide Carboxylique	-C(O)OH	3.1×10^{-4}
Acide Peroxy	-C(O)OOH	3.2×10^{-3}
Peroxy-nitrate Acyle	-C(O)OONO ₂	2.7×10^{-3}
Carbone Extra	-CH ₂ -, etc	0.35

^aFacteur multiplicatif

TABLEAU 1.3 – Effet de l'addition d'un groupement fonctionnalisé sur la tension de vapeur d'un composé (Kroll and Seinfeld, 2008).

La formation de SOA, à travers les mécanismes qu'elle implique, est très similaire à la formation de POA au cours de la combustion. La nucléation régit la transformation d'une phase α (ici la phase gazeuse) vers une phase β (la phase particulaire). A ce stade, les particules formées sont ultra-fines, de l'ordre du nanomètre (section 1.1), mais très nombreuses. On distingue la nucléation homogène (homo-moléculaire ou hétéro-moléculaire) qui implique la nucléation sur des embryons en phase gazeuse, et la nucléation hétérogène qui implique la nucléation sur un corps étranger (ions ou particule) (Delmas, 2005). La coagulation est l'accumulation des plus petites particules et des nucléi entre eux, qui participe à augmenter la taille mais à en diminuer le nombre. La coagulation s'accompagne généralement de la condensation de gaz sur les particules qui à leur tour participent à faire grossir l'aérosol (Figure 1.13). La condensation des espèces gazeuses semi-volatiles est régie par les mêmes lois que celles décrites dans la section 1.2.3.1.

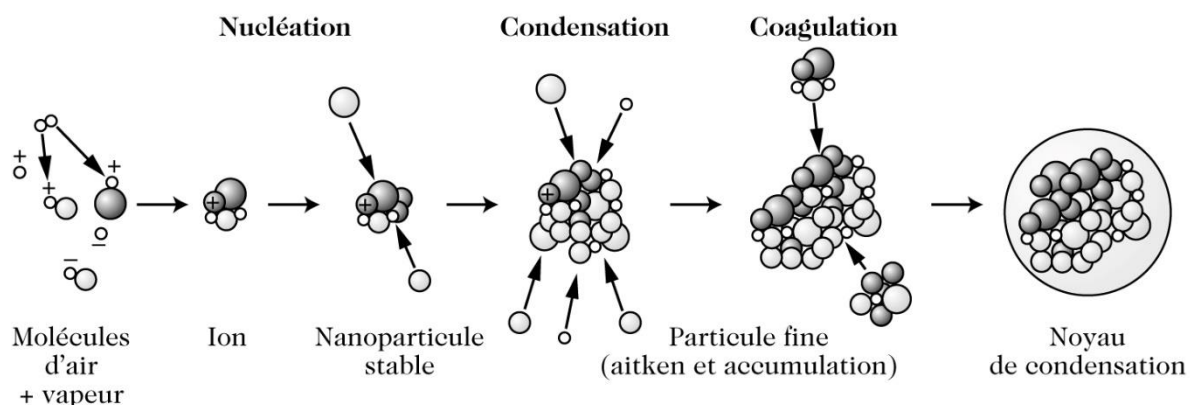


FIGURE 1.13 – Cycle de vie des particules atmosphériques depuis la nucléation à partir de molécules d'air et de vapeurs organiques, et jusqu'à la formation de noyaux de condensation des nuages (Delmas, 2005).

1.2.4. Vieillessement de l'aérosol organique

Avec un temps de résidence des particules dans l'atmosphère (du mode d'accumulation) de l'ordre de plusieurs jours, les fractions primaires et secondaires de l'aérosol organique sont amenées au cours du temps à interagir avec les autres constituants de l'atmosphère. Ces interactions induisent une modification des propriétés physico-chimiques de l'aérosol organique (hygroscopicité, taille, capacité d'absorption et de diffusion de la lumière, volatilité, état d'oxydation). Le terme vieillissement ou *ageing* en anglais englobe ainsi l'ensemble des processus oxydatifs et non-oxydatifs qui participent à ces modifications.

Parmi les processus non-oxydatifs, l'oligomérisation – soit l'accrétion entre elles de différentes espèces organiques dans la phase particulaire – conduit à la formation de composés à haut poids moléculaire, moins volatils, dont probablement une part importante des *humic-like substances* (HULIS). En phase gazeuse et à l'interface entre les phases gazeuse et particulaire, la fragmentation (scission de liaisons carbone – carbone) des composés organiques forme des molécules plus légères et plus volatiles. Enfin les processus d'oxydation (ou de nitration) similaires à la chimie des VOCs contribuent à former de nouvelles molécules fonctionnalisées, moins volatiles (Figure 1.14).

De manière générale, le degré d'oxydation de l'aérosol organique augmente au cours du vieillissement (Ng et al., 2011). Typiquement l'aérosol organique primaire émis par le trafic routier, riche en hydrocarbures, présente le rapport O:C des émissions anthropiques le plus faible ($\approx 0.1 - 0.15$). Le POA par les émissions de combustion de biomasse qui contient une grande variété de composés fonctionnalisés (section 1.4.4.1.) présente un rapport O:C d'environ 0.3. En revanche les fractions de l'aérosol organique oxygéné et relatif à un aérosol vieilli présente des rapports O:C d'environ 0.3 et 0.4 pour les fractions les moins oxydées et des rapports compris entre 0.7 et jusqu'à 1 pour les plus oxydées (Aiken et al., 2008, Pandis et al., 2013).

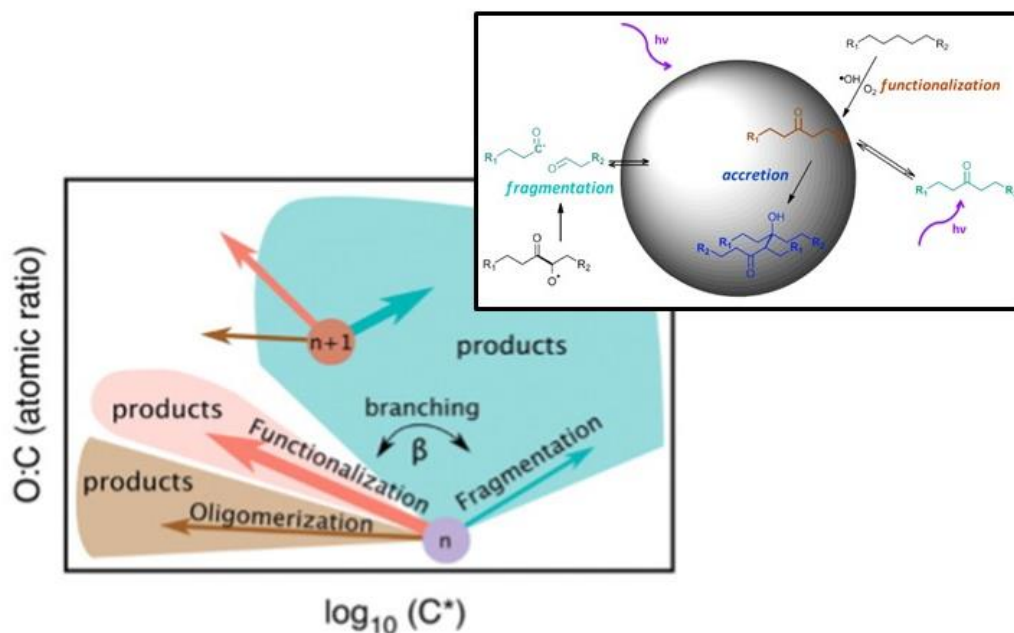


FIGURE 1.14 – Effet des différents mécanismes de vieillissement des émissions – fonctionnalisation, oligomérisation ou accrétion, fragmentation – sur la volatilité et le degré d’oxydation de l’aérosol organique. D’après Jimenez et al. (2009) et Chacon-Madrid and Donahue (2011).

Globalement et à l’exception de quelques cas, à mesure que le rapport O:C augmente, la volatilité de l’aérosol organique diminue. Si on estime les émissions primaires par le trafic ou la combustion de biomasse avec un $\log(C^*)$ compris généralement entre -2 et 1 , on note des valeurs plutôt comprises entre -5 et 0 pour les fractions de l’aérosol organique les plus âgées (Donahue et al., 2012b, Pandis et al., 2013).

L’hygroscopicité de l’aérosol caractérise sa capacité à absorber l’eau. L’hygroscopicité de l’aérosol influence sa capacité à absorber ou rétrodiffuser la lumière. Elle dépend, en première approche, de sa solubilité. Or il est démontré (Chang et al., 2010, Duplissy et al., 2011, Tritscher et al., 2011) que la fonctionnalisation et la fragmentation des composantes de la fraction organique augmente la solubilité de celui-ci. A l’inverse l’oligomérisation la diminue. Ainsi l’hygroscopicité de l’aérosol organique augmente avec la fonctionnalisation et la fragmentation et diminue avec l’oligomérisation.

Shapiro et al. (2009), Lambe et al. (2013), Sareen et al. (2013), et Nozière et al. (2015) ont également démontré la capacité de l’aérosol organique secondaire à absorber dans l’UV. Une modification de l’absorption des radiations par l’aérosol organique secondaire viendrait ainsi à modifier le forçage radiatif par les particules. Le SOA n’est cependant pas inclus dans le bilan du forçage radiatif par l’aérosol de l’IPCC en raison des nombreuses incertitudes qui demeurent quant à son budget global.

Enfin on notera que la modification de la composition chimique par le vieillissement est susceptible d’induire un impact sanitaire par la fraction secondaire possiblement différent de celui induit par la fraction primaire. Différentes études ont déjà mis en évidence le rôle de l’oxydation et de la nitration sur la toxicité et la capacité allergène de l’aérosol (Poschl, 2002,

Franze et al., 2005). En outre plusieurs études (Pourkhesalian et al., 2015; Verma et al., 2015; Tong et al., 2017; Gallimore et al., 2017; Tuet et al., 2017) se sont intéressées à la formation au cours du vieillissement de la formation des *Reactive Oxygenated Species* (ROS), principalement les peroxydes organiques et les radicaux libres, connus pour leur effet néfaste sur notre organisme (Cutler, 1991).

1.3. Résoudre la composition chimique de l'aérosol organique

1.3.1. Approche à l'échelle moléculaire

L'aérosol organique est une fraction complexe, constituée de plusieurs milliers de composés aux propriétés physico-chimiques variées dont les concentrations varient très largement selon les origines de l'aérosol (Figure 1.15). On identifie à l'échelle moléculaire, selon les sources, entre 10 % et 80 % de la fraction de l'aérosol organique représentant plus d'une centaine de molécules. Cette composition constitue l'empreinte chimique de l'aérosol organique.

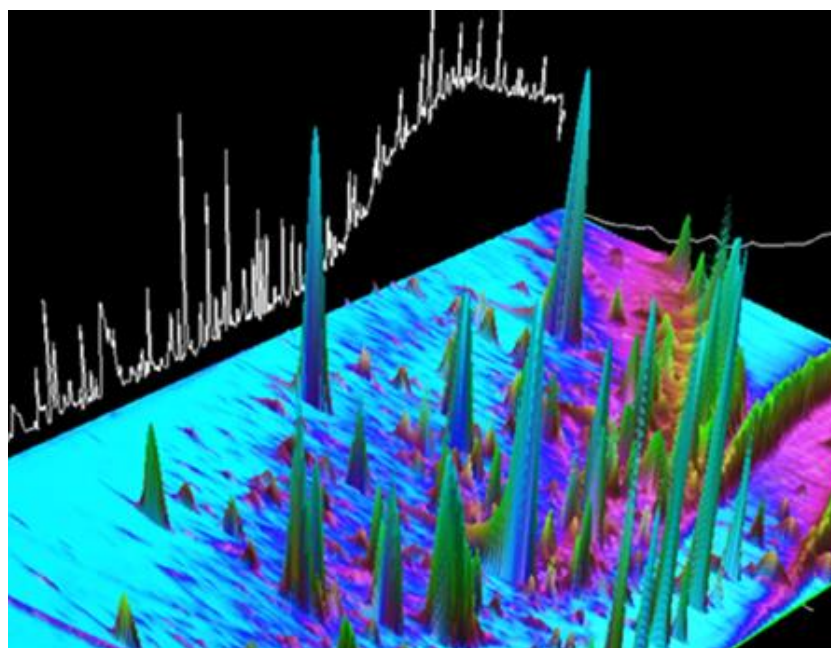


FIGURE 1.15 – Chromatogramme par chromatographie en phase gazeuse (GC) 2D-GC-ToF-MS (*Total Ion Current*) d'un échantillon d'aérosol organique urbain. Le nombre de pics reflète la complexité de l'échantillon (Nozière et al., 2015).

1.3.1.1. Revue de quelques marqueurs

De nombreux travaux ont déjà été menés pour caractériser en détail l'aérosol organique primaire des sources anthropiques : qu'on parle de chauffage au bois (Simoneit et al., 1993, Fine et al., 2001, Fine et al., 2002, 2004, Nolte et al., 2001, Schauer et al., 2001, Schmidl et al., 2008), du trafic routier (Rogge et al. 1993c, Rogge et al., 1993b, Fraser et al., 1999, Schauer et al., 2002, El Haddad et al., 2009), ou encore des émissions de *cooking* (Hildemann et al., 1991, Nolte et al., 1999, Schauer et al., 1999). Ils ont permis de mettre en évidence plusieurs marqueurs – les monosaccharides anhydrides, les méthoxyphénols, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les hopanes, les alcanes, et les acides gras – certains spécifiques d'une source. **Les monosaccharides anhydrides** et **les méthoxyphénols** issus de la combustion de biomasse et du chauffage au bois feront l'objet d'un paragraphe plus détaillé en section 1.4.4.1. de ce manuscrit.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs)

Les PAHs sont issus de la combustion de biomasse ou d'énergies fossiles, et sont associés dans les milieux urbains le plus généralement à des activités anthropiques (transport routier, chauffage au bois, chauffage au charbon, industries). Ils se répartissent sur une très large gamme de volatilité. Les plus légers – 3 cycles aromatiques – tels que le phénanthrène ou l'anthracène ne sont pas détectés dans la phase particulaire. Les plus lourds à l'inverse – 5 cycles aromatiques ou plus – à l'image du benzo[a]pyrène ne sont pas détectés en phase gazeuse. L'importance des PAHs dans la problématique de l'aérosol atmosphérique est principalement liée à leur toxicité. Ils sont reconnus comme cancérigènes avérés (Boström et al., 2002). A ce titre l'Agence de Protection Environnementale Américaine (US-EPA) a établi en 1976 une liste de 16 PAHs prioritaires à surveiller (Keith, 2015).

La famille des PAHs englobe également les dérivés méthylés, nitrés, oxygénés, et soufrés. Ces derniers ont été récemment établis comme marqueur de la source industrielle (Golly, 2014, Sylvestre et al., 2017).

Les hopanes

Les hopanes sont des hydrocarbures triterpénoides, contenant typiquement 27 à 35 atomes de carbone, associés entre eux pour former 4 à 6 cycles non-aromatiques à 6 carbones et 1 cycle à 5 carbones. Ils sont présents dans le pétrole, résultant de la transformation sur plusieurs millions d'années de micro-organismes dont les cyanobactéries dans les roches sédimentaires (Blanc and Connan, 1992) Ils sont dès lors le plus souvent associés aux émissions par le trafic routier ou plus largement la combustion d'énergies fossiles (Rogge et al., 1993b, El Haddad et al., 2009)

Les alcanes

Les alcanes – principalement linéaires (C_{10} à C_{41}) – ne sont pas propres à une source, et ils n'ont d'intérêt pour identifier l'origine de l'aérosol qu'à travers les concentrations relatives caractéristiques qu'ils peuvent présenter. Les émissions par abrasion des cires végétales sont dominées par les alcanes $> C_{20}$ et plus spécifiquement les alcanes avec un nombre de carbone impair (C_{27} , C_{29} , C_{31} , C_{33}) (Rogge et al., 1993a, Hildemann et al., 1996). Les émissions par la combustion d'énergies fossiles sont en revanche dominées par des alcanes plus légers (C_{16} – C_{21}), sans parité particulière (Rogge et al., 1993b, Schauer et al., 2001, Schmidl et al., 2008b).

Les acides carboxyliques

Les acides carboxyliques comme les alcanes ne sont pas propres à une source. Néanmoins les acides linéaires saturés et insaturés sont très largement émis lors de la friture et de la cuisson des viandes. Ils peuvent représenter jusqu'à 80 % de la composition de l'aérosol organique émis par ces sources (Rogge et al., 1991, Nolte et al., 1999, Schauer et al., 1999) ; ils sont, de fait, majoritairement associés au *cooking*.

L'empreinte chimique à l'échelle moléculaire de la **fraction secondaire** de l'aérosol organique est en revanche plus méconnue. Ainsi on ne connaît encore que relativement peu de marqueurs spécifiques de l'aérosol organique secondaire. Jusqu'à maintenant ont

principalement été identifiés des marqueurs associés aux processus d'oxydation de l'isoprène et des monoterpènes, sous-entendu des marqueurs de l'aérosol organique secondaire biogénique. C'est le cas par exemple des **tétrols** (2-méthyltétrol), de l'**acide 2-méthylglycérique**, et des **triols** (C₅-alcène triols) qui résultent de la formation d'époxy-diols dans le mécanisme de dégradation de l'isoprène, et des **acides piniques et pinoniques** ou de l'**acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA)** qui résultent de l'oxydation de l' α -pinène (Nozière et al., 2015 et références incluses).

La mise en évidence de marqueurs spécifiques de la fraction secondaire de l'aérosol organique issu de la combustion de biomasse reste encore à déterminer. Les composés nitro-aromatiques et en particulier les **méthyl-nitrocatechols** ont récemment été mis en évidence sur des sites très largement impactés par la combustion de biomasse (Kitanovski et al., 2012, Kahnt et al., 2013, Kitanovski et al., 2014, Frka et al., 2016, Gaston et al., 2016). Ils présentaient une évolution temporelle très proche de celle du lévoglucosan, le marqueur spécifique de la combustion de biomasse (section 1.4.4.1.). En outre la nature secondaire de ces composés, issus de l'oxydation du crésol en présence de NO_x, a été démontrée par Iinuma et al. (2010).

1.3.1.2. Quelle utilisation pour ces marqueurs ?

L'étude des marqueurs de l'aérosol organique parce qu'elle porte sur le degré de résolution chimique le plus fin - l'échelle moléculaire - permet d'apporter un éclairage détaillé et précis sur les sources et les processus de transformation que subit l'aérosol (Turpin et al., 2000). C'est une approche essentielle pour tenter de distinguer et quantifier les origines de l'aérosol, qu'elles soient primaires ou secondaires, biogéniques ou anthropiques.

Les marqueurs, ensemble, permettent de construire une empreinte chimique caractéristique de l'aérosol organique selon les sources d'émissions qui sera confrontée ensuite à l'empreinte globale de l'aérosol organique d'un milieu ambiant. Ainsi, il est possible *in fine* de déterminer la contribution d'une source à la concentration en masse totale de l'aérosol organique dans un milieu. C'est le principe même des études de *source apportionment* par modèles sources-récepteurs couramment menées par la communauté des sciences de l'atmosphère. A long terme ce travail doit permettre d'arrêter des décisions pertinentes pour réduire les niveaux de contamination du milieu ambiant par les particules et ainsi améliorer la qualité de l'air.

On distingue trois grandes approches pour le *source apportionment* (Viana et al., 2008) :

- Une approche basée sur l'étude simpliste de données élémentaires pour le suivi de la qualité de l'air (i.e. données de vent, concentration en PM_{2,5}, PM₁₀, etc.),
- Une approche basée sur les inventaires d'émission et les modèles de dispersion avec pour objectif de prédire l'évolution temporelle des concentrations sur un site donné,
- L'approche par modèles récepteurs - traitement statistique des données sur la composition chimique de l'aérosol sur un site récepteur.

L'approche par modèles récepteurs fait l'hypothèse de la conservation de la masse de l'aérosol entre les sources et le site récepteur. Le modèle est formalisé mathématiquement selon l'équation ci-dessous où x_{ij} est la concentration de l'espèce j dans un échantillon i , g_k

est la contribution de la source k dans un échantillon i , f_{kj} est la concentration de l'espèce j pour la source j , et e_{ij} représente les résidus, soit la différence entre la valeur prédite par le modèle et la valeur mesurée.

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

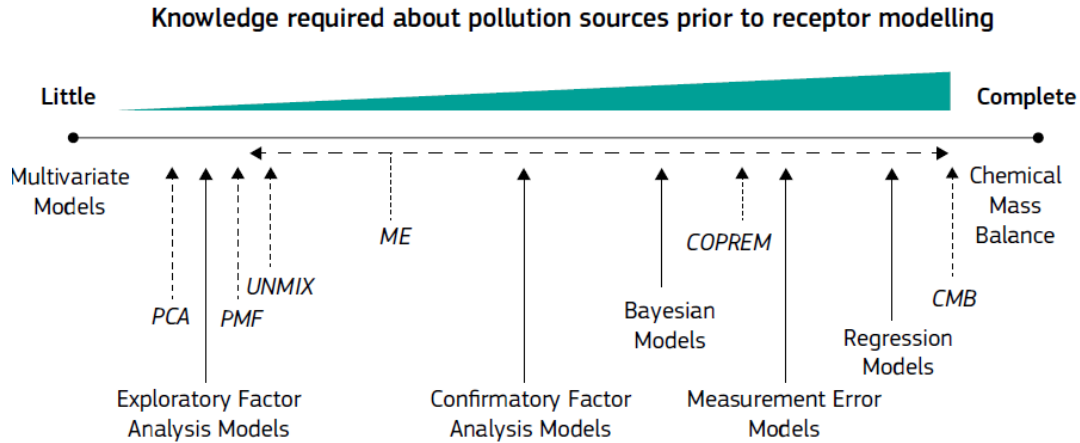


FIGURE 1.16 – Modèles récepteurs utilisés dans les méthodes de *source apportionment* (Belis et al., 2014).

Différentes méthodologies permettent de résoudre cette équation, chacune avec ses propres concepts théoriques, ses limites, et ses incertitudes (Figure 1.16). De manière générale, c'est le type de données d'entrée qui doit contraindre l'opérateur à une méthodologie plutôt qu'à une autre. L'approche par *Positive Matrix Factorization* (PMF) développée par Paatero and Tapper (Paatero and Tapper, 1994) se base sur la corrélation interne d'un jeu de données. Elle se fonde sur l'hypothèse d'empreintes chimiques de facteurs (ou de sources) constants dans le temps, avec une contribution de ces facteurs variable. Ce modèle est sans a priori vis-à-vis des sources. Il nécessite en revanche un grand nombre d'échantillons. Une limite inhérente au PMF est la subjectivité de l'approche. C'est à l'opérateur même d'estimer le nombre de sources, au risque de déterminer plus de sources qu'il n'existe réellement ou à l'inverse de mélanger en un même facteur plusieurs sources. Le *Chemical Mass Balance* (CMB) développé par l'US-EPA (Watson, 1997) détermine les contributions relatives de sources incluses dans la modélisation. A l'inverse du PMF, il ne requiert que peu d'échantillons mais des profils de sources bien établis. Le CMB considère que les profils ne sont pas modifiés entre la source et le milieu récepteur. La fraction secondaire est traitée comme un apport de carbone entre les sources et le site récepteur. En ce sens le CMB traduit la vision traditionnelle de l'aérosol organique, sans considérer le continuum qui existe dans la réalité entre l'aérosol organique primaire et l'aérosol organique secondaire. Ces limitations des deux approches associées à des concepts sensiblement différents peuvent conduire à une mauvaise interprétation des résultats, particulièrement si elles sont inter-comparées. Pour améliorer les sorties de leur modélisation, un nombre croissant d'auteurs se sont donc tournés ces dernières années vers une approche hybride du modèle PMF et du modèle CMB : le *Multi-linear Engine* (ME) (Waked et al., 2014, Salameh, 2015, Bozzetti et al., 2017, Daellenbach et al., 2017). L'approche ME permet à l'utilisateur de

contraindre les solutions en termes de profils de source ou d'évolutions temporelles, et de minimiser ainsi les possibles mélanges entre les facteurs. Néanmoins l'approche doit être utilisée avec précautions afin de laisser suffisamment de degré de liberté au modèle.

Ainsi l'étude de marqueurs combinée à des exercices de *source apportionment* a permis sur de nombreux sites à travers le monde d'identifier et de quantifier les contributions à l'aérosol organique de plusieurs sources : qu'il s'agisse de combustion de biomasse, de combustion de déchets verts, du trafic routier, de la source marine, des complexes industriels, ou encore de la fraction secondaire. A titre d'exemple, sur la Figure 1.17 sont reportés les résultats d'une approche ME-2 sur les données de $PM_{2.5}$ collectées à Marseille au cours de l'année 2011 – 2012 (Salameh, 2015). L'étude a pu mettre en évidence 7 sources, parmi lesquelles la combustion de biomasse représente en moyenne 23 % des émissions de PM. Ainsi dans un environnement même méditerranéen, la combustion de biomasse est significative. En outre on notera que la distribution des marqueurs au sein des différents profils a permis de distinguer deux facteurs de combustion de biomasse.

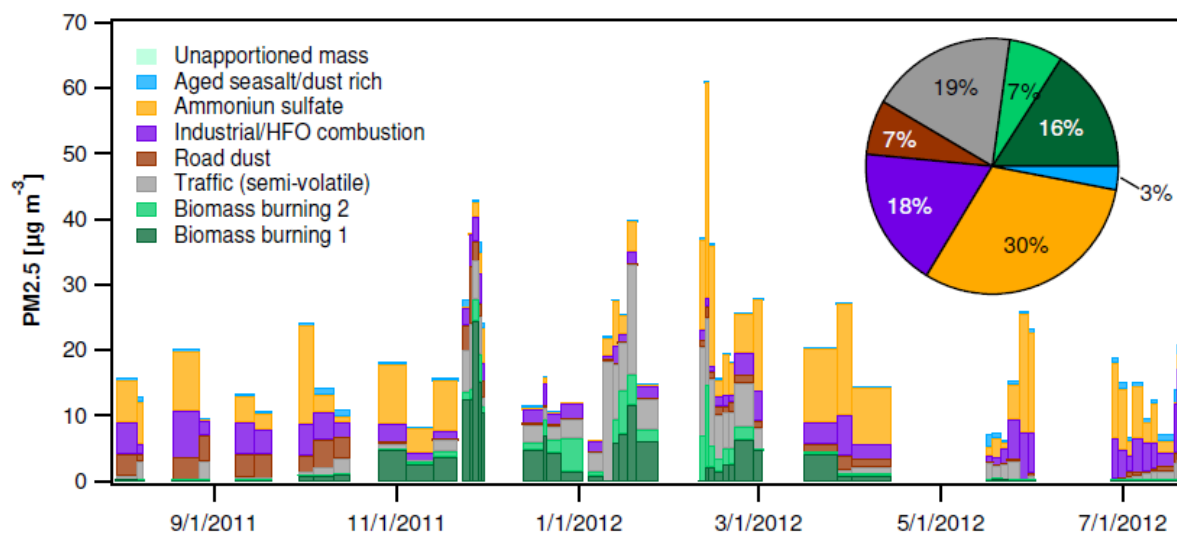


FIGURE 1.17 – Evolutions temporelles des contributions aux $PM_{2.5}$ de 7 sources résolues par approche ME-2. Cas de la ville de Marseille entre l'année 2011 et 2012 (Salameh, 2015).

1.3.1.3. Et quelles limites ?

L'approche à l'échelle moléculaire de la composition chimique de l'aérosol organique pour résoudre les sources n'est pas sans problème. L'approche ne permet pas une vision globale de la fraction carbonée. Il est généralement estimé que moins de 20 % de la masse de l'aérosol organique d'un milieu ambiant peut être résolue chimiquement (Turpin et al., 2000).

L'analyse des marqueurs par les méthodes traditionnelles – collecte sur filtre et analyse en laboratoire – limite notre vision sur les évolutions temporelles rapides, connaissance indispensable pour comprendre les dynamiques des événements de pollution. Les prélèvements sont généralement réalisés sur des intervalles de temps compris entre 6 et 24 heures.

Du fait de la nature semi-volatile de l'aérosol organique, le prélèvement sur filtre peut modifier significativement les équilibres gaz/particules et ainsi altérer la représentativité de l'échantillon collecté. Les artefacts de prélèvement sont essentiellement de deux ordres :

- Artefact positif : où les composés semi-volatils présents en phase gazeuse condensent sur le filtre entraînant une surestimation de la phase particulaire.
- Artefact négatif : où les composés semi-volatils initialement présents en phase particulaire se volatilisent entraînant une sous-estimation de la phase particulaire.

Eatough et al. (1990) et Turpin et al. (1994) estiment jusqu'à 80 % la masse de carbone organique perdue par volatilisation lors des prélèvements et 50 % la masse ajoutée par adsorption sur les filtres. Plusieurs solutions ont été proposées pour limiter ces effets, notamment l'utilisation de deux filtres installés en série pour piéger les composés susceptibles de se volatiliser, et l'utilisation d'un dénudeur pour capturer la phase gazeuse avant le prélèvement tout en transmettant les particules jusqu'au filtre de collecte. Une discussion exhaustive de ces artefacts est proposée dans la review de Turpin et al. (2000).

Enfin, dans le contexte des études de *source apportionment* se pose la question du temps de vie de ces marqueurs. Un critère important dans le choix des marqueurs organiques utilisés dans les modèles sources-récepteurs doit être leur stabilité vis-à-vis des principaux oxydants atmosphériques et leur faible volatilité. Ainsi les constantes de vitesse de dégradation des composés et leur concentration de saturation C^* sont des paramètres critiques qu'il s'agit de déterminer. Plus de détails concernant la stabilité des marqueurs de combustion de biomasse sont donnés en section 1.4.4.3. de ce manuscrit.

1.3.2. Approche globale en temps réel

La notion d'approche globale sous-entend une approche permettant de résoudre l'ensemble des constituants de l'aérosol. Basée très majoritairement sur des techniques de spectrométrie de masse sans séparation préalable, cette approche ne permet pas en revanche d'être aussi résolutive chimiquement que l'approche à l'échelle moléculaire. Elle est intimement liée au développement d'un instrument en particulier : l'*Aerosol Mass Spectrometer* (AMS) (Jayne et al., 2000, Aerodyne Research Inc.).

1.3.2.1. Composition chimique de l'aérosol par l'AMS

L'AMS est un analyseur en temps réel de la fraction non-réfractaire de l'aérosol submicronique. Il est basé sur la collecte et l'analyse par spectrométrie de masse à ionisation par impact électronique (70 eV). L'AMS a très largement participé au bond considérable réalisé ces 15 dernières années sur la connaissance de l'aérosol atmosphérique. Un instrument permettait pour la première fois de quantifier en temps réel les fractions organiques et inorganiques (nitrate, sulfate, ammonium, chlorure) de l'aérosol et d'en fournir le spectre de masse (Figure 1.18).

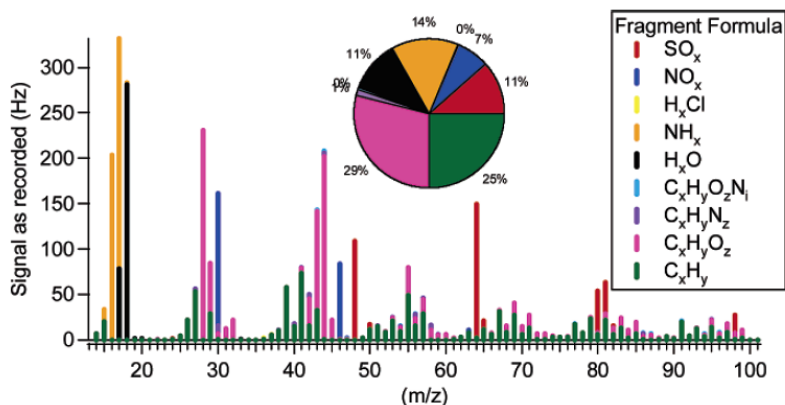


FIGURE 1.18 – Spectre de masse d'un aérosol ambiant vu par le High Resolution – Time of Flight – Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS). Pour chaque m/z est représentée la contribution des différents types de fragment (DeCarlo et al., 2006).

Dans une étude de 2007, Zhang et al. (2007) via des mesures AMS ont redémontré toute l'importance de l'aérosol organique à travers le monde. En considérant 27 sites, urbains, semi-urbains, et ruraux, ils ont déterminé la contribution de l'aérosol organique à la fraction non-réfractaire de l'aérosol submicronique entre 18 % et 70 % (45 % en moyenne). Les autres fractions, inorganiques, participent à hauteur de 10 % – 67 % pour le sulfate (32 % en moyenne), 2 % – 28 % pour les nitrates (10 % en moyenne), 6.9 % – 19 % pour l'ammonium (13 % en moyenne) et moins de 4.8 % pour les chlorures (0.6 % en moyenne) (Figure 1.19).

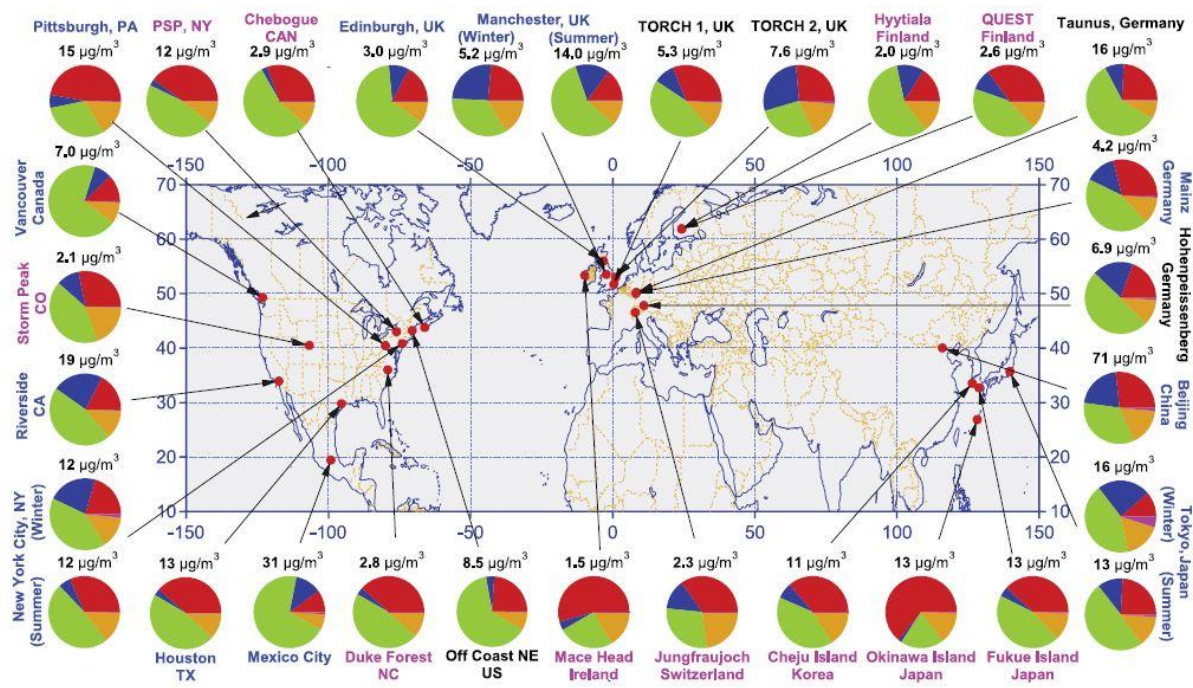


FIGURE 1.19 – Composition chimique moyenne de la fraction non-réfractaire de l'aérosol submicronique vue par un *Aerosol Mass Spectrometer* (AMS) sur une diversité de sites urbains et ruraux (Zhang et al. 2007). Les couleurs dénotent la fraction organique (vert), ainsi que la fraction de sulfates (rouge), nitrates (bleu), ammonium (orange) et chlorures (rose). On notera la prédominance de la fraction organique sur quasiment l'ensemble des sites.

1.3.2.2. Source apportement par l'AMS

De par la nature même des données collectées par l'AMS – abondance de fragments issus de l'ionisation par impact électronique de l'ensemble des molécules constituant l'aérosol organique – les facteurs résolus dans les études PMF-AMS renvoient globalement plus à une typologie d'aérosol qu'à une source en particulier. Néanmoins, ces informations ont très largement contribué à reconsidérer significativement les modèles conceptuels associés aux notions de fractions primaires et secondaires.

A partir de données AMS collectées à Pittsburg durant deux semaines en 2002, Zhang et al. (2005) ont pour la première fois déconvolué l'aérosol organique selon deux typologies d'aérosol distinctes : l'*Hydrocarbon Organic Aerosol* (HOA) et l'*Oxygenated Organic Aerosol* (OOA). Le HOA qui traduit une typologie d'aérosol hydrocarboné, riche en alcanes et en alcènes, est caractérisé par les fragments m/z 41 ($C_3H_5^+$), m/z 43 ($C_3H_7^+$), m/z 55 ($C_4H_7^+$), m/z 57 ($C_4H_9^+$), et m/z 69 ($C_5H_9^+$). D'abord utilisé comme un analogue de POA, plusieurs études (Crippa et al., 2013, Petit et al., 2014, DeWitt et al., 2015, Bozzetti et al., 2017) ont mis en évidence la corrélation du facteur HOA avec le monoxyde de carbone (CO), les NO_x , le BC, reflétant ainsi l'origine véhiculaire de ce facteur, au moins dans les environnements urbains. L'OOA caractérisé par les fragments m/z 43 ($C_2H_3O^+$) et m/z 44 (CO_2^+ , $C_2H_4O^+$) reflète la fraction oxydée de l'OA et est assimilée au SOA. L'évolution temporelle du facteur OOA est directement corrélée à l'activité photochimique ou bien encore à des espèces secondaires comme le sulfate. L'importance de cette fraction secondaire a été mise en évidence lors de nombreuses études de *source apportement* conduites sur une grande variété de sites urbains et ruraux (Zhang et al., 2007) (Figure 1.20). Ainsi la fraction secondaire de l'aérosol organique apparaît comme la plus significative, pouvant atteindre parfois jusqu'à 95 % de la masse de l'aérosol organique dans les milieux les plus éloignés des sources d'émissions.

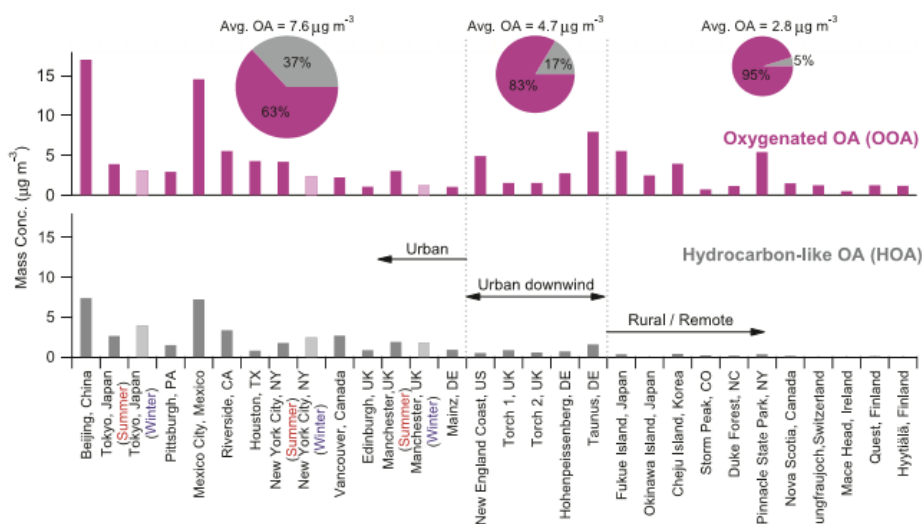


FIGURE 1.20 – Concentrations moyennes ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) des facteurs HOA et OOA pour plusieurs sites urbains et ruraux de l'hémisphère Nord. La fraction secondaire peut représenter jusqu'à 95 % de l'OA. (Zhang et al. 2007).

On distingue généralement deux sous-fractions de l'OOA (Jimenez et al., 2009) (Figure 1.21) selon leur volatilité et leur rapport O:C (Figure 1.22). Le *Low Volatility OOA* (LV-OOA), parfois renommé *More Oxidized OOA* (MO-OOA) dans la littérature, définit une fraction plus âgée de l'aérosol organique oxygéné, le plus souvent issue du transport de masses d'air à l'échelle régionale. Le LV-OOA est associé à des espèces non-volatils avec un rapport O:C élevé (0.7 – 1, Ng et al. 2011) et est généralement très bien corrélé aux sulfates. Le *Semi-Volatile OOA* (SV-OOA) ou *Less Oxidized OOA* (LO-OOA) définit un aérosol dont le degré de vieillissement est moindre. Le rapport O:C est typiquement moins élevé (0.3 – 0.4, Ng et al. 2011). Cette fraction est souvent bien corrélée à des espèces plus volatiles comme le nitrate d'ammonium ou le chlorure d'ammonium, d'où le nom *semi-volatile*.

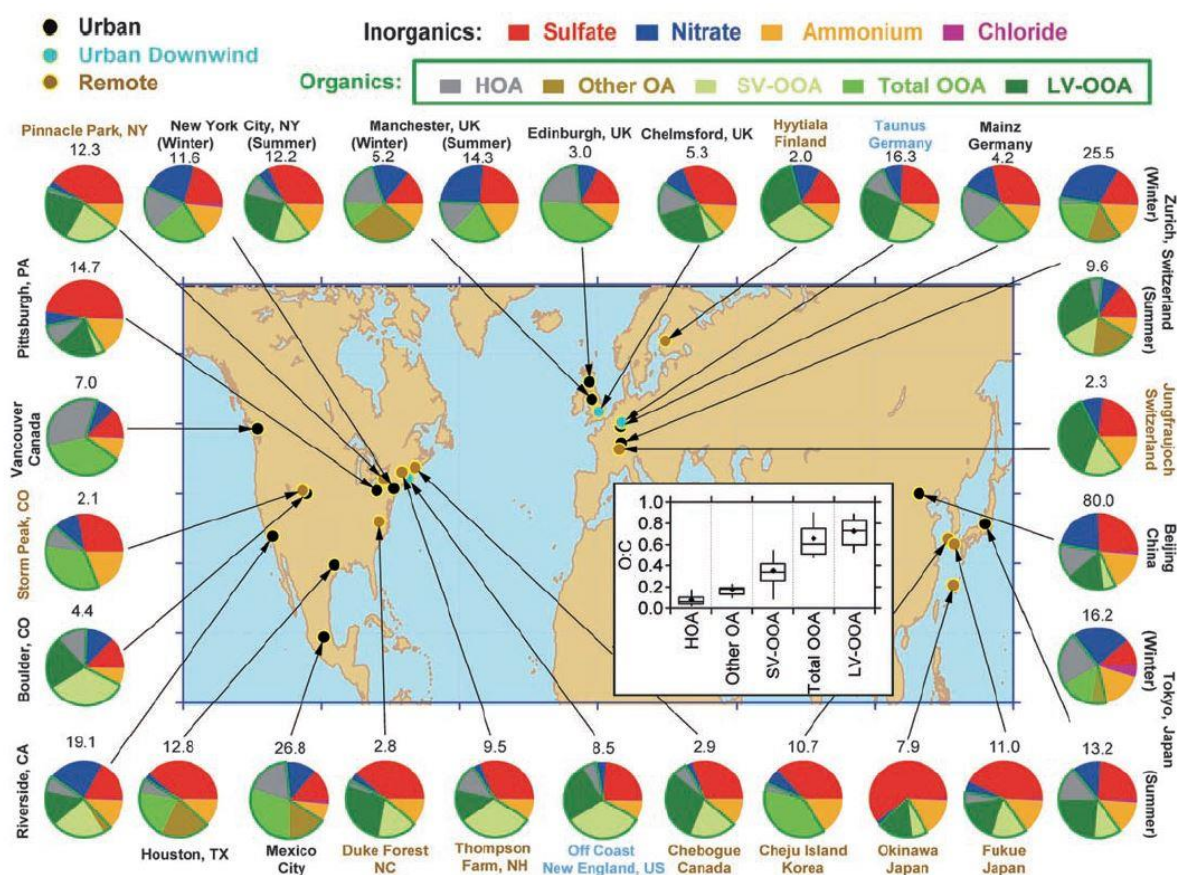


FIGURE 1.21 – Composition chimique de la fraction non-réfractaire de l'aérosol submicronique. L'aérosol organique est subdivisé en plusieurs typologies d'aérosol d'après des résultats de *source apportionment* PMF-AMS. Où HOA est *Hydrocarbon Organic Aerosol*, OOA est *Oxygenated Organic Aerosol*, SV-OOA est le *Semi-Volatile OOA*, et LV-OOA le *Low-Volatility Oxygenated Organic Aerosol* (Jimenez et al., 2009).

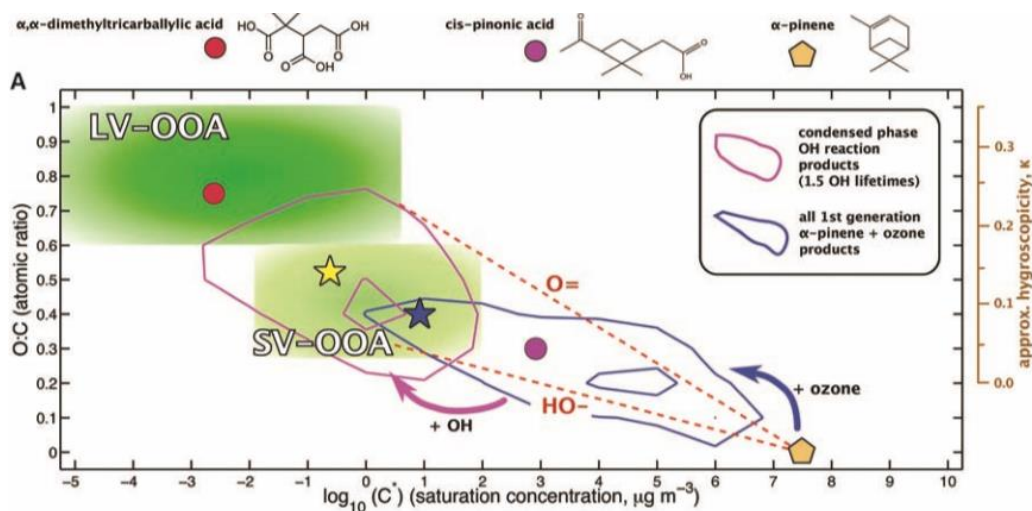


FIGURE 1.22 – Représentation des fractions LV-OOA et SV-OOA sur une échelle de volatilité et de degré d'oxydation ainsi que l'évolution modèle du précurseur α -pinène et de ses produits d'oxydation (Jimenez et al., 2009).

Le ratio f_{44}/f_{43} est habituellement utilisé pour distinguer les deux sous-fractions de l'OOA (Ng et al., 2011) (Figure 1.23) où f_x représente la contribution du fragment x à l'organique total (OA). Le LV-OOA est caractérisé par un spectre de masse avec un f_{44} plus élevé que le f_{43} . En revanche le SV-OOA peut présenter un f_{43} égal ou supérieur au f_{44} . On notera néanmoins que des variations inhérentes aux instruments ou liées à des artefacts de mesure (Crenn et al., 2015, Pieber et al., 2016) ainsi qu'une concentration élevée de l'OA (Shilling et al., 2009) sont susceptibles de modifier ces rapports.

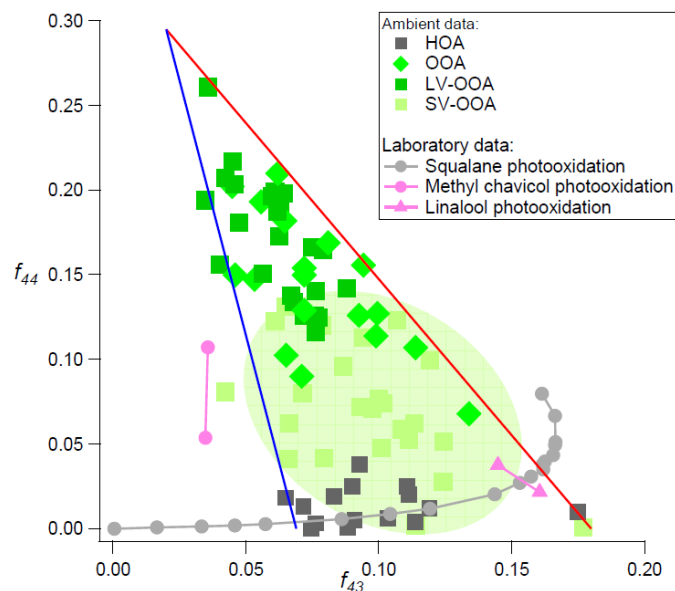


FIGURE 1.23 - f_{44} vs f_{43} pour différentes typologies d'aérosol. Au cours du vieillissement, le f_{43} tend à diminuer tandis que le f_{44} augmente (Ng et al., 2011).

En 2007, Lanz et al. (2007) mettent en évidence pour la première fois dans le milieu ambiant, en plus des facteurs OOA et HOA, un facteur de combustion de biomasse (*Biomass*

Burning Organic Aerosol ou BBOA) ainsi qu'un facteur associé aux émissions liées à la cuisson des aliments (dit *cooking*). Le facteur BBOA est caractérisé par la présence des fragments m/z 60 ($C_2H_4O_2^+$) et m/z 73 ($C_3H_5O_2^+$) issus de la fragmentation de produits de dégradation de la cellulose. Son identification est généralement supportée par la bonne corrélation avec des traceurs de combustion de biomasse comme le lévoglucosan ou le potassium. A noter que DeCarlo et al. (2010) et Crippa et al. (2013) ont distingué un facteur de combustion de biomasse âgée, très oxydée (BBOA – SOA) ou (OOA – BBOA) du facteur de combustion de biomasse traditionnelle. Ce facteur est caractérisé par la présence des fragments typiques du facteur BBOA et du facteur OOA.

Le facteur associé au *cooking* (*Cooking Organic Aerosol* ou COA) est minoritaire dans la publication de Lanz et al. (2007). A Barcelone, en hiver, il est en revanche un facteur significatif et même majoritaire pour ce qui est des émissions primaires (17 % de COA contre 16 % de HOA et 11 % de BBOA) (Mohr et al., 2012). Il est caractérisé par les fragments suivants : m/z 43 ($C_2H_3O^+$) et 57 ($C_4H_9^+$, $C_3H_5O^+$), soit des fragments similaires au facteur HOA ainsi que des fragments oxygénés relatifs aux acides carboxyliques présents dans l'aérosol organique émis par la cuisson et la friture des aliments. Le profil diurne est particulièrement caractéristique (Figure 1.24). Les émissions naturellement augmentent aux heures de repas.

La mise en évidence et l'identification de nouveaux facteurs se sont poursuivies au cours des dernières années. Ainsi ont récemment été isolés un facteur associé aux produits d'oxydation de l'isoprène (*isoprene epoxydiols*, IEPOX) (Budisulistiorini et al., 2013; Hu et al., 2015), un facteur lié aux émissions industrielles (*Industry Related Organic Aerosol*, INDOA) (El Haddad et al., 2013, Bozzetti et al., 2017), ou encore un facteur qui traduit un enrichissement en composés azotés (*Nitrogen Organic Aerosol*, NOA) (Saarikoski et al., 2012; DeWitt et al., 2015).

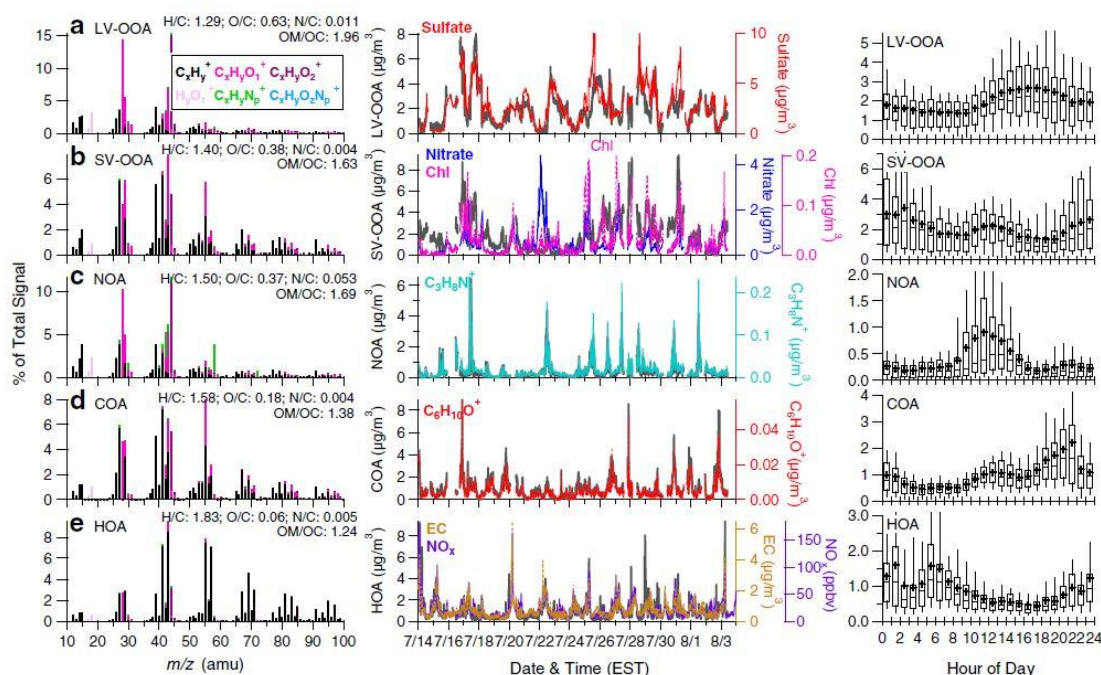


FIGURE 1.24 – Caractéristiques de quelques facteurs majeurs résolus par PMF sur des données AMS (Zhang et al., 2011).

1.3.3. Vers l'instrument optimal

L'intérêt de développer un instrument permettant de rendre compte de l'évolution en temps réel de la composition chimique à l'échelle moléculaire est évident. Si l'instrument qui répondrait à ces critères n'existe pas encore, certains tendent à s'en rapprocher. Nous présentons ici, et de manière non exhaustive, les plus récents développements technologiques susceptibles de répondre à ces critères. Parmi eux, le *Thermal Desorption Aerosol Gas Chromatograph* (TAG) sur lequel s'appuie ce travail de thèse fera l'objet d'une section dédiée.

1.3.3.1. Développement de nouveaux instruments

Dans le sillage de l'AMS, d'autres instruments pour l'analyse de l'aérosol en temps réel se sont récemment développés. Certains permettent l'analyse des particules par une approche individuelle – *single particle* – basée sur l'ionisation et la vaporisation des particules en un même temps via un laser. C'est le cas par exemple du *Aerosol - Time of Flight - Mass Spectrometer* (ATOFMS), du *Single Particle Laser Ablation - Time of Flight - Mass Spectrometer* (SPLAT), du *Single Particle Laser Ablation Mass Spectrometer* (SPLAM), ou bien encore du *Laser Ablation Aerosol Particle - Time of Flight - Mass Spectrometer* (LAAP-ToF-MS) (Gard et al., 1997, Lake et al., 2003, Gaie-Levrel et al., 2012, Gemayel et al., 2016). Une approche par ablation laser permet contrairement à l'AMS l'analyse de la fraction réfractaire de l'aérosol. En revanche, les capacités quantitatives de ces instruments restent encore à être démontrées (Gemayel et al., 2014). En outre, les méthodes d'ionisation fortes via le laser induisent de nombreux fragments. Ces systèmes ne permettent pas une approche à l'échelle moléculaire.

C'est en partie l'écueil qu'évitent les méthodes basées sur la spectrométrie de masse à ionisation chimique (CIMS). Le *Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometer* (PTR-MS, Ionicon Analytics) (de Gouw, 2003) permet l'analyse en temps réel des composés organiques en phase gazeuse par ionisation chimique. Le CHARON (pour *Chemical Analysis of Aerosol Online*) est un module de collecte et de vaporisation de l'aérosol qui couplé au PTR-MS permet l'analyse en temps réel de la composition chimique de l'aérosol (Eichler et al., 2015). A l'instar du couplage CHARON-PTR-MS, le *High Resolution -Time of Flight - Mass Spectrometer* (HR-ToF-CIMS) (Bertram et al., 2011) a été couplé tour à tour avec différents modules : le FIGAERO-CIMS (*Filter Inlet for Gases and AEROSols-CIMS*) (Lopez-Hilfiker et al., 2014), TD-CIMS (Aljawhary et al., 2013), ou encore le MOVI-CIMS (*Micro Orifice Volatilization Impactor*) (Yatavelli et al., 2012). L'ensemble de ces techniques sont basées sur une étape de thermo-désorption des analytes vers la phase gazeuse. Outre les problèmes propres liés à la méthode de collecte (par impaction, par précipitateurs électrostatiques, ou via prélèvement sur filtre) et à la thermo-désorption, la limite principale de ces méthodes demeure leur incapacité à déterminer de manière fiable les composés. La méthode renvoie aux formules brutes des composés d'après l'ion moléculaire sans pour autant permettre de distinguer entre les isomères.

1.3.3.2. Le Thermal Desorption Aerosol Gas Chromatograph (TAG)

Le TAG développé par la compagnie Aerosol Dynamics Inc. (Berkeley, CA, USA) en collaboration avec UC Berkeley (Berkeley, CA, USA) s'inscrit dans cette volonté de

développement instrumental en ligne pouvant résoudre au mieux la composition chimique de l'aérosol organique. Il permet la collecte et l'analyse in-situ des marqueurs organiques avec une résolution temporelle de l'ordre de la demie-heure à l'heure (Williams et al., 2006). L'instrument est décrit de façon plus exhaustive dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

Le TAG se base sur une collecte de l'échantillon par impaction suivi d'une extraction par thermo-désorption des analytes vers un module de chromatographie. Le TAG s'affranchit ainsi des limites liées au prélèvement de l'échantillon et à l'identification des composés. Le système est couplé le plus généralement à un spectromètre de masse ou un détecteur à ionisation de flamme. La technique d'extraction par thermo-désorption ne nécessite également pas de préparation spécifique de l'échantillon. Elle est donc plus rapide et plus « verte » que l'extraction par solvant. Malgré ces avantages certains, la thermo-désorption a néanmoins des limites : problèmes d'effet mémoire, perte de matériel durant le transfert par adsorption sur les parois, et dégradation potentielle des analytes (Hays and Lavrich, 2007).

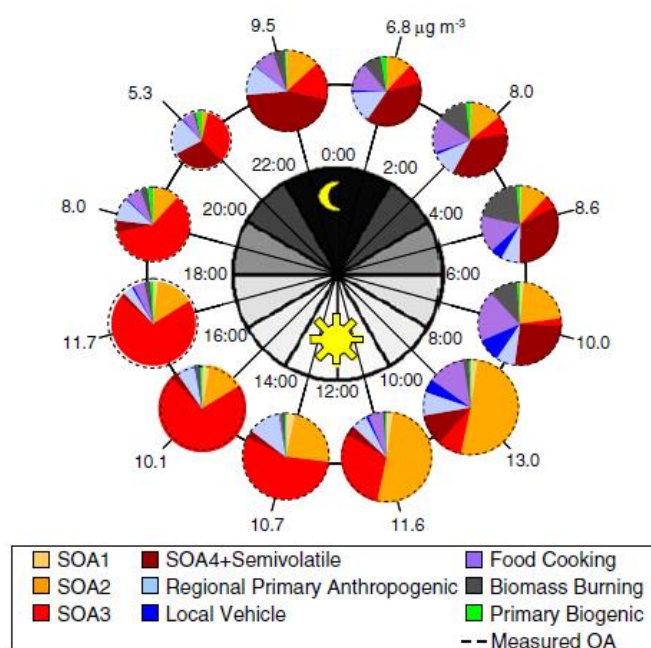


FIGURE 1.25 – Profils diurnes des facteurs résolus par approche PMF menée sur 141 marqueurs spécifiques quantifiés par le TAG (Williams et al., 2010). On remarque que la fraction secondaire de l'aérosol organique est subdivisée en 4 sous-fractions.

Le TAG a déjà été utilisé dans plusieurs études depuis son développement dans le milieu des années 2000. Un premier prototype de l'instrument a été déployé en 2004 et en 2005 sur un site isolé en Nouvelle-Ecosse (Canada) et sur un site urbain en Californie (USA) (Williams et al., 2007, Kreisberg et al., 2009, Williams et al., 2010). Près de 300 échantillons TAG ont été collectés et analysés lors de cette dernière campagne. Par une approche PMF menée sur les 141 marqueurs analysés, les auteurs ont ainsi pu mettre en évidence la contribution de 4 différents facteurs liés à la fraction secondaire de l'aérosol organique, et ont établi le profil diurne de chacun d'eux (Figure 1.25). Goldstein et al. (2008) et Worton et al. (2012) ont exploré le couplage du système TAG à un système GC-GC-MS (2D-TAG) pour améliorer la séparation et la résolution des composés organiques de l'aérosol. En 2009 (Lambe et al.), le TAG a pour la

première fois été intégré au dispositif de mesures d'une chambre de simulation atmosphérique en vue d'étudier le vieillissement atmosphérique de marqueurs du trafic routier. Zhao et al. (2013) et Isaacman et al. (2014) ont modifié le système initial pour permettre l'analyse des composés semi-volatils (SV-TAG) et la dérivation in-situ des composés les plus polaires. Enfin, dernièrement, le système a été à nouveau modifié pour permettre le couplage avec l'AMS (Williams et al., 2014).

1.4. Le chauffage au bois résidentiel

1.4.1. Quels enjeux au regard de l'aérosol organique ?

Comme il a été montré précédemment dans ce chapitre (section 1.2.2 et 1.2.3, Tableau 1.1) l'utilisation du bois énergie contribue de manière substantielle aux émissions de POA. A l'échelle locale, la contribution du facteur de combustion de biomasse (BBOA) à la concentration de l'aérosol organique dans les études de *source apportionment* peut être significative - autant ou plus encore que le trafic (Figure 1.26). En Europe, en hiver, on relève ainsi des contributions allant de 13 % à 68 % - 13 % à Paris, 39 % à Grenoble, 48 % à Marseille - (Puxbaum et al., 2007, Crippa et al., 2013, Bozzetti et al., 2017). La contribution de la combustion de biomasse est particulièrement importante dans les régions alpines (30 % - 50 %) (Lanz et al., 2010, Favez et al., 2010, Herich et al., 2014, Bonvalot et al., 2016)

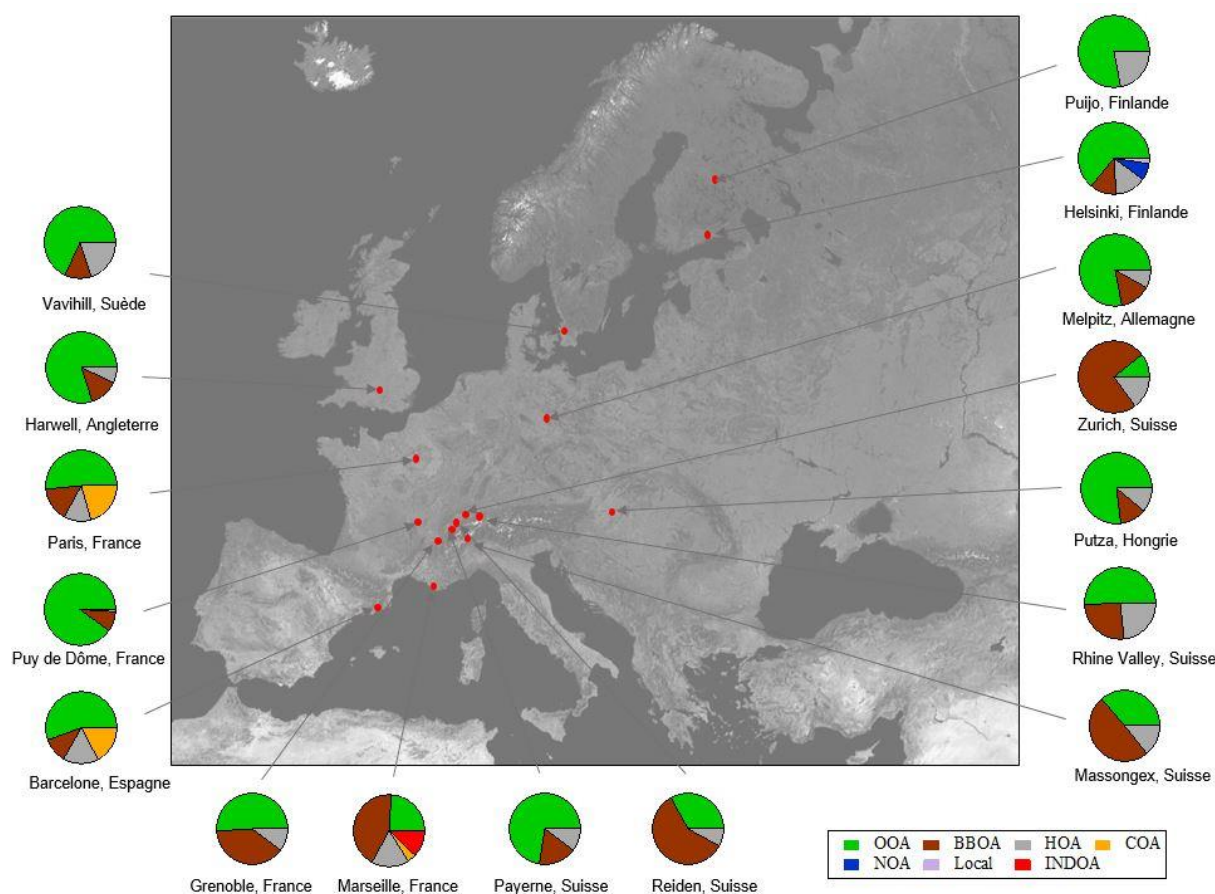


FIGURE 1.26 – Résultats de *source apportionment* de l'aérosol organique submicronique en hiver à partir de données collectées avec l'Aerosol Mass Spectrometer (AMS) (d'après Favez et al., 2010, Lanz et al., 2010, Mohr et al., 2012, Crippa et al., 2013, 2014, Carbone et al., 2014).

Récemment la combinaison des approches sources-récepteur avec des mesures de radiocarbone (^{14}C) (voir encadré) ont mis en évidence l'origine très majoritairement moderne du carbone associé à la fraction secondaire de l'aérosol organique dans des milieux pourtant très impactés par le trafic et l'industrie comme Marseille, Paris, Grenoble (bordure du périphérique) ou encore Barcelone (El Haddad et al., 2013, Beekmann et al., 2015, DeWitt et al.,

2015, Minguillón et al., 2016). Si en été ces contributions peuvent être très largement expliquées par l'origine biogénique des précurseurs, en hiver, c'est le chauffage au bois et sa capacité à former du SOA (voir section 1.4.4.2) qui est très largement suspecté (Figure 1.27). Cette hypothèse est d'autant plus pertinente si l'on considère la très large contribution de la fraction secondaire à l'aérosol organique dans les régions alpines (près de 50 %) (Favez et al., 2010, Lanz et al., 2010). Toutefois elle reste à être démontrée.

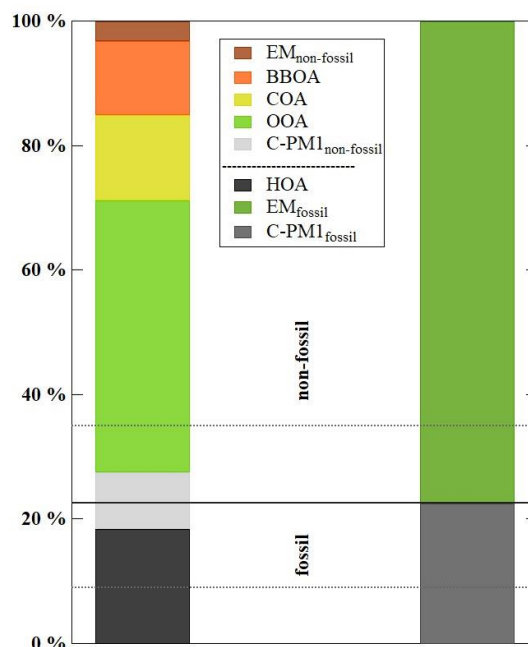


FIGURE 1.27 - Résultats combinés d'analyses AMS, du carbone élémentaire, et de radiocarbone ^{14}C de l'aérosol submicronique pour la ville de Paris durant l'hiver (Beekmann et al., 2015).

Cette contribution significative du chauffage au bois sur les niveaux de contamination du milieu ambiant par l'aérosol organique apparaît dès lors en désaccord avec l'image d'énergie verte, et c'est là éventuellement tout le paradoxe de la ressource bois énergie. Si elle permet de réduire le bilan carbone, elle contribue également à la pollution aux particules fines. Pour le législateur, c'est ainsi la problématique de préserver le climat vs. améliorer la qualité de l'air qui se pose.

Mesures radiocarbone (^{14}C)

Dans le contexte de l'analyse globale de l'aérosol organique et des études de *source apportionment*, les mesures radiocarbone apportent une perspective originale, indépendante, et pertinente en permettant de séparer le carbone fossile et le carbone non-fossile de l'aérosol carboné et plus récemment des fractions OC et EC, indépendamment (Jordan et al., 2006, Szidat et al., 2013, Zotter et al., 2014, Bonvalot et al., 2016).

Le ^{14}C est naturellement produit dans la stratosphère et les hautes couches de l'atmosphère lors de l'absorption de neutrons par les atomes d'azote. Il est alors oxydé en $^{14}\text{CO}_2$ et distribué jusqu'aux plus basses couches de l'atmosphère où il est intégré à la végétation par photosynthèse. La mesure du rapport isotopique $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans la matière permet de remonter à « l'âge » du carbone contenu dans les échantillons. Une origine « moderne » (non-fossile) indique que ce carbone n'est pas lié à la matière sédimentaire organique, dite fossile.

1.4.2. Le secteur du chauffage au bois résidentiel en France

Le bois est la première source d'énergie renouvelable utilisée en France. Le secteur représente 40 % de la production d'énergie primaire renouvelable (ADEME, 2016). On recense plus de 7 millions de ménages équipés d'installations pour le chauffage au bois. Il représentait en 2013 pour 50 % des personnes interrogées l'énergie principale pour le chauffage de leur logement contre 30 % en 2000 (ADEME, 2013).

En France le bois-énergie est fortement encouragé par les pouvoirs publics. En 2007, le Grenelle de l'environnement prévoyait de doubler le nombre de foyers équipés d'ici à l'horizon 2020, soit 9 millions de foyers. Pour atteindre ces objectifs et en parallèle des directives Européennes de la qualité de l'air qui fixent les seuils acceptables de PM, le gouvernement permet aux locataires et propriétaires de résidences principales de bénéficier d'un soutien financier sous la forme d'un crédit d'impôt pour l'achat d'un poêle à bois ou à granulés. L'ADEME a également mis en place le *Fonds Air*, un fond d'aide pour accélérer le renouvellement des appareils individuels de chauffage au bois par des modèles plus performants et ce en vue d'améliorer la qualité de l'air. La vallée de l'Arve, qui connaît de nombreux dépassements des seuils autorisés en matière de polluants atmosphériques a été, dans le cadre de son plan de protection de l'atmosphère (Préfecture de Haute-Savoie, 2012), la première région entre 2013 et 2015 à bénéficier de cette opération. Le fond d'aides devait ainsi permettre le remplacement par des appareils modernes de 3000 poêles datant d'avant 2002 sur les 19 000 appareils au total que compte la vallée. Une opération similaire a été lancée à Grenoble en 2015 sous le nom de Prime Air Bois.

Malgré ces aides, le parc des appareillages reste encore largement dominé par les foyers ouverts et les foyers à insert et fermés (voir encadré). En 2012 les foyers à insert représentaient 47.2 % du parc, contre 23.6 % pour les poêles à bois, 17 % pour les foyers ouverts et seulement 2.8 % pour les poêles à granulés (ADEME, 2013). On note néanmoins une réelle progression des nouveaux équipements puisqu'en 1999, les foyers ouverts représentaient 33 % des appareillages et les poêles à bois seulement 8 %. L'évolution depuis 12 ans du nombre des ventes par l'Observatoire sur les Energies Renouvelables (Observ'ER, 2016) montre également la tendance des ménages à délaisser les poêles à bois pour les poêles à granulés (Figure 1.28). Les meilleures performances énergétiques, leur automatisation, et la plus longue autonomie des installations (12 à 72 heures) en font aujourd'hui des appareils incontournables du secteur.

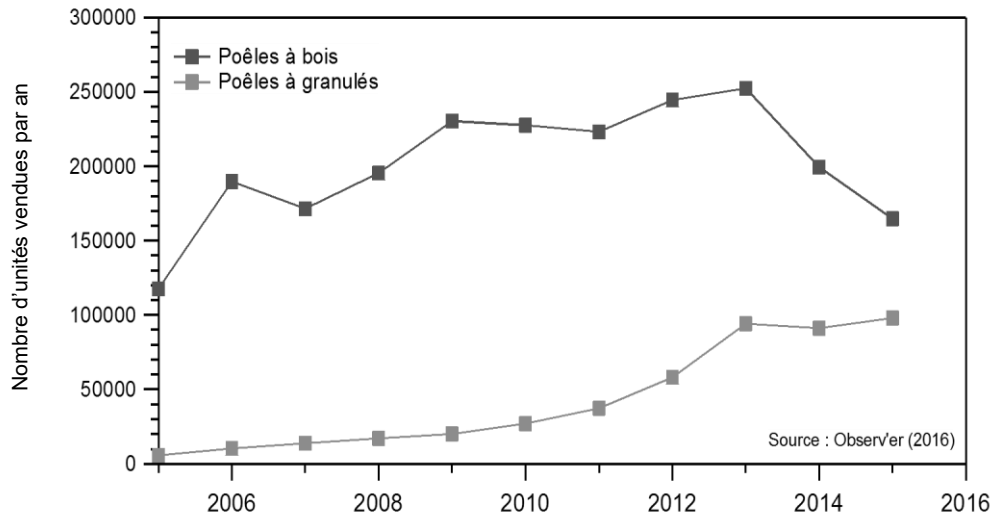


FIGURE 1.28 – Evolution des ventes de poêles à bois et à granulés en France depuis 2005 (d'après l'Observatoire sur les Energies Renouvelables Observ'ER, 2016).

Notions sur les appareillages

Les foyers ouverts, à insert, ou fermés, s'opposent aux appareillages types poêles à bois. Il s'agit de cheminées traditionnelles équipées ou non d'un foyer intégré et d'une porte vitrée. Sans ces deux modules on parlera de foyers ouverts. Un foyer déjà équipé avant le montage de la cheminée est dit foyer fermé. Il réchauffe l'air de la pièce amené par le bas du foyer et le redistribue par le haut de la hotte. L'insert est similaire au foyer fermé mais s'adapte à des cheminées déjà existantes. Les foyers fermés améliorent les performances de combustion. Ils demeurent néanmoins des systèmes plus polluants et présentent une autonomie moindre que les poêles à bois.

Au regard du combustible consommé, le bois récolté en France destiné à la filière Energie représentait en 2013 près de 26 millions de m³. Pour l'alimentation bois bûches, on l'estime à 51 millions de stères⁸ de bois consommées annuellement (moyenne annuelle : 7.54 stères) – principalement du bois de feuillus, les résineux étant préférés pour les granulés. Les circuits d'approvisionnement sont multiples :

- Circuit professionnel (en particulier pour les granulés). Le consommateur fait appel à un marchand de bois spécialisé.
- Circuit court. Le bois provient de propriétaires forestiers ou d'agriculteurs présents sur la commune.
- Auto-approvisionnement partiel. Le bois provient de la propriété d'une connaissance que le consommateur paye.
- Autoconsommation. Le bois provient de la propriété d'une connaissance ou de la propre propriété du consommateur. Il ne paye pas.

⁸ 1 stère = 1 m³ de bois. On considère que le volume apparent est de 0.63 m³

L'ADEME estime à 48 % les consommateurs qui s'autoalimentent, sans pour autant préciser la nature du combustible utilisé (ADEME, 2013).

La bonne performance énergétique des appareils est certifiée par le label *Flamme Verte*, mis en place en 2000 par les équipementiers en collaboration avec l'ADEME (ADEME, 2014). Le label garantit un rendement supérieur de 70 % pour les appareils de chauffage au bois résidentiel, et 85 % pour les chaudières automatiques, ainsi que des seuils limites pour les polluants atmosphériques (VOCs, PM, CO). Les appareils sont évalués sur ces critères selon des méthodes normées (EN 3229, 13240, 14785) et sont notés 1 à 7 étoiles (Tableau 1.4). En 2015, seuls les appareils notés 5 à 7 étoiles pouvaient être labellisés *Flamme Verte* (6 à 7 étoiles à compter de 2018). Pour les appareils résidentiels, les critères d'évaluation distinguent les poêles à granulés des poêles à bois. Les mesures pour évaluer les niveaux d'émission sont réalisées dans le flux d'échappement et ne concernent que les polluants primaires. Au-delà d'informer le consommateur, le label doit à long terme obliger les constructeurs à apporter les modifications nécessaires pour limiter les émissions de polluants atmosphériques.

Appareillage	Norme	Catégorie	Rendement	CO (en %) à 13 % d'O ₂	PM (mg.Nm ⁻³) à 13 % d'O ₂
Bois Bûches	EN 13229, 13240	5 étoiles	≥ 70 %	≤ 0.30	≤ 90
		6 étoiles	≥ 75 %	≤ 0.15	≤ 50
		7 étoiles	≥ 75 %	≤ 0.12	≤ 40
Granulés	EN 14785		≥ 85 %	≤ 0.04	≤ 90
			≥ 86 %	≤ 0.03	≤ 40
			≥ 87 %	≤ 0.02	≤ 30

TABLEAU 1.4 – Normes en vigueur pour la labellisation Flamme Verte des appareils de chauffage au bois résidentiel (uniquement).

Enfin, il est intéressant de noter que seulement 5 % des sondés de l'ADEME déclaraient en 2013 envisager d'abandonner leur chauffage à bois dans les 3 prochaines années.

1.4.3. La combustion du bois

1.4.3.1. Composition de la biomasse

La biomasse est composée de macromolécules organiques : la cellulose, l'hémicellulose, et la lignine. Ensemble ces matériaux forment les fibres de la biomasse et constituent les éléments structurels. La biomasse contient également de l'eau et quelques éléments inorganiques en proportion minoritaire.

La cellulose (Figure 1.29) et l'hémicellulose, composées de pentoses et d'hexoses, sont des polysaccharides. Les deux polymères forment ensemble l'holocellulose. Ce sont les principaux constituants des parois des cellules végétales. La cellulose représente en moyenne entre 40 % et 44 % et jusqu'à 66 % de la masse sèche du bois, tandis que l'hémicellulose ne représente qu'en moyenne entre 25 % et 30 % de la fraction massique (Vassilev et al., 2010). L'exacte proportion de cellulose et d'hémicellulose, et de manière plus générale celle de

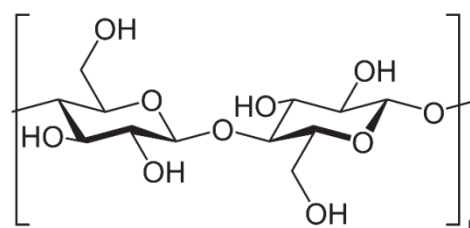


FIGURE 1.29 – Structure de la cellulose composée du monomère D-glucose.

tous les constituants de la biomasse, est susceptible de varier selon la nature de celle-ci. Ainsi, les bois durs, dont la définition est donnée dans l'encadré ci-dessous, contiennent en moyenne une plus grande fraction (47 %) de cellulose que les bois tendres (43 %) (Vassilev et al., 2010).

Bois dur et bois tendre

La notion de bois dur, par opposition aux bois tendres, désigne le bois des feuillus ou d'arbres angiospermes. Ils sont généralement plus denses et plus énergétiques que les bois tendres et présentent des pores dans leur structure. Sont classés comme bois durs : le chêne, le hêtre, le frêne, le charme, ou encore l'érable. Les bois tendres à l'inverse, sont des bois gymnospermes à feuillage persistant, à l'image de l'épicéa, du peuplier, ou du boulot. La catégorie du bois détermine son utilisation. On préférera ainsi utiliser des bois durs pour le chauffage.

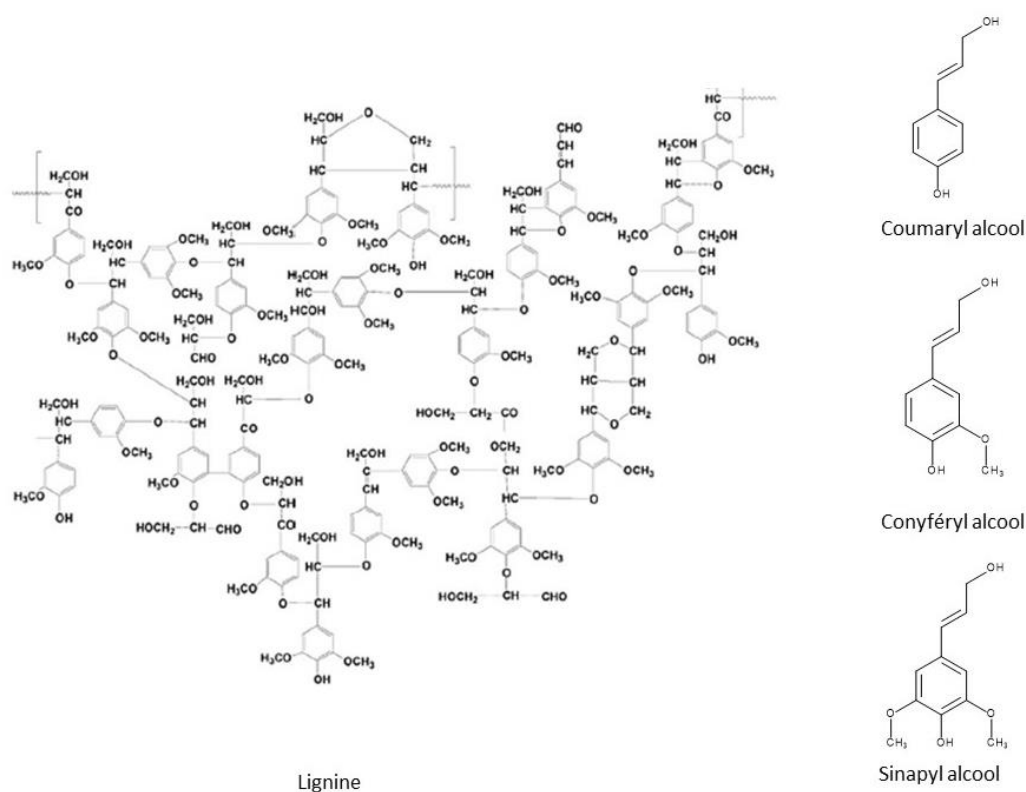


FIGURE 1.30 – Exemple de la structure de la lignine et de ses constituants (Anca-Couce, 2016).

La lignine, qui confère au bois sa rigidité, est un polymère complexe dont les principaux monomères sont les alcools coumaryl, conyféryl, et synapyl (Figure 1.30). La fraction massique de la lignine est inférieure à celle de la cellulose. Les bois durs sont susceptibles de contenir entre 18 % et 25 % de lignine, tandis que la fourchette pour les bois tendres est légèrement supérieure, entre 25 % et 35 % (Vassilev et al., 2010).

Les proportions des éléments inorganiques dépassent rarement les 1% de la masse sèche du bois. Sont inclus, par ordre d'abondance, Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na, Mn et Ti (Vassilev et al., 2010). Enfin la teneur en eau, contenue dans la sève et imbibée sur les parois des cellules, varie selon l'essence de bois à l'autre, selon l'âge moyen du bois, ou encore selon sa durée

d'exposition à l'air libre depuis l'abattage. On préférera pour le chauffage des taux d'humidité inférieurs à 20 %, garantie d'un meilleur rendement énergétique.

1.4.3.2. Réaction de combustion

La combustion de la biomasse est un processus complexe impliquant divers processus physico-chimiques à une température élevée. Le processus est généralement décrit comme un processus linéaire en trois grandes étapes (Van Loo and Koppejan, 2008). Dans un feu, elles peuvent néanmoins coexister.

Durant une phase initiale, appelée *ignition* en anglais, l'eau contenue dans le bois s'évapore sous l'effet du rayonnement des parois chaudes du foyer de combustion et/ou des flammes. Ce processus dit de séchage est un processus endothermique, demandeur en énergie, et qui par conséquent conduit à la diminution de la température globale du système. La durée de cette première étape est donc très largement dépendante de l'humidité relative du combustible. Un taux d'humidité du bois élevé ralentit le processus de combustion.

Lorsque la biomasse est sèche, la réaction de pyrolyse, intervenant entre 200 °C et 600 °C, dégrade les composants structurels du bois et conduit à l'émission d'une variété de composés volatils. Lorsque ces composés s'enflamment (à partir de 300 °C – 350 °C), ils autoalimentent la réaction de pyrolyse en émettant une flamme de diffusion jaune, caractéristique. Ce phénomène donne ainsi son nom à cette seconde étape de combustion. On parle de *flaming*. Le mécanisme de pyrolyse de la cellulose (Yang et al., 2007) est le plus établi parmi les trois constituants de la biomasse. Brièvement, entre 200 °C et 500 °C, la cellulose est dégradée via une réaction de dépolymérisation qui conduit à la formation d'un produit intermédiaire liquide appelé *active cellulose*. L'*active cellulose* est elle-même rapidement décomposée et la réaction conduit à la formation et à l'émission de gaz permanents (principalement du dioxyde de carbone (CO₂) de la vapeur d'eau, mais aussi du monoxyde de carbone (CO), du méthane (CH₄), du dihydrogène (H₂) de l'éthylène (C₂H₄), et du propène (C₃H₆)), ainsi qu'à la formation de VOCs, et/ou de composés plus complexes à l'image du lévoglucosan formé par transglycosylation. Ces produits constituent ce qu'on appelle le *primary tar*. Au-delà de 500 °C, des réactions secondaires ont lieu. Le *primary tar* réagit pour former un *secondary tar*. A près de 800 °C, de nouvelles réactions secondaires forment les PAHs. La dégradation de l'hémicellulose et de la lignine sont supposées relativement similaires à la dégradation de la cellulose (Anca-Couce, 2016). Les composés émis lors de la pyrolyse sont susceptibles d'être gazéifiés à des températures comprises entre 600 °C et plus de 1000 °C, et converti partiellement en CO et CO₂. Le *flaming* produit le résidu solide *charbon*. Le charbon est un matériau poreux dont la composition chimique est fonction de la température de combustion et de la composition initiale du combustible.

Lorsque l'ensemble des composés volatils ont été émis, le résidu charbonneux est oxydé durant une dernière phase de combustion appelée *smoldering*. Le *smoldering* est caractérisé par l'absence de flammes et un charbon rougeoyant. Il s'agit principalement d'une réaction de surface. Celle-ci peut alors atteindre une température proche de 800 °C. Durant cette phase, la température n'est cependant plus assez élevée pour conduire à la formation et à l'émission de PAHs (section 1.2.2.2). En outre, les autres composés volatils, qui à l'inverse des PAHs

continuent d'être formés, ne sont plus convertis en CO₂. Le CO, en particulier, est très largement émis durant cette phase de combustion, de sorte qu'il est un indicateur idéal pour discriminer le moment d'une combustion lorsque le *smoldering*, de manière globale, domine sur le *flaming*.

Ward and Hardy (1991) définissent l'efficacité de combustion (CE) comme la fraction de carbone émis sous la forme de CO₂ au carbone total émis sous la forme de CO₂, CO, CH₄, d'hydrocarbures non-méthaniques (NMHC), et de carbone particulaire. Considérant que CO₂ et CO constituent plus de 95 % du carbone émis, les auteurs préfèrent négliger les autres émissions et préféreront utiliser la *Modified Combustion Efficiency* (MCE) tel que :

$$MCE = \frac{c_{CO_2}}{c_{CO_2} + c_{CO}} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Dès lors, on définit une combustion avec un MCE > 0.9 comme étant dominée par le *flaming* et de manière générale plus efficace, tandis qu'un MCE < 0.9 reflète une combustion comme étant dominée par le *smoldering*.

1.4.3.3. Paramètres de la combustion

La qualité de la combustion dans les appareillages est régie par plusieurs paramètres dont l'optimisation est un élément clé pour réduire les émissions. A cette fin, les constructeurs sont généralement amenés à considérer 4 critères importants :

- les conditions de mélange,
- la température au sein du foyer de combustion,
- le temps de séjour,
- la turbulence.

Les conditions de mélange

Les conditions de mélange, autrement dit la richesse d'un mélange, traduit le rapport air/combustible. On considère généralement la variable λ définie comme suit :

$$\text{Air to Fuel ratio (AFR)} = \frac{m_{air}}{m_{fuel}} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

$$\lambda = \frac{AFR}{AFR_{stoech}} \quad (\text{Eq. 1.4})$$

Dans les conditions stœchiométriques de la réaction, ce rapport équivaut à 1. Si le mélange se compose d'une fraction plus importante de fuel $\lambda < 1$, le mélange est dit riche. Si $\lambda > 1$, il est considéré pauvre. En conditions d'utilisation réelles, les proportions stœchiométriques d'air ne sont jamais suffisantes pour oxyder la totalité du carbone présent dans le fuel, et la combustion est réalisée avec un excès d'air, soit $\lambda > 1$. Un excès d'air trop faible crée des zones riches dans le mélange qui contribuent à la formation et l'émission de carbone élémentaire (Figure 1.31). Trop

élevé, l'excès d'azote absorbe l'énergie du système et tend à faire diminuer la température au sein du foyer de combustion. Il en résulte des sous-produits plus oxydés.

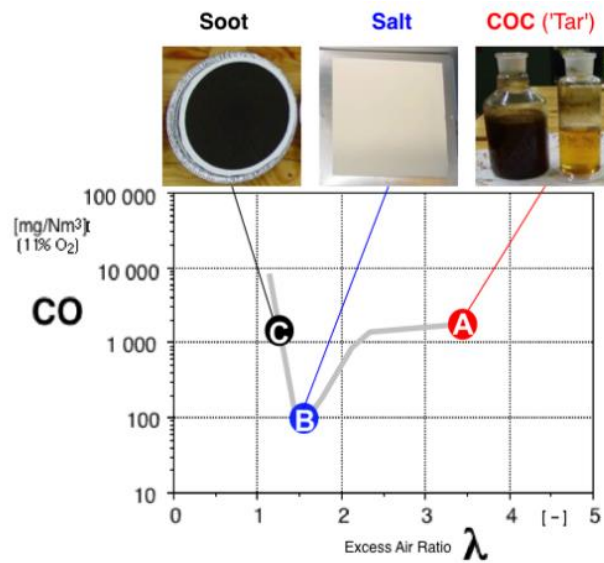


FIGURE 1.31 – Caractéristique de l'aérosol organique selon les conditions de combustion. COC se réfère à *Condensable Organic Compounds*, et soot à un aérosol riche en carbone élémentaire. Au point A la température de combustion est abaissée. Aux points B et C, elle est élevée (Nussbaumer et al., 2010).

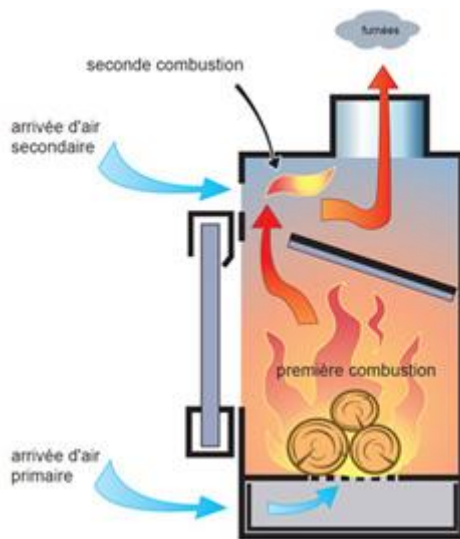


FIGURE 1.32 – Principe de la double combustion pour un appareillage de chauffage au bois résidentiel (KBANE, 2017)

La régulation de l'arrivée d'air par le développement de foyers de combustion dits à double combustion ou *staged-air system* est l'exemple même d'une amélioration par les constructeurs pour optimiser les conditions de mélange (Figure 1.32). Le système à plusieurs entrées se base sur la séparation en plusieurs points du foyer de combustion des phases de combustion. Le bois est initialement gazéifié durant la phase de pyrolyse sous une arrivée d'air primaire, placée en dessous de la grille sur laquelle est posé le combustible. Dans un second temps, le charbon est oxydé sous une arrivée d'air secondaire généralement placée au-dessus ou à l'arrière de la chambre. Cette arrivée supplémentaire favorise l'oxydation complète des composés émis lors de la pyrolyse. Le contrôle de l'ouverture et de la fermeture de ces deux orifices est un jeu d'équilibre pour assurer une combustion à la fois la plus efficace

possible mais aussi la plus longue possible, sous-entendu, le contrôle des ouvertures est un paramètre non négligeable pour une utilisation optimale de l'équipement. Dans le cas de poêles entièrement automatisés, sensibles aux paramètres de combustion mentionnés, ce jeu d'équilibre sur les ouvertures mais aussi l'ajout de combustible, ou la ventilation, sont

contrôlés par le poêle. L'opérateur n'est plus maître de la combustion. Ce système doit ainsi contribuer à améliorer l'efficacité de combustion.

La température dans le foyer de combustion

La température au sein du foyer est directement influencée par les matériaux de l'enceinte utilisés, c'est-à-dire la capacité du matériau à absorber la chaleur, sa densité, son épaisseur, ses caractéristiques isolantes. Comme décrit précédemment, la température est un facteur déterminant de la combustion et notamment dans l'émission des PAHs. Des températures plus faibles contribuent également à former une plus grande quantité de CO et d'autres composés organiques volatils, mais également de cendres. Une température plus élevée tend en revanche à favoriser l'émission de NO_x (Van Loo and Koppejan, 2008).

Le temps de séjour

On définit le temps de séjour comme le temps de passage des émissions gazeuses dans le foyer de combustion. Un temps de séjour trop court ne permet pas une complète oxydation des produits intermédiaires de combustion et contribue à favoriser la formation de polluants. Les NO_x font exception à cette règle. Leur formation est favorisée par un temps de séjour long. Le temps de séjour optimal dépend aussi, lui-même, de la température. Le volume du foyer est toutefois le principal paramètre sur lequel les constructeurs peuvent jouer pour optimiser le temps de séjour.

La turbulence

La turbulence au sein du foyer permet un mélange homogène du combustible avec l'air et une meilleure distribution de la température. Le design du foyer de combustion et les vitesses des flux d'air entrant sont ici les paramètres clés.

Abatement des émissions : stratégie primaire et secondaire

Pour limiter la pollution par les appareillages de chauffage au bois, les constructeurs peuvent s'appuyer sur deux stratégies d'abattement :

Stratégie primaire – on limite la formation des sous-produits de combustion en améliorant la combustion. Cette stratégie est entièrement basée sur l'optimisation des conditions précisées ci-dessus. Ainsi encourager les particuliers à délaisser les foyers ouverts pour les foyers fermés (cheminées avec insert, poêles) s'inscrit directement dans cette stratégie d'abattement des émissions.

Stratégie secondaire – on piège ou on détruit les polluants formés avant émission. C'est le but d'utilisation des précipitateurs électrostatiques, des cyclones, des filtres, ou des convertisseurs catalytiques. Les techniques d'abattement secondaires n'équipent à l'heure actuelle uniquement que les grosses installations, et ne peuvent s'appliquer aux petits appareillages des particuliers. En revanche des études sont menées pour tenter d'installer sur ce type d'installation des catalyseurs pour l'élimination des VOCs. Leur maintenance pour les particuliers demeure le point le plus complexe à assurer.

1.4.4. L'aérosol organique de combustion de biomasse

1.4.4.1. Emissions de POA

Les facteurs d'émission de l'aérosol organique primaire par la combustion de biomasse sont extrêmement variables. Ils dépendent entre autre de la nature du bois et de sa qualité (Sippula et al., 2007, Weimer et al., 2008), du type d'appareillage (Johansson et al., 2004, Alves et al., 2011, Bäfver et al., 2011, Lamberg et al., 2011, Riva et al., 2011, Fernandes and Costa, 2012), des conditions d'utilisation des appareillages (Gonçalves et al., 2011, Win et al., 2012, Bruns et al., 2015), ou encore du protocole de prélèvement (Brandelet, 2016). La littérature fait ainsi état de facteurs d'émission de POA compris le plus souvent entre 0.1 g.kg^{-1} dans le cadre de combustion les plus performantes à plusieurs dizaines de g.kg^{-1} pour les combustions les moins performantes. A titre de comparaison, dans un rapport de 2003, l'ADEME et le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) faisaient état des facteurs d'émission moyens de $\text{PM}_{2.5}$ suivants⁹ (Allemand, 2003):

- Pour les appareillages anciens (< 1996) ou foyers ouverts, un facteur d'émission de 29 g.kg^{-1} ,
- Pour les appareillages dits récents (> 1996), un facteur d'émission de 8 g.kg^{-1} ,
- Pour les appareillages dits performants (> 1996, haut rendement), un facteur d'émission de 3.3 g.kg^{-1} .

La composition chimique de ces émissions est fondamentalement liée à la composition du fuel d'origine. Les travaux de Simoneit et al. (1993), Fine et al. (2001), Fine et al. (2002), (2004), Nolte et al. (2001), Schauer et al. (2001), Schmidl et al. (2008) proposent une revue exhaustive des facteurs d'émission de composés organiques par la combustion de biomasse. La partie présentée ci-dessous est une synthèse de leurs observations.

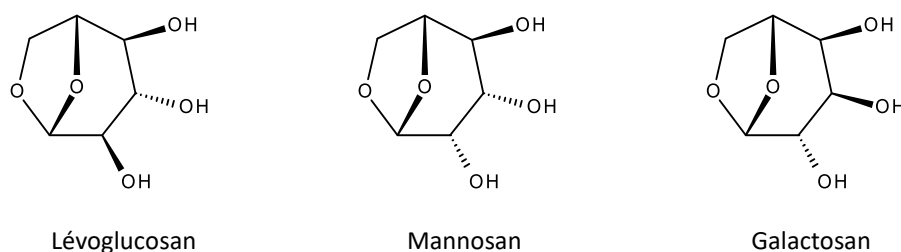


FIGURE 1.33 – Structures de saccharides anhydrides issus de la réaction de pyrolyse de la cellulose.

Le lévoglucosan, ou 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (Figure 1.33), qui résulte de la réaction de pyrolyse de la cellulose, est de manière générale, le composé le plus abondamment émis. Il peut représenter jusqu'à 50 % de la masse totale de l'aérosol organique, et sa concentration dans les milieux fortement impactés par le chauffage au bois peut atteindre plusieurs $\mu\text{g.m}^{-3}$. Il est, à ce titre, le principal traceur de combustion de biomasse (Simoneit et al., 1999). La

⁹ Facteurs d'émission convertis en g.kg^{-1} depuis des g.GJ^{-1} d'après le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) du Hêtre = $5140 \text{ kWh.tonne}^{-1}$.

dégradation de l'hémicellulose conduit de façon analogue à la formation des deux isomères du lévoglucosan : le mannosan et le galactosan dans des proportions qui varient typiquement de 3:1 à 20:1 (lévoglucosan:mannosan) et 50:1 à 100:1 (lévoglucosan:galactosan).

La réaction de pyrolyse de la lignine contribue à former des méthoxyphénols. Ces composés sont caractérisés par une structure très similaire à la structure du polymère dont ils sont issus. De la dégradation du conyféryl alcool résulte ainsi le guaiacol (2-méthoxyphénol) et autres dérivés de type guaiacyl, comme la vanilline, le coniféryl aldéhyde, ou encore l'acétovanillone (Figure 1.34). Ils sont généralement émis dans des proportions moindres que le lévoglucosan, mais restent des composés importants de ce type d'émission (Figure 1.36). Le sinapyl alcool est quant à lui le précurseur de syringol et de ses dérivés de type syringil (Figure 1.35). Les plus abondants en phase particulaire sont l'acétosyringone, le syringaldéhyde, l'acide syringique et le syringyl acétone. La lignine des bois durs contient généralement une plus grande quantité de sinapyl alcool, et les émissions issues de la combustion de ces bois contiennent une plus grande fraction de dérivés de type syringil. A l'inverse, la lignine des bois tendres est constituée quasi-exclusivement de conyféryl alcool. Dès lors, les émissions sont plus riches en dérivés de type guaiacyl (Fine et al., 2001, Ek et al., 2009). Enfin le coumaryl est précurseur de composés de type anisyl, émis néanmoins en plus faible quantité et généralement moins étudiés.

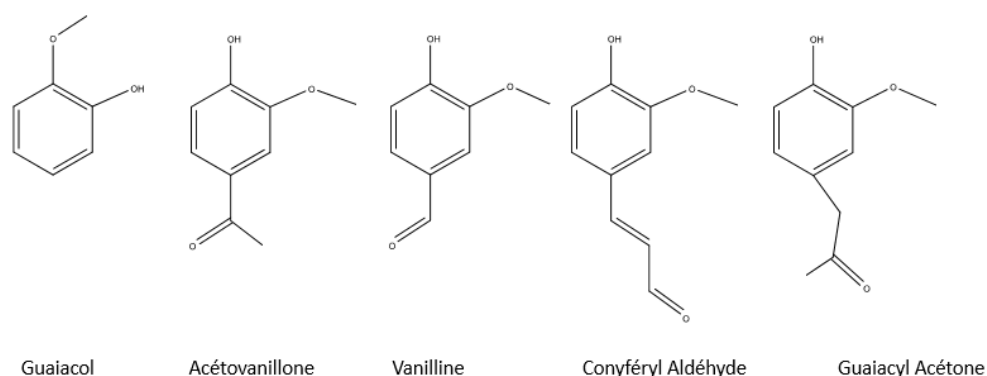


FIGURE 1.34 – Structures chimiques des composés dérivés du guaiacol et issus de la dégradation du conyféryl alcool.

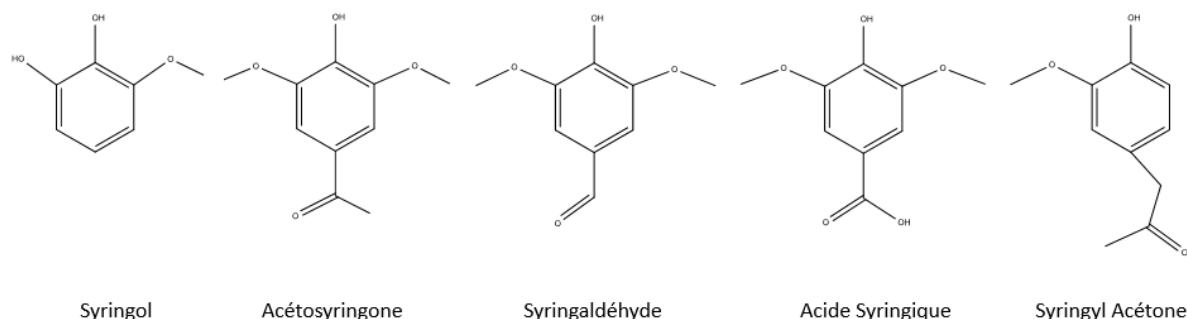


FIGURE 1.35 – Structures chimiques des composés dérivés du syringyl et issus de la dégradation du synapyl alcool.

Les émissions de PAHs et autres polluants organiques persistants (POP) (i.e. les polychlorodibenzo-*p*-dioxines et furanes (PCDD/Fs) et polychlorobiphenyls (PCB)) sont quasi-négligeables au regard des émissions de lévoglucosan (< 1 % en moyenne du lévoglucosan). On détecte aussi certains PAHs oxygénés (fluorène, xanthone etc.) et méthylés (méthylphénanthrène, méthylantracène etc.). On notera également, et comme il est indiqué dans le Tableau 1.5, que les facteurs d'émission des PAHs issus de la combustion de bois sont, à l'exception du naphthalène, 1 à 2 ordres de grandeurs plus importants que ceux issus des émissions des véhicules diesel dont les émissions de particules fines ont été classées cancérogènes par l'OMS en 2012 (Silverman et al., 2012). Quant aux PCDD/Fs et PCBs on mesure des concentrations à l'émission, de l'ordre de quelques ng.m⁻³ à plusieurs µg.m⁻³, des valeurs minimales donc, mais qu'il convient comme les PAHs de rapporter également en termes d'équivalent toxicité (ou TEQ).

mg/kg	Poêle à Bois	Diesel
Naphtalène	13	42
Acenaphtylène	129	7.1
Acenaphtène	17	<3
Fluorène	173	<3
Phenanthrène	231	3.7
Anthracène	65	<3
Fluoranthrène	154	<3
Pyrène	170	<3
Chrysène	54	<3
Benzo(a)anthracène	44	<3
Benzo(b)fluoranthrène	30	<3
Benzo(k)fluoranthrène	11	<3
Benzo(a)pyrène	25	<3
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	9	<3
Dibenzo(a,h)anthracène	<8	<3
Benzo(g,h,i)perylène	<8	<3
Total HAP	1120	53

TABLEAU 1.5 – Facteurs d'émission en mg kg⁻¹ de quelques PAHs pour un poêle à bois et un véhicule diesel (Nussbaumer et al., 2010).

La proportion de EC dans les émissions de combustion de biomasse est relativement faible comparée à l'OC. Le rapport OC/EC moyen de ce type d'émissions est compris entre 4 et 9 (à comparer avec la valeur de 0.6 citée pour le secteur du transport routier) (US-Environmental Protection Agency, 2012).

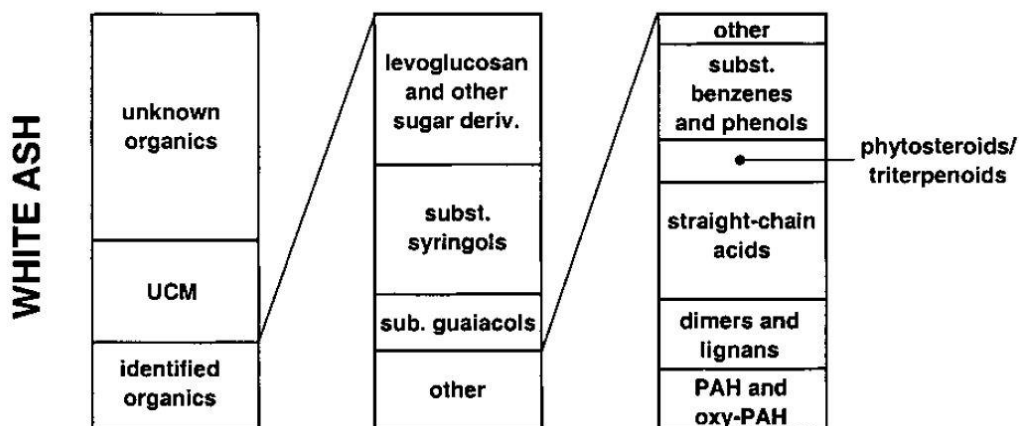


FIGURE 1.36 – Exemple de la composition chimique de la phase particulaire d'émissions de combustion de bois (Frêne) (Fine et al., 2002). L'UCM pour *Unresolved Complex Mixture* représente la fraction non résolue chromatographiquement de l'aérosol organique.

1.4.4.2. Potentiel de formation de SOA (SAPP)

La connaissance des émissions primaires en particules est une donnée nécessaire mais non suffisante pour appréhender l'impact global d'une source d'émissions sur les concentrations ambiantes en particules. Comme détaillé en amont dans ce manuscrit, une fois injectées dans l'atmosphère, les émissions qu'elles soient sous forme particulaire ou gazeuse vont évoluer rapidement (volatilisation et oxydation) pour donner naissance à la fraction secondaire (SOA) dont l'importance ne peut être négligée.

Dans le contexte de la formation de SOA, les auteurs préfèrent parler de potentiel de formation de SOA (SAPP ou *Secondary Aerosol Production Potential*) (en g.kg^{-1}) plutôt que de facteurs d'émission. Peu d'études ont évalué le SAPP d'appareillages pour le chauffage au bois résidentiel. Toutes relèvent cependant la quantité importante de SOA formé. Pour en rendre compte et comme illustré sur la Figure 1.37, ils font généralement état de l'enrichissement de l'OA ou *OA enhancement ratio*, qui définit la quantité totale d'OA formé au cours du vieillissement sur la quantité de POA initiale.

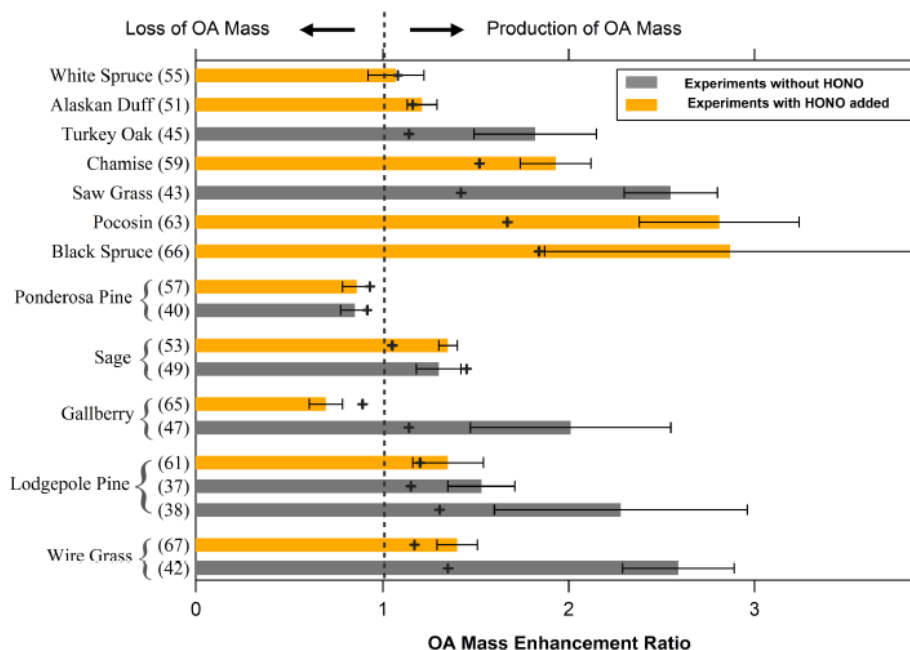


FIGURE 1.37 – OA (ou OM) *enhancement ratio* pour une variété d'essences de bois à différentes conditions (Hennigan et al. 2011) avec un temps de vieillissement atmosphérique compris entre 1.5 et 8 heures (sur la base d'une concentration moyenne en radicaux OH de 1×10^6 molécules.cm⁻³).

L'enrichissement est typiquement mesuré dans des études en chambre de simulation atmosphérique (Grieshop et al., 2009, Heringa et al., 2011, Ortega et al., 2013, Bruns et al., 2015, Tiitta et al., 2016, Hennigan et al., 2011) ou en réacteurs à écoulement (Keller and Burtscher, 2012; Corbin et al., 2015), avec des temps de vieillissement équivalents à un vieillissement atmosphérique allant de quelques heures à plusieurs dizaines d'heures. Les valeurs d'enrichissement recueillies par Heringa et al. (2011) pour plusieurs types d'appareillage, principalement pour les phases d'allumage et de *flaming*, varient entre 1 et 6.9, mettant en évidence l'importance potentiellement considérable du processus de formation de SOA devant les émissions primaires de POA. Corbin et al. (2015), pour des poêles à granulés uniquement, déterminent un enrichissement compris entre 2 et 4. Les valeurs de Bruns et al. (2015) en revanche sont moins importantes. L'étude s'intéresse au SAPP à partir de conditions de *flaming* et selon la quantité de bois chargée dans les poêles. Celle-ci fait note de facteurs d'enrichissement de 3 en moyenne pour les poêles les plus chargés et 1.6 en moyenne pour les poêles avec une charge initiale moindre. C'est aussi dans cette gamme de facteurs (1.6 – 2.6) que se situent les valeurs reportées par Tiitta et al. (2016), pour des expériences de vieillissement de jour (OH) et de nuit (NO₃), et pour une variété d'essence de bois.

Pour l'ensemble des expériences mentionnées ici, la concentration en aérosol organique augmente de manière significative durant les deux premières heures de vieillissement. Les processus chimiques impliqués sont donc extrêmement rapides. Les expériences révèlent également une variabilité significative liée aux protocoles expérimentaux mis en place, le type de combustion, et la nature du fuel, comme illustrée sur la Figure 1.37 (Hennigan et al., 2011) où le facteur d'enrichissement est amené à varier entre 1 et 3, avec des écarts entre les répliqués compris entre 10 % et 50 %.

1.4.4.3. Stabilité des marqueurs

Le vieillissement des émissions conduit à la formation significative de SOA. Si la modification de la composition chimique de l'aérosol organique a déjà très largement été étudiée à l'échelle globale, notamment grâce au développement de l'AMS (Chacon-Madrid and Donahue, 2011; Cubison et al., 2011; Ng et al., 2011; Corbin et al., 2015), aucune étude n'a encore décrit de manière détaillée l'évolution de la composition chimique de l'aérosol de combustion de biomasse à l'échelle moléculaire, et peu de travaux ont porté sur la stabilité (réactivité et capacité à se volatiliser) même des marqueurs organiques de l'aérosol de combustion de biomasse.

Quelques expériences de réactivité hétérogène des méthoxyphénols (conyféryl alcool, conyféryl aldéhyde, acide férulique, vanilline, acide vanillique, acétovanilone, acétosyringone, acide syringique) ont été menées en laboratoire : sur des particules de silice (Net et al., 2010, 2011, Liu et al., 2017a, 2017b), des particules d'acide azélaïque (Liu et al., 2012), ou encore de NaCl et d'alumine (Al_2O_3) (O'Neill et al., 2014), avec les oxydants de l'atmosphère que sont l'ozone (Net et al., 2010, 2011, O'Neill et al., 2014) ou le radical nitrate (Liu et al. 2017a, 2017b).

Depuis les années 1980, la stabilité atmosphérique du lévoglucosan, principal marqueur de la combustion de biomasse, n'a fait l'objet que de quelques études. Ainsi lorsque le composé est pour la première fois cité et utilisé comme marqueur de combustion de biomasse dans une approche CMB (Hornig, 1985 et Locker, 1988), Locker tente également d'estimer la réactivité du composé face aux oxydants de l'atmosphère. Pour ses expériences, les filtres sont impactés par différentes concentrations de lévoglucosan et laissés exposés au soleil sur le toit dans des conditions ambiantes. Aucune dégradation n'est observée sur les 8 heures d'expérience. L'étude par Fraser and Lakshmanan (2000) sur l'hydrolyse en milieu acide du lévoglucosan en conditions atmosphériques et les travaux par Simoneit and Elias (2001) qui suivent viennent confirmer cette conclusion initiale. Aucune dégradation n'est observée sur 10 heures d'expérience. Le lévoglucosan est jugé relativement stable.

Pourtant de récents travaux ont mis en évidence la nature semi-volatile du composé et sa réactivité avec les divers oxydants de l'atmosphère (Tableau 1.6). May et al., (2012) ont ainsi déterminé une concentration de saturation C^* du lévoglucosan de $13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à 298 K, en accord avec l'estimation théorique de $8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ donnée par le modèle SIMPOL (Pankow and Asher, 2008) et confirmée par Ye et al. (2016). Bai et al. (2013) ont calculé par approche quantique une constante de réaction avec OH de $2.21 \times 10^{13} \text{ cm}^3\cdot\text{molécules}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, soit un temps de résidence atmosphérique de 38 jours. Kessler et al. (2010) se sont intéressés à sa réactivité hétérogène et ont déterminé une constante de réaction avec OH de $3.09 \times 10^{13} \text{ cm}^3\cdot\text{molécules}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ou un temps de résidence atmosphérique de 52 jours. L'étude par Holmes and Petrucci (2007) de l'oxydation du lévoglucosan en phase aqueuse a montré la formation de composés à hauts poids moléculaires après $\frac{1}{2}$ journée et pendant les 7 jours que dure l'expérience, suggérant une potentielle dégradation du composé. Hoffmann et al. (2010) ont également mis en évidence cette dégradation du lévoglucosan en phase aqueuse. Lai et al. (2014) ont étudié la réactivité du lévoglucosan pur avec le radical OH en tube à écoulement sur des particules de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et NaCl. Ils ont ainsi démontré une variation de la cinétique de dégradation avec le taux d'humidité, la température, et le type de support. Aussi en tube à écoulement, Shiraiwa et al.

(2012) se sont intéressés à la réactivité du lévoglucosan avec le radical nitrate selon les niveaux de concentration en oxydant et l'humidité relative. Enfin Hennigan et al. (2010, 2011), en chambre de simulation atmosphérique, à partir d'émissions de combustion de bois ont déterminé une cinétique de dégradation avec OH comprise entre $1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ soit un temps de résidence atmosphérique de 0.4 - 1.1 jours.

k ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Temps de résidence atmosphérique* (jour)	Références
2.21×10^{-13}	52.4	Bai et al. (2013)
1.1×10^{-11}	1.1	Hennigan et al. (2010)
3×10^{-11}	0.4	Hennigan et al. (2011)
9.17×10^{-12}	1.3	Lai et al. (2014) - Pure Levoglucosan
9.53×10^{-12}	1.2	Lai et al. (2014) - Sur $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
1.03×10^{-11}	1.1	Lai et al. (2014) - Sur NaCl
4.04×10^{-12}	2.9	Lai et al. (2014) - Sur Suie
3.09×10^{-13}	37.5	Kessler et al. (2010)

*Basé sur une concentration en radicaux OH moyen de $1 \times 10^6 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$

TABLEAU 1.6 – Constantes de réactivité du lévoglucosan avec le radical OH tirés de plusieurs travaux.

On relève ici la grande disparité qui existe entre les résultats, allant de pair avec les nombreuses méthodes qui existent pour déterminer ces valeurs : soit en chambre de simulation ou en réacteur à écoulement, sur des particules modèles ou non, avec différentes natures de particules. En outre, cette liste de méthodes pose également la question de la représentativité des résultats. En effet, seules les études d'Hennigan et al. (2010, 2011) ont été réalisées sur un « véritable » aérosol de combustion de biomasse et à des concentrations de l'aérosol sensiblement proches des concentrations du milieu ambiant.

La question est d'autant plus importante que la stabilité des marqueurs organiques de l'aérosol est, encore une fois, un paramètre critique pour leur utilisation dans les modèles sources-récepteur.

1.5. Objectifs de cette étude

De nombreuses incertitudes demeurent donc sur l'impact du vieillissement atmosphérique sur les émissions de combustion de biomasse à usage résidentiel, l'une des principales sources de particules dans les milieux urbains. Ces incertitudes portent principalement sur le potentiel de formation d'aérosol secondaire et donc l'impact global de cette source, ainsi que sur la modification de l'empreinte chimique à l'échelle moléculaire au cours du processus de vieillissement. Quantifier les modifications de l'empreinte moléculaire au cours du processus de vieillissement constitue un élément fondamental qui permettra d'affiner et de mieux contraindre les approches sources-récepteur.

Dans ce contexte, 3 objectifs ont été définis :

- Quantifier les facteurs d'émissions primaires et le potentiel de formation d'aérosol organique secondaire de 3 différents types d'appareillage pour le chauffage au bois résidentiel, représentatifs de la politique de renouvellement mise en place par l'ADEME,
- Quantifier l'évolution au cours du vieillissement atmosphérique de l'empreinte chimique à l'échelle moléculaire de l'aérosol organique issu de la combustion de biomasse,
- Déterminer les constantes de dégradation des principaux marqueurs organiques de la combustion de biomasse dans des conditions représentatives, et plus largement discuter et hiérarchiser les principaux processus intervenant dans les expériences menées en chambres de simulation atmosphérique.

Ce travail de thèse s'appuie principalement sur le tout nouvel instrument TAG-AMS dont le premier prototype a été acquis par le Laboratoire de Chimie de l'Environnement (LCE, Aix-Marseille Université) en 2013, et déployé à l'automne 2015 au cours de la campagne de mesures expérimentales VULCAIN ou *Vieillissement atmosphérique des émissions liées à la combustion de biomasse et de ses principaux marqueurs organiques*. VULCAIN est un projet financé par l'ADEME en collaboration avec le Paul Scherrer Institute (PSI, Villigen, Suisse).

Chapitre 2. Méthodologie

2.1. Principe et fonctionnement du TAG-AMS	73
2.1.1. Description de l'instrument	73
2.1.1.1. Hardware du système TAG	74
2.1.1.2. Séquence type	78
2.1.2. Analyse des chromatogrammes	81
2.1.2.1. Identification des composés	81
2.1.2.3. Quantification des composés	84
2.1.2.3. Analyse de l'UCM	84
2.1.3. Développement analytique	85
2.1.3.1. Répétabilité et linéarité	85
2.1.3.2. Limites de détection	86
2.1.3.3. Limites de l'instrument	87
2.2. Expériences en chambre de simulation atmosphérique	91
2.2.1. Dispositif Expérimental	91
2.2.1.1. Type de poêles et de bois testés	91
2.2.1.2. Description du set-up	92
2.2.1.3. Instrumentation	94
2.2.2. Protocole Expérimental	95
2.2.2.1. Mise en place du foyer et conditions de combustion	95
2.2.2.2. Combustion et phase d'injection	96
2.2.2.3. Caractérisation des émissions primaires et phase de vieillissement	96
2.2.3. Calcul de l'<i>OH</i> exposure	97
2.2.4. Correction des pertes aux parois	99
2.2.4.1. Pertes aux parois de la phase particulaire	99
2.2.4.1. Pertes aux parois de la phase gazeuse organique	101

2.1. Principe et fonctionnement du TAG-AMS

2.1.1. Description de l'instrument

Ce travail de thèse est basé sur le développement d'un nouvel instrument, le *Thermal Desorption Aerosol Gas Chromatograph* (TAG). Pour rappel (voir section 1.3.3.2), le TAG a été développé par la compagnie Aerosol Dynamics Inc. (Berkeley, CA, USA) en collaboration avec UC Berkeley (Berkeley, CA, USA) (Williams et al., 2006). Le TAG du LCE est le premier prototype commercial développé par Aerodyne Research Inc. (Billerica, MA, USA) pouvant être connecté à un HR-ToF-AMS (Williams et al., 2014).

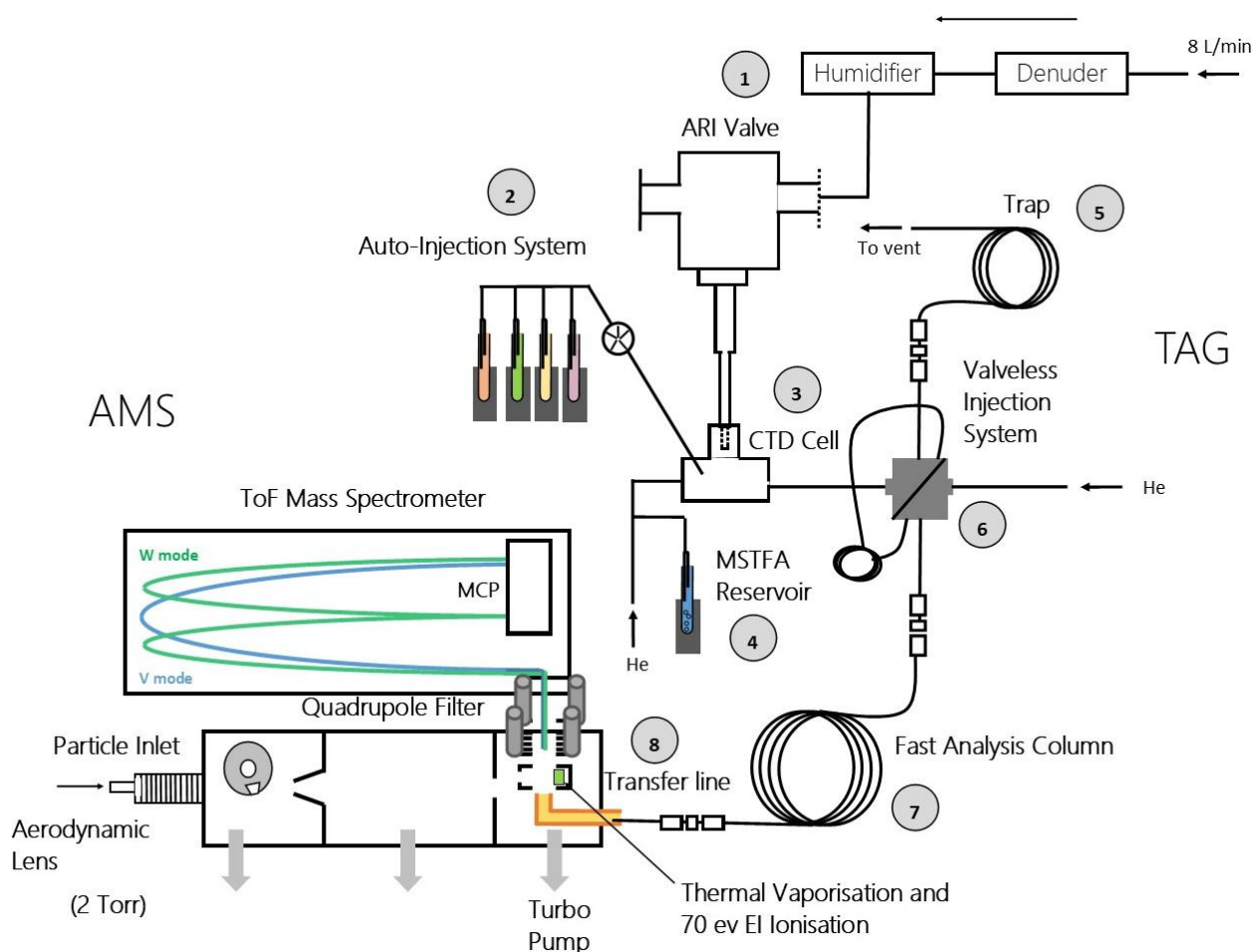


FIGURE 2.1 – Schéma général simplifié du système TAG-AMS du LCE.

Un schéma général de l'instrument est présenté ci-dessus (Figure 2.1). Le TAG est un système de collecte de l'aérosol et d'analyses chromatographiques en phase gazeuse des analytes extraits par thermo-désorption. Notre système permet également la dérivation *in-situ* des composés les plus polaires. Le système de dérivation a été installé au cours de la première année de ce travail.

Le TAG doit être couplé à un système de détection, ici le ToF-MS de l'AMS. L'HR-ToF-AMS permet la collecte et l'analyse en ligne de la fraction non-réfractaire de l'aérosol. Le système est décrit plus en détail dans Jayne et al. (2000) et DeCarlo et al. (2006). Brièvement, les particules sont collectées et focalisées en un faisceau inférieur à 1 mm de diamètre par une série de lentilles aérodynamiques. Elles sont ensuite impactées et vaporisées sur une surface en tungstène chauffée à 600 °C, puis analysées par spectrométrie de masse à impact électronique (70 eV). L'instrument permet l'analyse quantitative de la composition chimique des particules de diamètre compris entre 35 nm et 600 nm, sur un pas de temps de l'ordre de la minute. Le TAG est connecté à l'AMS par une ligne de transfert entre la colonne chromatographique du TAG et la source d'ionisation de l'AMS. Le HR-ToF-AMS a donc été modifié en début de thèse pour pouvoir intégrer un filtre quadripolaire (Tofwerk) qui permet par discrimination des m/z les plus faibles (< 10 amu) d'éliminer en aval de l'ionisation la transmission de l'hélium vers le système ToF.

2.1.1.1. Hardware du système TAG

Les principaux modules du TAG sont annotés de 1 à 8 sur le schéma (Figure 2.1). Au cœur du système, ils sont connectés entre eux par des lignes en acier inoxydable chauffées à 300 °C à l'aide de 5 résistances contrôlées par un *Octal Temperature Controller* (OTC). Elles ne sont pas représentées sur le schéma.

1 - Le système de prélèvement

La ligne de prélèvement est en inox 3/8" OD. Elle est équipée d'un humidificateur et d'un dénudeur en série. Le dénudeur retient la phase gazeuse par adsorption sur charbon actif. L'humidificateur sert à minimiser la perte par rebond des particules lors de l'impaction dans la cellule de collecte (voir ci-dessous). Il est constitué de 10 tubes Nafion semi-perméables de 2.2 mm de diamètre et 30 cm de longueur. L'humidité relative en sortie de l'humidificateur est comprise entre 65 % et 95 % (Williams et al., 2006). Il est admis que l'humidificateur ne modifie pas (de manière significative) le diamètre aérodynamique des particules. Est également installée sur la ligne de prélèvement en amont de la cellule de collecte une vanne 3 voies (ARI valve). Elle permet de diriger l'aérosol vers la cellule ou de le dévier vers une ligne by-pass. On notera que le module de prélèvement du TAG est indépendant du reste du système. Ainsi il est possible de collecter l'aérosol en parallèle de l'analyse chromatographique et des mesures AMS.

2 - Le système *AutoInject*

Le système *AutoInject* du TAG (Isaacman et al., 2011) est conçu pour l'injection automatique de standards (solutions de calibration et standards internes) dans la cellule de collecte (Figure 2.2). Quatre réservoirs (tubes à essai 3 mL) réfrigérés par effet Pelletier, pressurisés (30 psi) sous hélium et contrôlés par un sélecteur 6-voies, distribuent le liquide dans une boucle d'injection (5 μ L). Une vanne 6-voies contrôle également l'injection du liquide dans la cellule de collecte. Pour limiter l'exposition à la lumière des standards, l'ensemble de la ligne (1/16" OD) est en polyétheréthercétone (PEEK). Les connexions sont adaptées pour limiter les volumes morts.

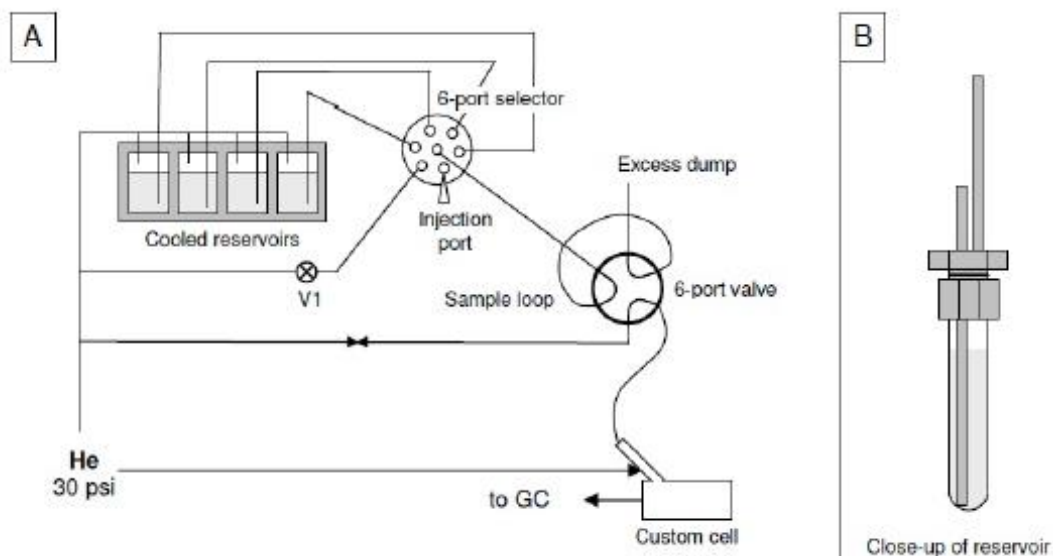


FIGURE 2.2 – Schéma du système *AutoInject* par Isaacman et al. (2011). (A) le montage dans son intégralité et (B) une vue détaillée des réservoirs.

3 - La cellule de collecte ou CTD Cell

La cellule de collecte ou *Collection Thermal Desorption (CTD) Cell* est un impacteur collecteur en acier passivé (impacteur 9 multi-jets, 0.34 mm de diamètre, diamètre de coupure 0.065 μm) monté sur un bloc d'aluminium dans lequel vient s'encaster une cartouche chauffante contrôlée à l'aide d'un régulateur de température *Proportional Integral Derivative (PID)* (Figure 2.3). La cellule est décrite de façon plus exhaustive dans Williams et al. (2006) et Kreisberg et al. (2009). Un ventilateur est monté au-dessous même de la cellule pour permettre un refroidissement rapide.

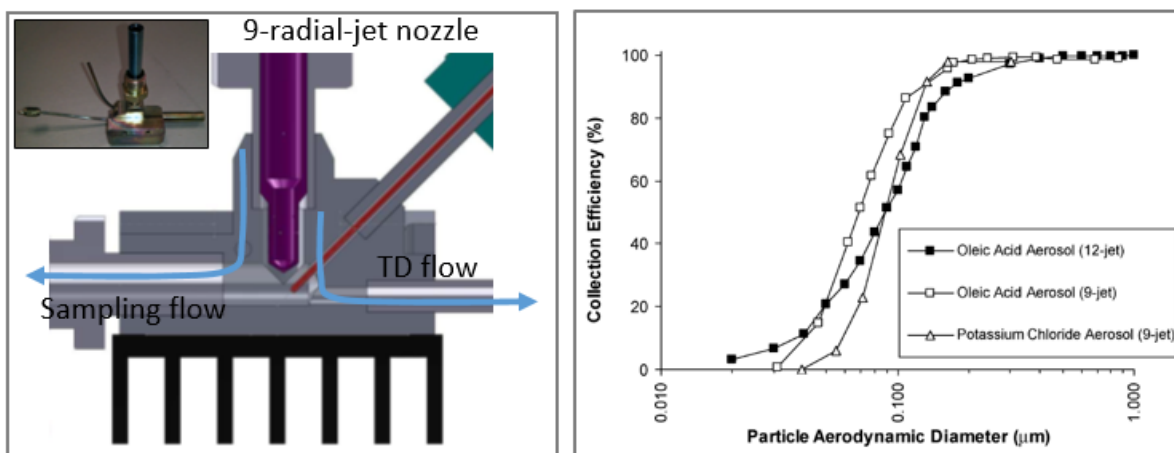
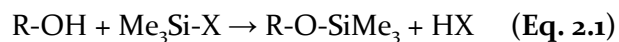


FIGURE 2.3 – Schéma (à gauche) de la CTD *cell* et évaluation de l'efficacité de collection de l'instrument (Williams et al., 2006).

4 - Le système de dérivation *in-situ*

La dérivation est une technique couramment utilisée en chromatographie. Elle a pour but d'accroître la volatilité et la stabilité (en particulier face à la thermo-dégradation) des analytes

et d'augmenter leur réponse en améliorant leur sélectivité vis-à-vis de la phase stationnaire. Le principe de dérivation utilisé ici est la silylation des groupements -OH. La silylation augmente la volatilité du composé tout en diminuant sa polarité. Les groupements hydroxyles des composés réagissent avec l'agent dérivatisant, le N-triméthylsilyl-N-méthyl trifluoroacétamide (MSTFA). L'atome d'hydrogène est substitué par un groupement triméthylsilyle (TMS ou $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$) pour former un dérivé TMS-O.



Le MSTFA est contenu dans un réservoir similaire à celui du système *AutoInject* des standards. Pendant la thermo-désorption, un flux d'hélium balaye le réservoir en continu et se charge en agent dérivant. Il est dirigé en parallèle d'un flux d'hélium pur vers la cellule de collecte par une ligne en acier passivé de 1/16" OD. Le flux d'hélium pur est appelé *purge flow* ; le flux d'hélium enrichi en MSTFA est appelé *DVZ flow*.

5 - Le trap

Le MSTFA injecté dans le système ne doit pas atteindre la colonne de séparation chromatographique ni la source d'ionisation de l'AMS. L'excès de MSTFA doit donc être éliminé hors du système en amont de la séparation. Le *trap* permet de piéger les analytes pendant cette étape dite de *flush*. Le *trap* est une colonne de chromatographie MXT-1 (Restek) de dimensions 15 m × 0.53 mm ID × 5 μm df montée sur une structure en aluminium dans laquelle sont encastrées deux cartouches chauffantes contrôlées à l'aide d'un régulateur de température PID. Un ventilateur est monté en face du *trap* pour permettre un refroidissement rapide de celui-ci.

6 - La valveless valve

Le système d'injection *valveless valve* (Kreisberg et al., 2014) est un système *custom* en acier passivé 1/16" OD qui connecte et/ou isole les différents modules du TAG entre eux. La valve remplace les valves multi-ports classiques. Son contrôle se fait uniquement par un jeu de pression. Elle peut à la fois diriger deux flux distincts (A vers B et C vers D) ou n'assurer le passage que d'un seul flux (B vers D) (Figure 2.4).

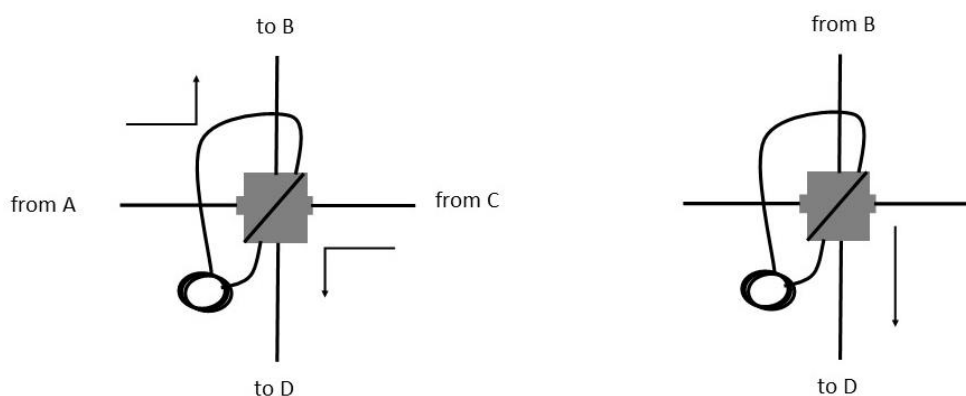


FIGURE 2.4 – Schéma du système d'injection *valveless valve*. Cheminement possible des principaux flux.

7 – Le système de chromatographie

Les composés sont séparés par chromatographie en phase gazeuse. Le système de chromatographie du TAG du LCE est un système *fastGC*, soit une colonne de chromatographie DB-5 (Valco Instruments Co., Inc.) de dimensions 15 m × 18 mmID × 0.18 µm df, entourée d'une résistance en nickel. Le diamètre de courbure interne de la colonne initialement à 5.7 cm a été changé à 6.35 cm pour réduire la tension portée sur le capillaire et éviter qu'il ne se casse. Le principe de la *fastGC* est d'augmenter la température du capillaire par chauffage résistif direct. Cette technique permet une montée en température extrêmement rapide (< 1 min) (Jain and Phillips, 1995). La colonne est refroidie en fin de run par un ventilateur monté en dessous de celle-ci.



FIGURE 2.5 – Photo prise du *fastGC* et du ventilateur du système TAG du LCE. La colonne entourée sur elle-même le long d'un fil en nickel est recouverte d'une feuille en aluminium. L'ensemble est maintenu droit au-dessus du ventilateur par 4 fils en polymère résistant aux hautes températures (Restek).

8 – La ligne de transfert

La ligne de transfert est décrite en détail par Williams et al. (2014). Brièvement il s'agit d'un tube en cuivre maintenu à 300 °C par une résistance chauffante et traversé par un capillaire en acier passivé 1/32" OD d'environ 40 cm de longueur auquel la colonne de chromatographie est connectée (Figure 2.6 et 2.7). Au point de rencontre entre la colonne et le capillaire en acier, est fixé un bloc d'aluminium dans lequel est encastrée une deuxième résistance chauffante (300 °C).

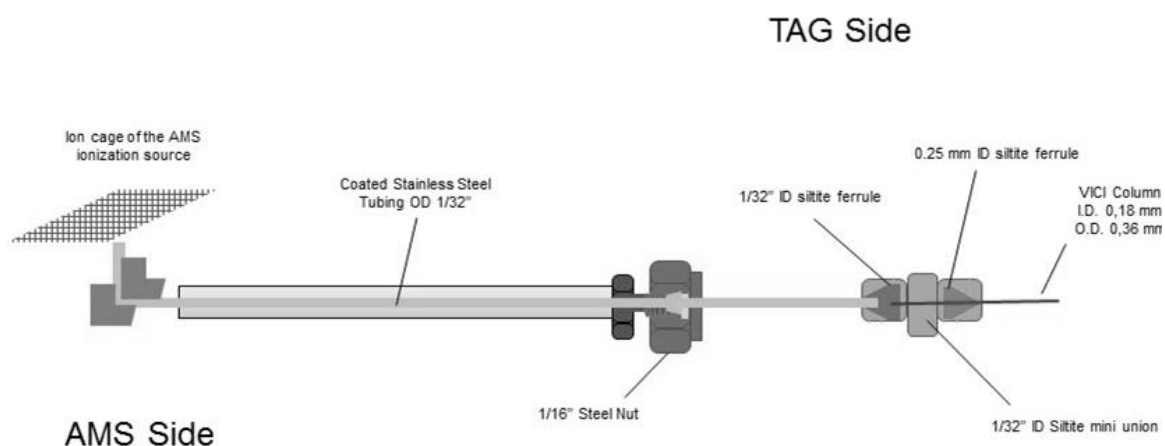


FIGURE 2.6 – Schéma de la ligne de transfert entre le TAG et l’HR-ToF-AMS.



FIGURE 2.7 – Photo prise de la connexion entre la colonne de chromatographie du TAG et la ligne de transfert.

2.1.1.2. Séquence type

Le TAG-AMS fonctionne selon des séquences programmées par l’opérateur. Il est possible de répéter une même séquence en continu ou d’associer différentes séquences entre elles. C’est l’objectif final des expériences qui doit contraindre l’opérateur à programmer de manière appropriée les séquences. Néanmoins, chacune d’entre elles s’articule inévitablement autour de mêmes étapes : le prélèvement, l’injection de standards internes, la thermo-désorption/dérivation, la purge, le backflush, et enfin l’analyse GC/MS.

Notons que le TAG-AMS peut fonctionner selon deux modes, TAG-AMS ou TAG uniquement. En mode TAG-AMS, le TAG collecte l’aérosol en parallèle de mesures AMS classiques. S’en suit la phase de thermo-désorption et l’analyse chromatographique durant

laquelle l'acquisition de données AMS est arrêtée. Ce mode permet d'avoir accès à deux types d'informations complémentaires pour une même population de particules (composition chimique globale et spéciation à l'échelle moléculaire). Pour augmenter la résolution temporelle des analyses TAG, l'opérateur peut choisir de s'affranchir des mesures AMS. Dans ce cas, le prélèvement dans la cellule de collecte du TAG a lieu en parallèle de l'analyse chromatographique. C'est ce mode qui a été choisi pour les expériences menées en chambre de simulation dans le cadre de cette thèse.

L'aérosol est collecté à 9 L min^{-1} dans la CTD *cell* (maintenue à température ambiante) avec un temps de prélèvement pouvant varier typiquement entre 5 et 90 minutes selon les concentrations en aérosol organique observées dans le milieu de mesure. Une série de standards internes deutérés (l'acide adipique- d_{10} , l'acide phtalique- d_4 , l'eicosane- d_{42} , et le tétracosane- d_{50}) préparés dans l'acétonitrile est injectée dans la cellule pour la quantification. La concentration des solutions dépend des concentrations atmosphériques des marqueurs attendues. Les analytes sont thermo-désorbés à $280 \text{ }^\circ\text{C}$ vers le *trap* (maintenu à $40 \text{ }^\circ\text{C}$) via la *valveless valve* (Figure 2.8), sous un flux d'hélium pur (*purge flow*) et un flux d'hélium enrichi en MSTFA (*DVZ flow*). Une température de $280 \text{ }^\circ\text{C}$ doit assurer la thermo-stabilité des composés d'intérêt pour ce travail de thèse.

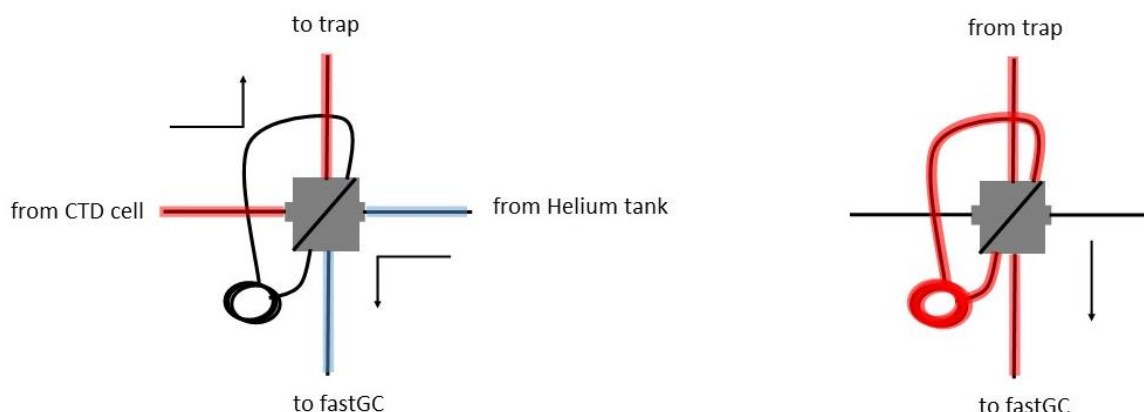


FIGURE 2.8 – Cheminement via la *valveless valve* des analytes (en rouge) et d'hélium pur (en bleu, différent du *purge flow*) lors de la thermo-désorption (à gauche) et du *backflush* (droite). Le système *valveless valve* permet d'isoler le module de séparation chromatographique du module de collection lors du prélèvement.

Isaacman et al. (2014) ont évalué l'efficacité de derivation du système de derivation *in-situ* du TAG. Ils quantifient la réponse de standards en fonction de la quantité d'agent dérivatisant introduite dans la cellule (Figure 2.9). L'efficacité de derivation dépend du temps de réaction, de la concentration et du nombre de groupements $-\text{OH}$ des analytes, ainsi que de la quantité d'agent dérivant. Cette quantité est fonction du débit du flux d'hélium saturé en MSTFA (*DVZ flow*) et du débit d'hélium pur additionnel (*purge flow*). L'étude a montré qu'un mélange des deux flux dans les proportions 50/50 suffisait à obtenir une réponse optimale pour la majorité des analytes contenant entre 1 et 4 groupements $-\text{OH}$. Dans le cadre du travail réalisé dans cette thèse, le *DVZ flow* est fixé à 40 mL.min^{-1} et le *purge flow* à 15 mL.min^{-1} , soit un ratio légèrement supérieur à 0.7.

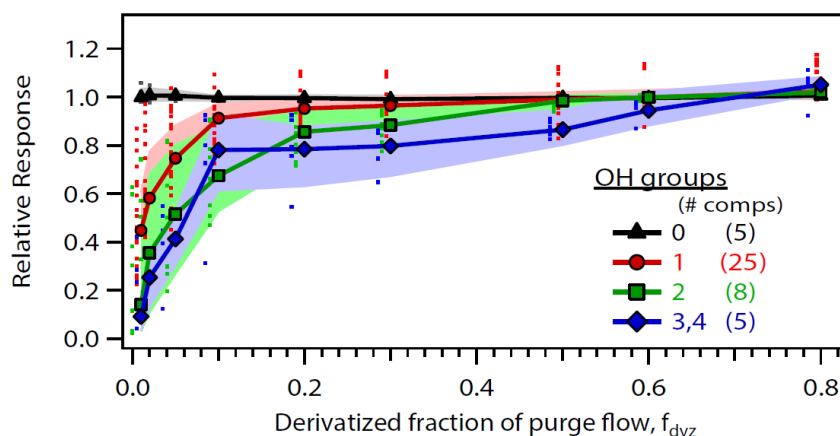


FIGURE 2.9 – Réponse de plusieurs composés possédant un ou plusieurs groupements -OH en fonction de la quantité de MSTFA introduite dans le système TAG (Isaacman et al., 2014).

Le point le plus critique de la dérivation en ligne consiste à éliminer l'agent dérivant du flux tout en conservant les analytes dérivés. Ainsi le flux d'hélium saturé en MSTFA ne peut donc être directement dirigé vers la colonne chromatographique afin de ne pas l'endommager prématurément et surtout afin de protéger le détecteur. Cette opération est réalisée en dirigeant le flux issu de la thermo-désorption/dérivation sur le *trap*, maintenu à température ambiante. Les composés d'intérêts y sont piégés alors que le MSTFA n'est pas retenu par la phase stationnaire du *trap* et est donc éliminé du système. L'ensemble CTD et *trap* est balayé par un flux d'hélium pur pendant 10 minutes environ afin d'enlever toutes traces de MSTFA. Une fraction des composés parmi les plus volatils est toutefois potentiellement perdue suite à cette procédure (Williams et al. 2015). Néanmoins, la majorité des analytes d'intérêt dans le cadre de cette étude restent piégée sur le système *trap*. Le *trap* est ensuite chauffé pendant 6 minutes jusqu'à 290 °C, phase durant laquelle les analytes sont désorbés et re-dirigés (*backflush*) vers la colonne chromatographique via la *valveless valve* (Figure 2.8). Le programme de température de la colonne est le suivant : la température de la colonne est initialement maintenue à 45 °C, puis augmente de 36 °C.min⁻¹ jusqu'à 100 °C puis de 20 °C.min⁻¹ pour atteindre 310 °C. La température maximale est maintenue pendant 5 minutes. Le débit d'hélium dans la colonne est maintenu constant (1 mL.min⁻¹). Lorsqu'elle n'est pas activement utilisée la colonne est balayée par un flux d'hélium pur à 0.75 mL.min⁻¹. Les analytes sont ionisés par impact électronique (70 eV) par la source d'ionisation de l'AMS.

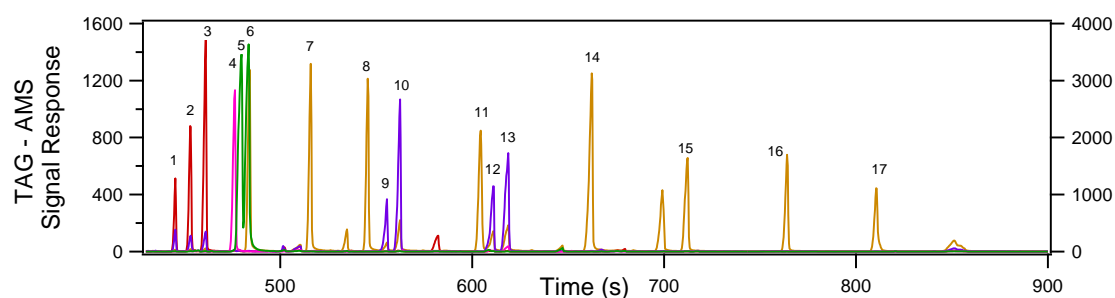
En mode TAG/AMS, le menu d'acquisition des données AMS (DAQ 4) alterne entre le mode d'acquisition des données AMS et le mode d'acquisition des données TAG. Les données AMS sont enregistrées en fichier HDF5 via le mode V avec une résolution temporelle typiquement de 5 minutes. Les données TAG sont enregistrées en fichier HDF5 en *fast mode*. La résolution d'acquisition est fixée à 3 Hz (1 point/0.3 s). Les données AMS et TAG sont retraitées respectivement à l'aide des outils SQUIRREL (version 1.57) et PIKA (version 1.15Z) (DeCarlo et al., 2006) et TAG Exploration, Review and iNtegration (TERN, version 1.0) sur le logiciel Igor Pro 6.3 (Wave Metrics Inc.).

2.1.2. Analyse des chromatogrammes

2.1.2.1. Identification des composés

L'identification des pics (Figure 2.10) est basée sur leur temps de rétention et leur spectre de masse. Les spectres de masse sont comparés aux spectres de masse de la base de données du *National Institute of Standards and Technology* (NIST) et des bases de données internes ou partagées (notamment avec UC Berkeley). La méthode par les temps de rétention précis nécessite en revanche de disposer de standards. Nous disposons au laboratoire pour l'analyse de l'aérosol organique de la combustion de biomasse de près d'une cinquantaine de standards authentiques (3 sucres anhydrides, 6 méthoxyphénols, 10 PAHs, 5 PAHs méthylés, 11 alcanes, 8 composés nitro-aromatiques, et 5 acides gras). Les Tableau 2.1 et 2.2 regroupent ceux identifiés et quantifiés au cours des expériences en chambre de simulation atmosphérique du projet VULCAIN (voir section 2.2).

Lors de ces expériences des prélèvements sur filtre quartz (47 mm, Tissuquartz, Pall Corporation) ont été réalisés. Les filtres ont été analysés en 2D-GC (section 2.2.1.3) à UC Berkeley. La technique a permis de résoudre plus d'un millier de composés différents. Le spectre de masse et le temps de rétention des plus abondants d'entre eux ont été croisés avec les pics des chromatogrammes obtenus par le TAG-AMS.



1. Galactosan (m/z 204), 2. Mannosan (m/z 204), 3. Levoglucosan (m/z 204), 4. Vanillic Acid (m/z 297), 5. Phenanthrene (m/z 178), 6. Anthracene (m/z 178), 7. Octadecane (m/z 57), 8. Nonadecane (m/z 57), 9. Palmitoleic Acid (m/z 75), 10. Palmitic Acid (m/z 117), 11. Eicosane (m/z 57), 12. Oleic Acid (m/z 117), 13. Stearic Acid (m/z 117), 14. Docosane (m/z 57), 15. Tetracosane (m/z 57), 16. Hexacosane (m/z 57), 17. Octacosane (m/z 57).

FIGURE 2.10 – Chromatogramme d'une série de standards utilisés pour la calibration du TAG-AMS.

Au final ce sont près de 70 composés qui ont pu être quantifiés par le TAG-AMS dans le cadre de ce travail. On distingue les composés dérivatisés des composés non-dérivés. La masse molaire des dérivés TMS-O est calculée à partir de la masse molaire du composé de départ (Equation 2.2). L'ensemble des dérivés TMS-O sont caractérisés en spectrométrie de masse par les fragments m/z 73 $[(CH_3)_3Si]^+$ et m/z 75 $[(CH_3)_2SiOH]^+$. Les fragments m/z 117, 129, 103, et 147, respectivement associés aux ions $[OCOSi(CH_3)_3]^+$, $[CH_2=CH-CO-O-Si(CH_3)_2]^+$, $[CH_2=O-Si(CH_3)_3]^+$, $[(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2]^+$, $[(CH_3)_2Si=O-Si(CH_3)_2-OH]^+$, peuvent aussi être des fragments majoritaires de certains dérivés TMS-O (Yu et al., 1998, Zaikin and Halket, 2009, Orata, 2012).

$$MD = MM + 72 \cdot n_{OH} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Composé	RT (s)*	m/z**
<i>Saccharides anhydrides</i>		
Galactosan	344	217 , 204, 191, 333
Mannosan	353	204 , 217, 191, 333
Levoglucosan	361	204 , 217, 191, 333
<i>Dérivés Guaiacyliques</i>		
Vanilline	291	194 , 209, 224
Acétovanilone	324	193 , 223, 208, 238
Acide vanillique	375	267 , 297, 282, 312, 223
3-guaiacyl propanol	395	206 , 236, 326, 179
Conyféryl aldéhyde	400	220 , 219, 250, 192, 235
<i>Dérivés Syringyliques</i>		
Syringol	234	196 , 211, 226, 156, 181
Iso-eugénol	269	206 , 236, 221
Méthylsyringol	271	210 , 240, 225, 167
Syringaldéhyde	354	224 , 239, 254
Acétosyringone	378	238 , 223, 253, 268
Syringyl acétone	384	239 , 209, 292, 267, 252
Propionyl syringol	407	223 , 253, 267, 282, 297
Acide Syringique	422	297 , 312, 327, 253, 342
Synapyl aldehyde	455	222 , 250, 280, 265
<i>Nitrocatéchols</i>		
4-nitrocatéchol	374	284 , 299, 73
4-methyl-5-nitrocatéchol	380	296 , 313, 180, 73
3-methyl-5-nitrocatéchol	398	298 , 313, 73
<i>Acides gras</i>		
Acide nonanoïque	234	215 , 117, 129, 73, 75
Acide palmitoléique	446	75,
Acide palmitique	447	117 , 129, 227, 313
Acide stéarique	512	117 , 129, 341, 359, 257
Acide oléique	504	117 , 129, 357
<i>Autres (Secondaires)</i>		
Dodécanol	258	243 , 73, 75
Acide 2-méthyl-2-pentanédioïque	310	261 , 199, 171, 143, 99
Pyrogallol	322	239 , 342, 73
Tyrosol	336	179 , 193, 267
Acide vanillylmandélique	405	297 , 298, 371

*En gras sont indiqués les composés dont les standards authentiques sont disponibles au laboratoire

**Les temps de rétention indiqués ici sont susceptibles de changer dès l'installation d'une nouvelle colonne

***En gras est précisé l'ion quantitatif

TABLEAU 2.1 – Composés (dérivés) de l'aérosol organique issus de la combustion de biomasse analysés par le TAG-AMS.

Composé	RT (s)*	m/z**
<i>Alcanes linéaires en</i>		
C₁₈	381	43, 57 , 71, 85
C₁₉	413	43, 57 , 71, 85
C₂₀	444	43, 57 , 71, 85
C ₂₁	482	43, 57 , 71, 85
C₂₂	502	43, 57 , 71, 85
C ₂₃	542	43, 57 , 71, 85
C₂₄	590	43, 57 , 71, 85
C ₂₅	611	43, 57 , 71, 85
C₂₆	637	43, 57 , 71, 85
C ₂₇	663	43, 57 , 71, 85
<i>PAHs</i>		
Acenaphène	248	154
Acenaphthylène	255	152
Fluorene	307	166
Phénanthrène	373	178
Anthracène	376	178
Fluoranthrène	472	202
Acéphenanthrène	479	202
Pyrène	488	202
Benz[a]anthracène	596	228
Chrysène	600	228
Benzo[b]fluoranthrène	652	252
Benzo[k]fluoranthrène	652	252
Benzo[j]fluoranthrène	657	252
Benzo[e]pyrène	667	252
Benzo[a]pyrène	669	252
Pérylène	673	252
<i>PAHs méthylés</i>		
3-méthylphenanthrène	416	192
2-méthylphenanthrène	418	192
2-méthylanthracène	421	192
4/9-méthylphenanthrène	425	192
1-méthylphenanthrène	426	192
1/3-méthylfluoranthrène	506	216
Méthylfluoranthrène/pyrène	511	216
Méthylfluoranthrène/pyrène	512	216
4-méthylpyrène	519	216
1-méthylpyrène	521	216
<i>PAHs oxygénés</i>		
1,2-Acénaphthylénone	281	168 , 139
Benzo[b]naphto[1,2-d]furane	481	218 , 203, 189
Benzo[b]naphto[2,3-d]furane	486	218 , 203, 189
2,3,5,6-dibenzoxalène	491	218 , 203, 189
Benzo[kl]xanthène	497	218 , 203, 189
4-Oxapyrène-5-one	530	220 , 163, 192
9H-Fluorèn-9-one	360	180 , 152
9,10-Anthraquinone	440	152 , 180, 208
Xanthone	429	196 , 138, 139
Cycloenta(def)phénanthrénone	442	204 , 176

*En gras sont indiqués les composés dont les standards authentiques sont disponibles au laboratoire

**Les temps de rétention indiqués ici sont susceptibles de changer dès l'installation d'une nouvelle colonne

***En gras est précisé l'ion quantitatif

TABLEAU 2.2 – Composés (non-dérivés) de l'aérosol organique issus de la combustion de biomasse analysés par le TAG-AMS.

2.1.2.3. Quantification des composés

Pour quantifier les composés, il convient d'abord d'évaluer la réponse de ceux-ci. Ce travail n'est possible de manière précise que pour les composés dont nous possédons le standard authentique (Tableau 2.1 et 2.2). La réponse des composés dont nous ne disposons pas du standard est décidée de manière relative à la réponse d'un *surrogate*. Le *surrogate* est défini comme un composé de substitution dont la structure chimique est proche de celle du composé d'intérêt. La réponse relative est déterminée de façon expérimentale ou d'après les informations de la littérature (voir El Haddad, 2011).

On calcule le facteur de réponse d'un composé i Rf_i normalisé à la réponse du standard interne SI de celui-ci d'après l'équation ci-dessous. Le standard interne choisi doit posséder les mêmes caractéristiques (dérivés ou non) que le composé d'intérêt et un temps de rétention proche. Soit :

$$Rf_i = \frac{A_i}{A_{SI}} \cdot \frac{m_{SI}}{m_i} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Où A_i est l'aire du pic correspondant au composé i , A_{SI} est l'aire du pic correspondant au standard interne associé, m_{SI} est la masse du standard interne injectée dans la cellule (en ng), et m_i est la masse du composé i injectée dans la cellule (en ng). On détermine un Rf_{moyen} d'après une gamme de calibration à 5 points.

On remonte à la concentration atmosphérique (en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) d'un composé selon l'équation ci-dessous :

$$C_i = \frac{m_i}{D_p \cdot t_p} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Où m_i est la masse déterminée dans l'échantillon (en ng), D_p est le débit de prélèvement (en $\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$), et t_p est le temps de prélèvement (en minutes).

2.1.2.3. Analyse de l'UCM

En 1973, Farrington et Quinn (2015) sont les premiers à décrire l'*Unresolved Complex Mixture* (UCM), un *hump* caractéristique formé par l'élévation de la ligne de base, et observé sur certains chromatogrammes issus de sédiments collectés près de réservoirs de pétrole brut. L'UCM qu'ils observent est la résultante de la mauvaise séparation par la méthode analytique d'une grande variété d'hydrocarbures contenus dans l'échantillon. A l'heure actuelle, seule la chromatographie à deux dimensions (2D-GC) permet une résolution extrêmement fine de l'UCM. Néanmoins, dans le cadre de cette thèse, nous avons souhaité exploiter de façon la plus exhaustive possible les différents chromatogrammes d'échantillons réels obtenus. Il ne s'agit uniquement que d'une première approche dans le but d'identifier des différences au sein même d'UCM issus de différentes typologies de l'aérosol. L'UCM de chaque m/z est extrait via la fonction *msbackadj* du logiciel Matlab (Matlab R2013b). La régression de la ligne de base obtenue est soustraite du signal d'origine (Figure 2.11).

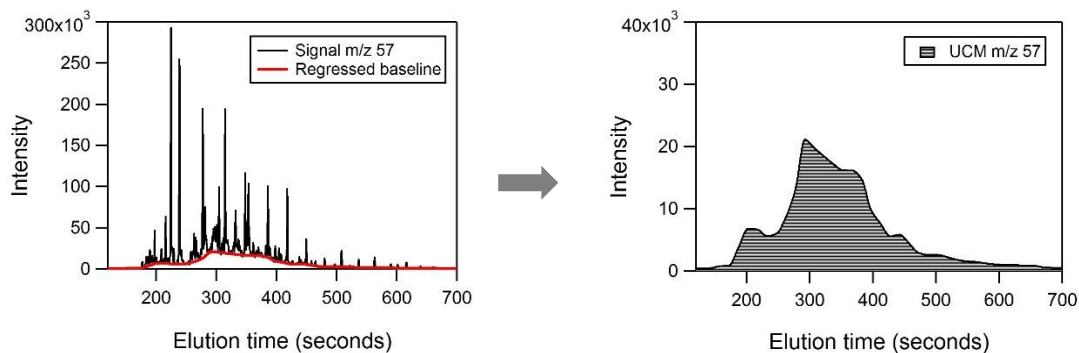


FIGURE 2.11 – Signal de l'UCM obtenu pour le signal m/z 57 d'après le fit (en rouge) de la ligne de base du signal d'origine.

2.1.3. Développement analytique

2.1.3.1. Répétabilité et linéarité

La répétabilité du système a notamment été testée sur 10 injections successives d'un mélange de 15 standards non-dérivés et dérivés, préparés dans une solution d'acétonitrile. La variance de répétabilité est en moyenne supérieure dans le cas des standards dérivés (< 10 %) que dans le cas des composés non dérivés (< 5 %).

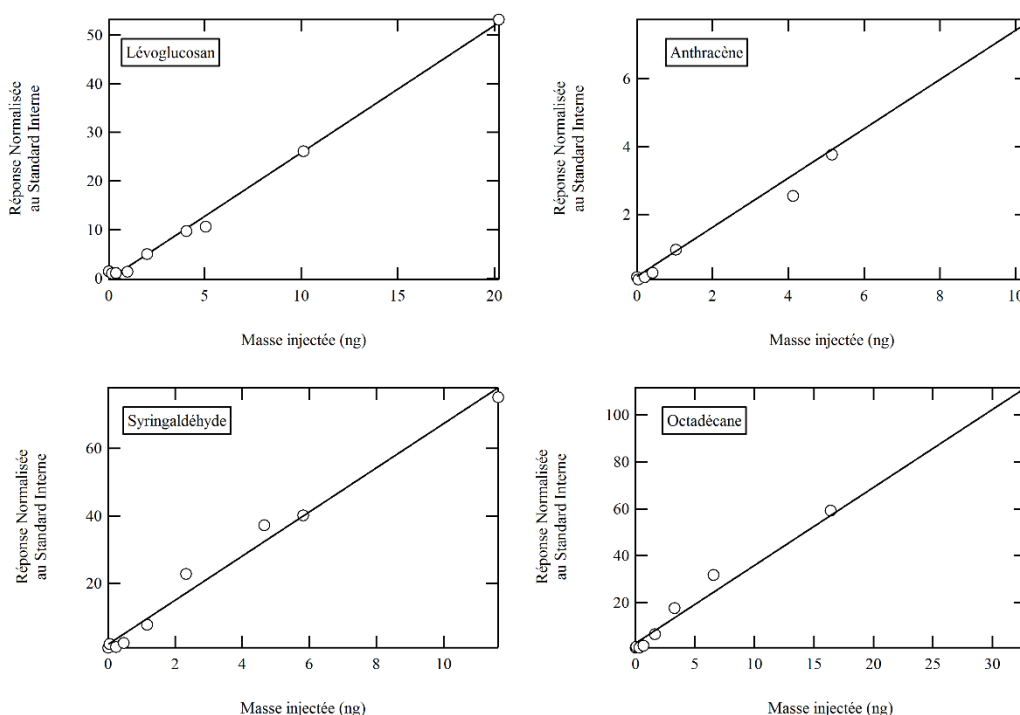


FIGURE 2.12 – Réponse de standards (dérivés à gauche et non-dérivés à droite) normalisée à la réponse du standard interne de référence en fonction de la masse injectée dans la cellule.

La linéarité (Figure 2.12) de la réponse des standards est évaluée en réalisant des courbes d'étalonnage pour 15 composés sur une gamme de masse injectée typiquement comprise entre 5×10^{-2} ng et 50 ng. Les standards sont injectés dans la cellule avec différents niveaux de

concentration (cas présenté ici) ou injectés à une même concentration plusieurs fois dans la cellule pour atteindre la masse finale injectée dans la cellule désirée. Pour l'ensemble des composés analysés, on note un coefficient de régression ($R^2 > 0.99$) indiquant que la réponse est linéaire avec les masses injectées, dans la gamme de concentration étudiée.

2.1.3.2. Limites de détection

Les limites de détection des principaux composés étudiés dans cette thèse sont présentées dans le Tableau 2.3. Elles sont calculées à partir de la mesure de bruit de fond. On considère un pic détectable si la hauteur maximale de celui-ci est supérieure ou égale à 3 fois la mesure du bruit de fond. Le Tableau 2.3 regroupe également la concentration atmosphérique équivalente dans les conditions usuelles d'utilisation du TAG-AMS.

Composés	Concentration ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Equivalent masse injectée (ng)	Concentration Atmosphérique (ng.m^{-3}) selon le temps de prélèvement (à 9 L.min^{-1})		
			30 min	20 min	5 min
Lévoglucosan	0.02	0.020	0.07	0.11	0.44
Phénanthrene	0.01	0.013	0.05	0.07	0.28
Anthracène	0.02	0.015	0.06	0.09	0.34
Fluoranthrène	0.01	0.009	0.03	0.05	0.20
Acéphenanthrène	0.00	0.004	0.02	0.02	0.10
Pyrène	0.00	0.005	0.02	0.03	0.10
Benzo[a]anthracene	0.00	0.002	0.01	0.01	0.05
Chrysène	0.00	0.002	0.01	0.01	0.05
3-méthylphénanthrène	0.02	0.015	0.06	0.08	0.33
1-méthylphénanthrène	0.02	0.015	0.06	0.09	0.34
Octadécane	0.02	0.031	0.11	0.17	0.69
Nonadécane	0.02	0.028	0.10	0.16	0.62
Eicosane	0.01	0.014	0.05	0.08	0.30
Héneicosane	0.01	0.021	0.08	0.11	0.46
Vanilline	0.03	0.021	0.08	0.12	0.48
Acetovanillone	0.02	0.020	0.07	0.11	0.44
Acide Vanillique	0.02	0.016	0.06	0.09	0.35
3-Guaiacylpropanol	0.03	0.025	0.09	0.14	0.56
Conyféryl Aldéhyde	0.03	0.024	0.09	0.14	0.54
Syringaldéhyde	0.02	0.022	0.08	0.12	0.49
Syringol	0.05	0.035	0.13	0.19	0.78
Acétosyringone	0.04	0.037	0.14	0.20	0.82
Isoeugénol	0.02	0.020	0.07	0.11	0.44
Syringyl Acétone	0.02	0.018	0.07	0.10	0.40
Propionyl Syringol	0.02	0.019	0.07	0.11	0.43
Syringic Acid	0.01	0.008	0.03	0.04	0.17
Synapyl Aldéhyde	0.02	0.021	0.08	0.12	0.47
4-Nitrocatéchol	0.04	0.031	0.11	0.17	0.69
Pyrogallol	0.05	0.031	0.12	0.17	0.70
Méthylsyringol	0.00	0.002	0.01	0.01	0.04
Acide Vanillylmandélique	0.00	0.005	0.02	0.03	0.10
Acide Méthylglutarique	0.01	0.008	0.03	0.05	0.19
Tyrosol	0.03	0.020	0.07	0.11	0.44
5-Méthyl-5-Nitrocatéchol	0.04	0.030	0.11	0.17	0.67
3-Méthyl-5-Nitrocatéchol	0.02	0.018	0.07	0.10	0.39

TABLEAU 2.3 – Limites de détection moyennes du TAG-AMS pour quelques composés dérivés et non-dérivés pour un débit théorique de prélèvement de 9 L.min^{-1} .

Les limites de détection sont comparables aux limites déterminées sur la GC (Thermo Trace GC 2000) couplé au spectromètre de masse (Polaris Q à trappe d'ions) utilisé au laboratoire jusqu'à maintenant pour l'analyse des marqueurs (El Haddad, 2011). Néanmoins, pour

comparer réellement les performances de l'instrument, il faut considérer que dans la méthode classique et à l'inverse du TAG l'ensemble de la matière collectée n'est pas analysée. En considérant que l'échantillon extrait est re-concentré dans 500 μL d'acétonitrile dont seulement 2 μL sont injectés en GC et ce avec un split de $1/20^{\text{ème}}$, on peut estimer que seulement $1/5000^{\text{ème}}$ de la matière collectée est injectée. En ce sens, le TAG apparaît dès lors près de 5000 fois plus sensible.

2.1.3.3. Limites de l'instrument

En dépit de son fort potentiel analytique, le TAG-AMS est encore un prototype et a donc nécessité un important travail de développement et d'optimisation en collaboration constante avec Aerodyne Research Inc., Aerosol Dynamics Inc., et UC Berkeley. Le TAG est un instrument complexe qui nécessite la gestion de nombreux flux gazeux et liquides avec un timing et des débits très précis, ainsi que la gestion des températures (chauffage et refroidissement) pour de nombreux éléments (CTD, *trap*, colonne) là encore avec un timing très précis. L'ensemble devant fonctionner de manière totalement automatique, l'électronique et le pilotage informatique sont, dès lors, des points cruciaux nécessaires au bon fonctionnement de l'ensemble. De nombreux problèmes ont été rencontrés à ce niveau-là ainsi qu'entre le couplage TAG-AMS, et ont nécessité un important travail d'optimisation qui s'est étalé sur deux années. Nous présentons ici quelques uns des facteurs limitants du TAG et de son couplage avec l'AMS. Certains aspects doivent encore être optimisés.

Aspects limitant propres au TAG

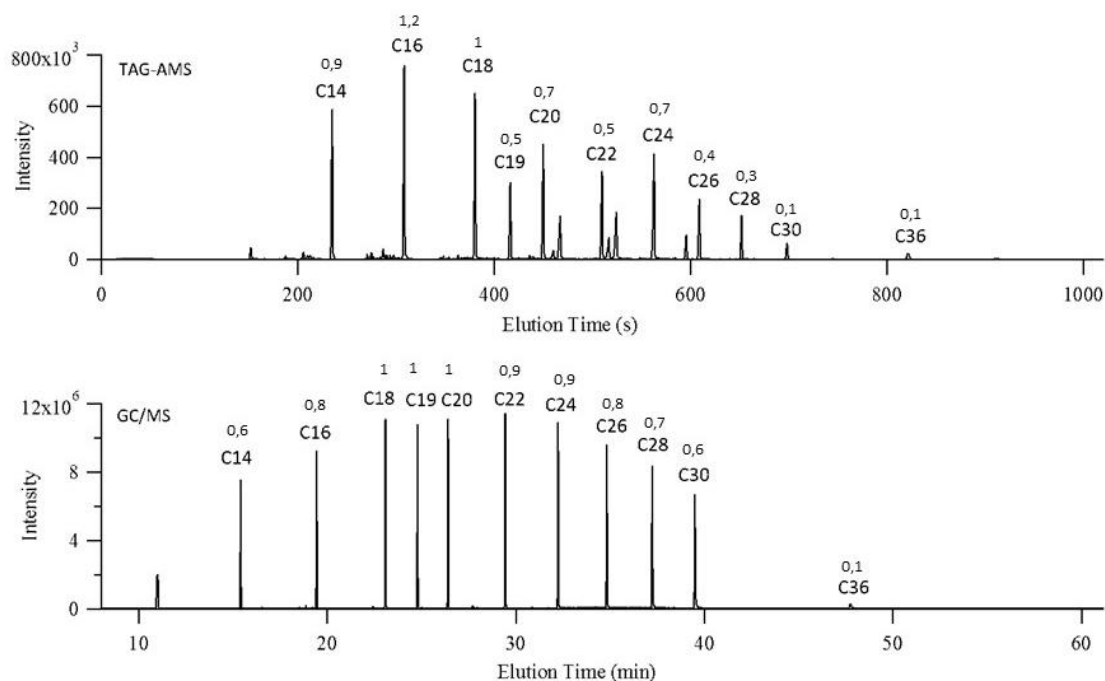


FIGURE 2.13 – Illustration de la problématique des points froids sur le TAG. Chromatogrammes d'une série d'alcane linéaires (à 5 μM) vus par le TAG-AMS (en haut) et par une GC/MS (Thermo Trace GC 2000- Polaris Q à trappe d'ions). Pour chaque alcane est précisée la hauteur relative du pic par rapport au C18.

Le système TAG dans sa configuration actuelle est extrêmement sensible aux points froids. Pour rappel, les lignes en inox depuis la cellule de collecte jusqu'à la source d'ionisation doivent être maintenues à 300 °C. Or les résistances chauffantes et le matériau isolant qui recouvre les lignes ne suffisent pas à maintenir une température constante en tous points de la ligne, en particulier près des points de connexion entre les différents modules. Généralement, pour mieux distribuer la chaleur à ces points particuliers du système, des pièces d'aluminium en contact direct avec les résistances chauffantes sont ajustées autour des lignes (Figure 2.14). Néanmoins, il reste extrêmement difficile d'analyser les composés avec les masses molaires les plus hautes, typiquement moins volatils. Pour illustrer cette problématique, la FIGURE



FIGURE 2.14 – Photo prise de la pièce d'aluminium incurvée qui conduit la chaleur autour de la ligne entre le trap et la valveless valve.

2.13 présente le chromatogramme pour une série d'alcane linéaires C_{14} à C_{36} analysés par le TAG-AMS et par GC/MS. Les composés avec des temps de rétention supérieurs à celui du C_{28} ne sont généralement plus quantifiables et/ou détectables. C'est le cas par exemple des hopanes ou des PAHs soufrés, marqueurs des émissions par le véhiculaire et l'industrie.

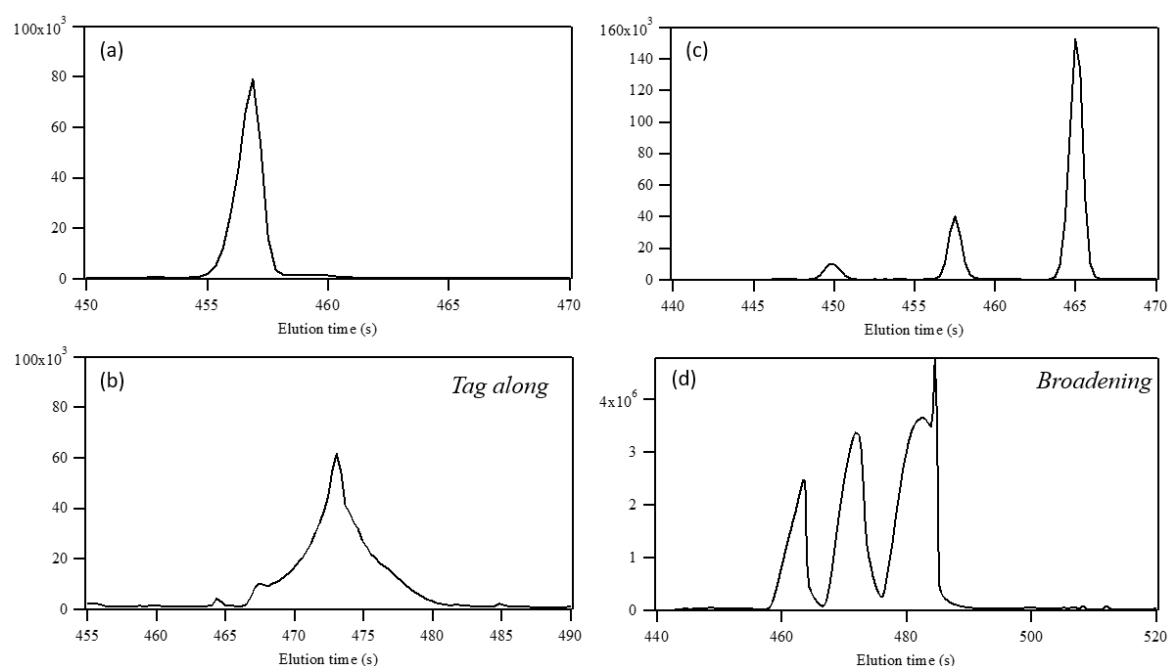


FIGURE 2.15 – Reproduction à partir de standards des effets d'une matrice très concentrée sur la forme des pics des chromatogrammes. En haut, la forme de pics souhaitée avec (a) le signal de l'acide adipique-d10 à 20 ng dans une matrice à faible concentration (10 - 20 ng), et (c) le signal des isomères galactosane, mannosane, lévoglucosane à 20 ng. En bas la forme des pics dans le cas d'un *tag-along effect* ou d'un *broadening effect* avec (b) le signal de l'acide adipique-d10 à 20 ng dans une matrice à forte concentration (250 - 500 ng) et (d) le signal des isomères galactosane, mannosane, lévoglucosane à 500 ng.

Un autre aspect limitant du TAG est l'impossibilité pour l'opérateur de contrôler la quantité injectée sur la colonne selon le principe du split/splitless opéré sur les instruments de chromatographie classiques. Ici l'ensemble de la matière collectée est injectée en tête de colonne. En conséquence, on peut observer dans le cas de matrices très concentrées un élargissement à la base du pic des composés concentrés (*broadening*), ou des composés élués à leur proximité (*tag along* et/ou *displacement*). Pour illustrer, ces effets sont reproduits en laboratoire à partir de standards (Figure 2.15). Une conséquence directe de ces effets est une mauvaise intégration du signal et donc une mauvaise quantification. La seule solution actuellement est d'optimiser la durée de prélèvement en construisant des séquences de mesures dynamiques, c'est-à-dire réduire ou augmenter les temps de prélèvement en fonction des concentrations de l'aérosol organique observées dans le milieu de mesure. Cela nécessite néanmoins une connaissance à priori du milieu. On détermine une concentration acceptable maximale par composé aux alentours de 0.15 moles.

Enfin, comme tous les instruments basés sur le principe de la thermo-désorption, il existe un risque potentiel d'effet mémoire ou *carry-over* en anglais et de dégradation thermique des composés. Le *carry-over* est le transfert d'une fraction de la matière collectée durant un run sur le run suivant. Une stratégie pour évaluer le *carry-over* est de programmer une deuxième séquence de thermo-désorption et de séparation chromatographique à l'issue d'une première injection de standard. Des tests réalisés sur une série de standards (voir les composés du Tableau 2.3) à des niveaux de concentration compris entre 0.025 et 0.25 moles ont montré un *carry-over* inférieur à 2 %. Au regard d'une possible dégradation des analytes, aucune preuve de dégradation n'a été mise en évidence même si Williams et al. (2015) montrent que la dégradation de composés nitrés et sulfatés organiques et inorganiques par le TAG est possible. Ici, nous limitons la température de thermo-désorption à 280 °C (voir annexe 2).

Problèmes spécifiquement liés à l'analyse AMS

L'installation du quadripôle sur l'AMS diminue considérablement les performances de ce dernier. L'efficacité d'ionisation¹⁰ (IE) de l'AMS est de 2.78×10^{-8} lorsqu'il est connecté avec le TAG (avec un flux d'hélium de 10 psi). Cela représente 90 % de diminution par rapport à la valeur habituellement déterminée pour le système AMS en fonctionnement normal (optimal) (IE $\approx 2 \times 10^{-7}$). En outre, la connexion TAG-AMS accroît le risque d'endommager les pompes turbo-moléculaires de l'AMS. L'arrivée de l'hélium (et de l'air par les micro-fuites) en continu dans le système AMS a pour conséquence d'augmenter le courant des pompes, et à long terme diminuer leur temps de vie. Une comparaison entre le courant des pompes tel qu'il doit être en conditions normales d'utilisation et lorsque le TAG est connecté est présenté dans le Tableau 2.4.

¹⁰ Nombre de molécules ionisées comparé au nombre de molécules susceptibles d'être ionisées

Pompe Turbo	AMS seul	TAG-AMS
		He Flow : 10 psi
P2	441	441
P3	308	339
P4	162	199
P5	179	275
P6	228	276

TABLEAU 2.4 – Courant des pompes turbo-moléculaires (mAmp) du HR-ToF-AMS avec et sans le TAG.

La ligne de transfert entre les deux instruments est aussi cause de contaminations, clairement visibles sur les spectres de masse AMS (Figure 2.16). L'élément cadmium a été identifié. Il est présent en infime quantité sur les parois internes de la ligne de transfert. On notera aussi sur ce spectre de masse la présence des m/z 207 et 281 relatifs au phénomène de *column bleeding* de la colonne de chromatographie

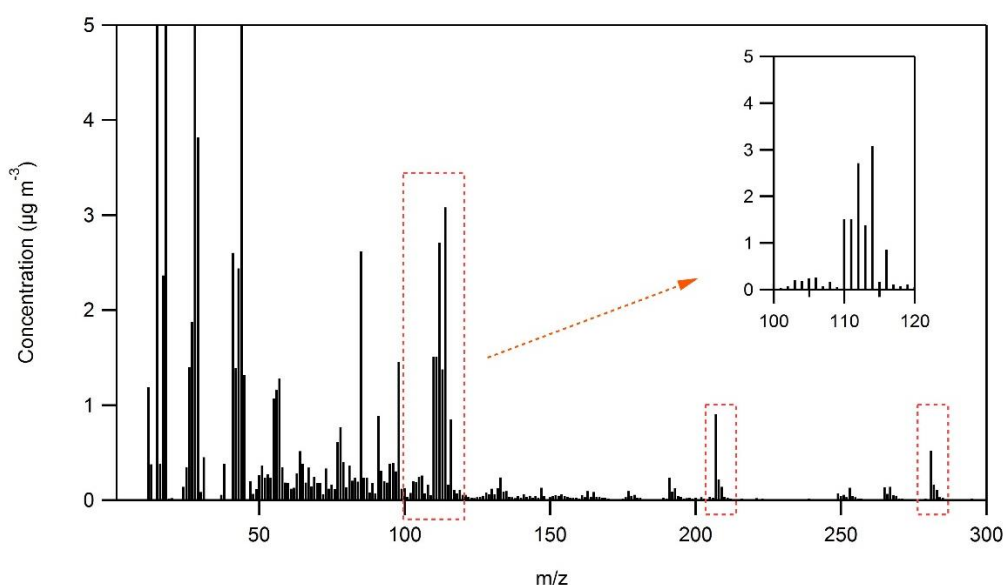


FIGURE 2.16 – Spectre de masse du bruit de fond de l'organique total de l'HR-ToF-MS. Dans les zones orange sont précisées les contaminations dues à la ligne de transfert (m/z 110 – 115) et au *column bleeding* (m/z 207, 281).

Enfin, il convient de préciser que le couplage entre les deux instruments est de manière générale extrêmement ambitieux. Il a nécessité de très nombreuses tentatives pour limiter au maximum les fuites auxquelles l'HR-ToF-AMS est extrêmement sensible.

2.2. Expériences en chambre de simulation atmosphérique

Les expériences en chambre de simulation atmosphérique présentées ici ont été menées d'octobre à décembre 2015 au sein du Paul Scherrer Institute (PSI) dans le cadre du projet VULCAIN ou *Vieillissement atmosphérique des émissions liées à la combustion de biomasse et de ses principaux marqueurs organiques* mené par le LCE en collaboration avec l'ADEME et le PSI.

2.2.1. Dispositif Expérimental

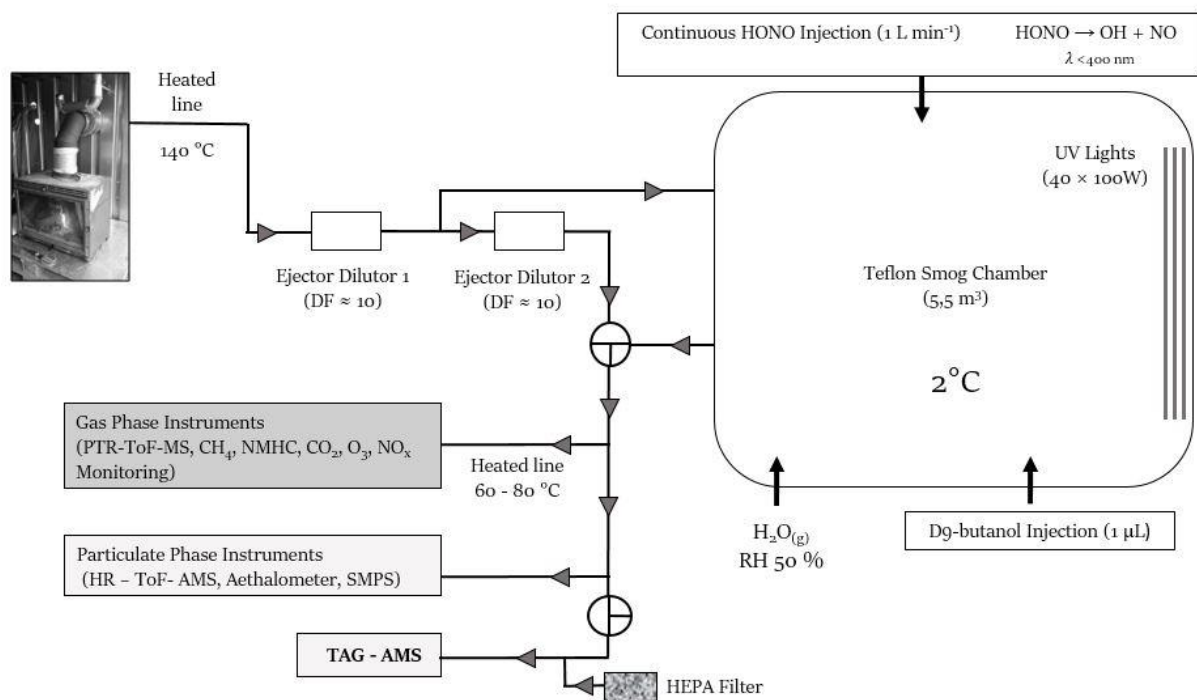


FIGURE 2.17 – Schéma du dispositif expérimental pour l'étude du vieillissement des émissions issues de la combustion de biomasse en chambre de simulation atmosphérique.

La Figure 2.17 ci-dessus présente le dispositif expérimental dans sa globalité. Il permet l'analyse en continu des émissions pendant la combustion dans les poêles à bois ainsi que l'analyse pendant la phase de vieillissement dans la chambre de simulation.

2.2.1.1. Type de poêles et de bois testés

Pour l'ensemble des expériences, trois poêles à bois labellisés flamme verte ont été testés (Figure 2.18). Le choix des appareils a été réalisé en collaboration avec l'ADEME.

- Poêle A. Un modèle flamme verte 5 étoiles à bûches de la marque *Cheminées Gaudin* (modèle Ecochauff 625), fabriqué avant 2002, et d'une puissance nominale de 7 kW.
- Poêle B. Un modèle flamme verte 7 étoiles à bûches de la marque *Invicta* (modèle Remilly) de moins de deux ans et d'une puissance nominale de 7 kW.

- Poêle C. Un modèle flamme verte 5 étoiles à granulés de la marque *Wodtke* (modèle *daily.nrg*) de moins de deux ans d'une puissance nominale de 6 kW.

Les informations relatives au label Flamme Verte précisent pour chacun des poêles les taux d'émissions en PM (mesuré à 13 % d'O₂) et les rendements suivants :

- Poêle A : 32 mg Nm⁻³ et 71 %,
- Poêle B : 21 mg Nm⁻³ et 78 %,
- Poêle C : 43 mg Nm⁻³ et 93 %.

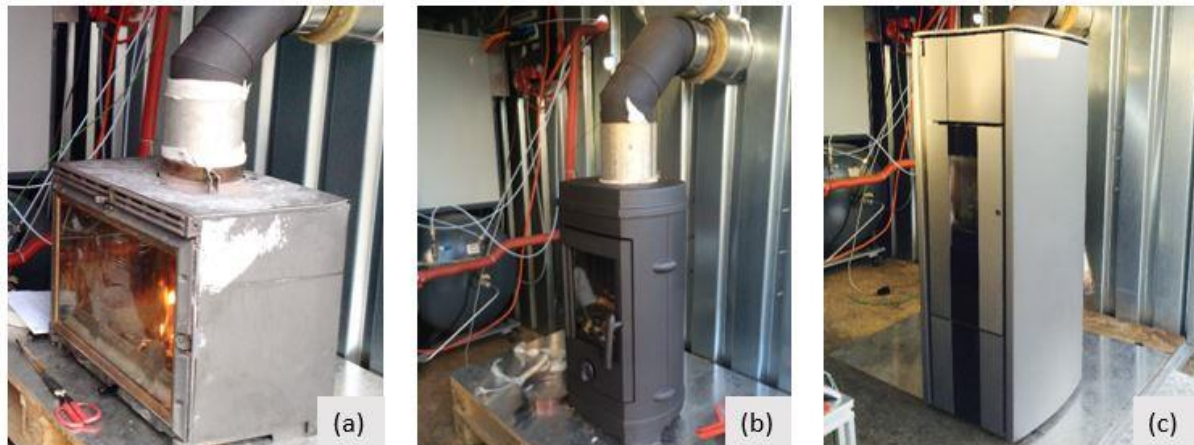


FIGURE 2.18 – Photo prise des trois poêles à bois utilisés : (a) modèle à bûches 5★ Ecochauff 625 par Cheminées Gaudin, (b) modèle à bûches 7★ Remilly par Invicta, (c) modèle à granulés 5★ *daily.nrg* par Wodtke.

Le bois utilisé est du hêtre d'origine suisse et de moins de deux ans. Le taux d'humidité relative a été mesuré régulièrement durant la campagne (11.7 ± 0.2 %, $n = 7$). Les granulés sont issus de déchets de la découpe de sapin et d'épicéa. Ce sont des granulés commerciaux de la marque *Oceoplan Coop*, de qualité premium (selon les standards Européens EN 14961-2), avec un taux d'humidité de 7.7 % et une densité de 600 kg.m⁻³. La fraction massique de carbone a été mesurée par un analyseur élémentaire (Flash HT, Thermo-Fisher) au laboratoire sur deux échantillons de sciures de bois de chacun des combustibles utilisés pour la combustion (bûches de hêtre et granulés). On mesure une fraction massique (W_c) de 46 % ± 1 % ($n = 8$, w/w) pour l'ensemble des bois.

2.2.1.2. Description du set-up

Les émissions des poêles à bois sont prélevées directement dans le conduit de cheminée au moyen d'un piquage et dirigées à l'aide d'une ligne chauffée ($T = 140$ °C) vers un premier système de dilution ($/10$) (DI-1000, Dekati Ltd.). Elles sont ensuite séparées en deux lignes distinctes. Une partie des émissions est directement dirigée vers le dispositif instrumental via un second système de dilution ($/10$) permettant un contrôle direct des émissions, tandis qu'une autre partie est injectée dans la chambre de simulation atmosphérique une fois la phase d'allumage terminée (voir section 2.2.2.2).

La chambre de simulation atmosphérique du PSI (Figure 2.19) est un sac flexible de 5.5 m³ en Teflon, d'épaisseur 125 µm, et monté sur un squelette en aluminium. Quarante lampes UV

(100 Watts, $\lambda = 310$ à 400 nm) sont installées dans l'enceinte afin de simuler la photochimie troposphérique. De l'air pur est généré par un générateur d'air et purificateur d'air (737-250 series, AADCO Instruments, Inc.). En fonction des besoins, NO, NO₂ et les autres composés gazeux (O₃, H₂O...) peuvent être directement injectés dans la chambre par des lignes en Téflon. Afin de simuler des conditions de température hivernale, la chambre de simulation est maintenue légèrement positive à 2°C. Le taux d'humidité relative est fixé à 50 %.

Le dispositif instrumental est installé en deux emplacements différents, le premier réservé aux instruments de mesure de la phase particulaire ; le second spécifique aux instruments de mesure de la phase gazeuse pour lesquels les lignes de transfert sont chauffées ($60\text{ °C} < T < 80\text{ °C}$) pour limiter les processus de condensation aux parois. Les lignes de prélèvement sont en acier inoxydable pour la phase particulaire et en Téflon pour la phase gazeuse. La longueur, les courbures, le diamètre, et le débit de chaque ligne ont été optimisés pour assurer un flux laminaire. Les débits d'entrée et de sortie des systèmes Dekati sont vérifiés avant chaque expérience et les systèmes nettoyés.

Avant chaque nouvelle expérience, la chambre est nettoyée à température ambiante et à 100 % d'humidité relative par injection d'ozone dans l'enceinte (à 1000 ppm). L'enceinte est balayée d'un flux constant d'air pur pendant au moins 12 heures.



FIGURE 2.19 – Photo prise de la chambre mobile de simulation atmosphérique du PSI.

2.2.1.3. Instrumentation

L'instrumentation déployée pour l'ensemble des expériences comprend un HR-ToF-AMS pour l'analyse de la composition chimique (organique, sulfate, nitrate, ammonium, chlorure) de la fraction non-réfractaire de l'aérosol submicronique opéré de manière standard (i.e. température du vaporisateur à 600 °C, ionisation par impact électronique à 70 eV) avec un temps d'acquisition fixé à une minute; un Aethalomètre (Magee Scientific Aethalometer model AE33, Aerosol d.o.o.) pour la fraction réfractaire BC. Un deuxième HR-ToF-AMS couplé au TAG permet quant à lui la spéciation moléculaire de l'aérosol organique avec une résolution temporelle de l'ordre de la demi-heure. L'instrument est calibré en début et en fin de campagne pour évaluer la réponse d'un ensemble de standards. Chaque jour, en fin d'expérience, un point de gamme est également injecté. Un PTR-ToF-MS (PTR-ToF-MS 8000, Ionicon Analytik) pour la mesure des VOCs est également déployé. Il est opéré en conditions standards d'utilisation (ion drift pressure à 2.2 mbar and drift field intensity à 125 Td). La concentration en ppbV des VOCs est calculé à partir des constantes de protonation spécifiques (si elles existent) détaillées dans Cappellin et al. (2012). Pour les autres fragments/composés pour lesquels aucune constante de protonation spécifique n'est reportée dans la littérature, la valeur par défaut de $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ est utilisée. Enfin l'instrumentation est complétée par un ensemble d'analyseurs en temps réel : un *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS, CPC 3022, TSI et DMA custom) pour la distribution granulométrique de l'aérosol, un analyseur d'hydrocarbures totaux (THC monitor APHA-370 Horiba), et des analyseurs de CO₂ (LI-COR-7000), de NO_x (42C Thermo Environmental et 9841A Monitor Labs). Aucune donnée du CO n'a en revanche été collectée en raison d'un problème de fonctionnement de l'instrument utilisé. La concentration de CO intervient dans le calcul des facteurs d'émission et du MCE. Ce point est abordé plus en détail dans l'article 1 du chapitre *Résultats et Discussions* de ce manuscrit (Chapitre 3).

La phase particulaire est aussi collectée en parallèle des mesures TAG-AMS sur des filtres (Quartz, 47 mm) avant et après vieillissement. Avant le prélèvement, les filtres sont conditionnés à 550 °C pendant 4 heures pour éliminer toutes traces éventuelles de contamination, et stockés à -18 °C après le prélèvement jusqu'à l'analyse. Une partie des échantillons a été analysée par le groupe d'Allen Goldstein (UC Berkeley) en 2D-GC couplé à un *Electron Impact/Vacuum Ultra Violet (VUV) light - High Resolution - Time of Flight - Mass Spectrometer* (GCxGC EI/VUV HR-ToF-MS) selon la méthode développée par Isaacman et al. (2012). Brièvement, des poinçons de 0.41 cm² sont thermo-désorbés à 320 °C. Les analytes sont dérivés sous un flux d'hélium enrichi en MSTFA et piégés dans un *Cooled Injection System* (CIS) maintenu à 30 °C avant d'être injecté en tête de colonne chromatographique. La première colonne sépare les composés selon leur volatilité et la deuxième colonne selon leur polarité.

Le débit de chacun des instruments en ligne à l'exception du TAG-AMS est inférieur à 1 L.min⁻¹. La collecte de l'aérosol sur filtre s'opère à 20 L.min⁻¹. Dans un souci de préserver le volume de la chambre et assurer un temps de vieillissement des émissions le plus long possible, le débit de prélèvement par le TAG est réduit à 2 L.min⁻¹. Néanmoins, parce qu'il convient de maintenir des conditions optimales d'utilisation de l'instrument TAG-AMS, une ligne de dilution par de l'air filtré (air ambiant filtré sur filtre *High Efficiency Particulate Air* (HEPA)) est donc ajoutée avec un débit fixe de 7 L.min⁻¹.

2.2.2. Protocole Expérimental

Quatre répliqués ont été menés pour les expériences avec les poêles à bûches, et trois avec le poêle à granulés (Tableau 2.5).

Exp #	Poêle	Age	Puissance	Normes		Charge (comme bûches en kg)
				Flamme Verte	Combustible	
1	Poêle A Cheminées Gaudin "Ecochauff 625"	< 2002	7 kW	5 étoiles	Hêtre (3 bûches)	2.19
*CO : ≤ 0.30 %					2.15	
*PM : ≤ 90 mg/Nm ³					2.26	
Rendement ≥ 70 %					2.33	
5	Poêle B Invicta "Remilly"	2010	7 kW	7 étoiles	Hêtre (2 bûches)	1.89
CO : ≤ 0.12 %					1.53	
PM : ≤ 40 mg/Nm ³					1.81	
Rendement ≥ 75 %					1.57	
9	Poêle C Wodtke "daily.nrg"	2010	6 kW	5 étoiles	Granulés (bois tendre)	
CO : ≤ 0.04 %						
PM : ≤ 90 mg/Nm ³						
11				Rendement ≥ 85 %		

* Mesures réalisées à 13 % d'O₂

TABLEAU 2.5 – Récapitulatif des expériences menées durant la campagne.

2.2.2.1. Mise en place du foyer et conditions de combustion

L'allumage du feu est effectué par le bas à l'aide de 3 allume-feux commerciaux naturels, composés de copeaux de laine de bois et de cire de la marque Naturia. Pour garantir un bon allumage, 250 g à 300 g de petits bois sont disposés sur les allume feux. Deux (Poêle B) à trois (Poêle A) bûches soit 1.5 – 2 kg à 2.5 – 3 kg viennent compléter la mise en place du foyer (Figure 2.20). La disposition du foyer de combustion est la même pour chaque répliquat afin de limiter la variabilité inhérente aux expériences de combustion de biomasse mais tout en restant dans des conditions d'utilisation proche des conditions réelles. On considère la quantité introduite de bois dans les poêles comme moyenne. Aucun rechargement ni ouverture du poêle n'ont été effectués pendant la durée de chaque expérience.

Les arrivées d'air primaires et secondaires des poêles à bûches sont réglées selon les recommandations du fabricant pour un fonctionnement au régime nominal d'utilisation. Le poêle à granulés ne nécessite aucune intervention de l'opérateur, mais nécessite en revanche une phase de stabilisation pour atteindre son régime nominal.

De manière générale, les poêles sont opérés au plus proche des conditions d'utilisation d'un utilisateur lambda.



FIGURE 2.20 – Exemple de mise en place type du foyer dans le cas du modèle de poêle à bûches ancien Cheminées Gaudin.

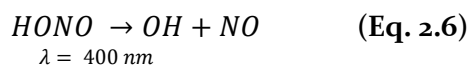
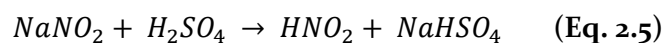
2.2.2.2. Combustion et phase d'injection

La combustion depuis la phase d'allumage est suivie en temps réel par l'ensemble des instruments à l'exception du TAG-AMS. Le début de la phase d'injection dans la chambre est fixé à 10 - 15 minutes après l'initiation du feu. Ce temps correspond à la combustion des allume-feux utilisés et au temps nécessaire à l'obtention d'une combustion stable. Aussi, cette phase d'initiation est la phase la plus émissive sans pour autant être la phase la plus représentative des émissions des poêles à bois dans leur fonctionnement quotidien. Le temps d'injection total dans la chambre varie selon l'expérience (entre 5 et 25 minutes). Celui-ci est en effet contraint par la concentration initiale en PM et/ou OA mesurée dans la chambre respectivement par le SMPS et l'AMS. Celle-ci doit être représentative des concentrations observées dans l'atmosphère. Les concentrations initiales juste avant le vieillissement de l'aérosol organique varient ainsi entre 10 et $177 \mu\text{g m}^{-3}$. Les concentrations en NO_x varient entre 50 et 225 ppb.

2.2.2.3. Caractérisation des émissions primaires et phase de vieillissement

Après injection dans la chambre de simulation, les émissions sont laissées pendant 30 minutes ; temps nécessaire à la stabilisation et homogénéisation au sein de la chambre. Toutes mesures durant cette phase constituent ce que nous appelons les mesures primaires ; phase pendant laquelle seront calculés les facteurs d'émissions du POA. Un prélèvement par le TAG-AMS est réalisé à la fin de la phase de stabilisation. Il peut varier de 5 à 15 minutes selon la concentration en OA observée par le HR-ToF-AMS. En parallèle, un échantillonnage sur filtre est aussi effectué. Un microlitre environ de butanol deutéré (butanol- d_9 , 98%, Cambridge Isotope Laboratories) est introduit dans la chambre de simulation. Le butanol- d_9 est un VOC dont la concentration peut être mesurée en temps réel par le PTR-ToF-MS ($[\text{C}_4\text{D}_9]^+$ fragment, m/z 66.126) (Barnet et al., 2012). Une solution d'acide nitreux (HONO), généré à partir d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 dans l'eau et de nitrite de sodium NaNO_2 selon la méthode décrite par (Taira and Kanda, 1990) est injectée en continu dans la chambre (1 L min^{-1}) (Equation 2.5). Brièvement, des flux constants de H_2SO_4 et NaNO_2 sont dirigés dans un ballon et réagissent pour former HONO. Un flux d'air pur balaye la solution de HONO formée et

l'entraîne d'abord vers un filtre à particules en polytétrafluoroéthylène (PTFE) puis vers la chambre. Sous rayonnement UV HONO se photolyse pour former des radicaux OH (Equation 2.6). Les lumières sont allumées 5 minutes après le début de l'injection de HONO.



Une série de 4 à 6 prélèvements TAG – AMS est effectué durant le vieillissement. Ils constituent les prélèvements dits secondaires. Le temps de prélèvement varie selon les conditions de concentration de l'aérosol organique mesurées dans la chambre de simulation. Pour compenser l'effet de pertes aux parois et/ou de réactivité, le temps de prélèvement est augmenté au fur et à mesure du vieillissement (voir article 2, chapitre 3). Typiquement, les prélèvements varient entre 5 et 25 minutes. En parallèle des mesures TAG-AMS, un échantillonnage sur filtre de 20 minutes est réalisé après 1,5 – 2 h de vieillissement. Au total, 5 à 7 analyses de la spéciation organique de l'aérosol sont effectuées aux cours des expériences de vieillissement.

L'expérience prend fin après 4h de vieillissement (temps effectif). La chambre est nettoyée selon la procédure décrite en fin de section 2.2.1.2.

2.2.3. Calcul de l'OH exposure

La dimension temporelle est un élément essentiel des expériences en chambre de simulation atmosphérique dès lors que l'on parle de temps de vieillissement. Différentes échelles de temps existent pour caractériser les expériences. Par exemple la *TALO (Time After Lights On) clock* définit des résultats d'expériences au regard du temps écoulé après l'allumage des lampes. La *SOA clock* se réfère au temps écoulé depuis la formation de SOA. Enfin l'*OH clock* se réfère à la concentration totale de radicaux OH intégrée dans le temps ou *integrated OH exposure* en anglais. Cette méthode permet d'harmoniser les temps de vieillissement atmosphérique entre les expériences (et les différents laboratoires). Une exposition aux radicaux OH de 5×10^6 molécules.cm⁻³.h en fin d'expérience correspond ici à 5 heures de vieillissement dans l'atmosphère sur la base d'une concentration moyenne en radicaux OH de 1×10^6 molécules.cm⁻³.

Mesurer directement les radicaux OH nécessite le déploiement d'instruments prototypes parfois coûteux, souvent incompatibles avec des expériences en chambre de simulation atmosphérique. Ici, la concentration en radicaux OH est déterminée indirectement en exploitant les différences de réactivités entre deux VOCs, le butanol-d9 et le naphthalène ($[C_{10}H_8]H^+$, m/z 129,070), selon la méthode adaptée de de Gouw (2005) et El Haddad et al. (2013) (Equation 2.7). En outre le ratio des deux VOCs permet de prendre en compte la dilution dans la chambre due à l'injection en continu de HONO. Il est établi que les deux composés réagissent uniquement avec OH selon des constantes de vitesse connues $k_{OH, \text{but}}$ et $k_{OH, n}$.

$$[OH] = \left(\frac{\ln\left(\frac{Butanol-D9}{Naphtalene}\right)_0 - \ln\left(\frac{Butanol-D9}{Naphtalene}\right)_t}{k_{OH,but} - k_{OH,n} \cdot (t-t_0)} \right) \quad (\text{Eq. 2.7})$$

$$OH \text{ clock} = [OH] \cdot \frac{t-t_0}{3600} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Où $[OH]$ est la concentration en radicaux OH en molécules.cm⁻³, [butanol-d9] est la concentration en butanol-d9 en ppbV, [naphtalene] est la concentration en naphtalene en ppbV, $k_{OH,but} = 3.4 \times 10^{-12}$ cm³.molécules⁻¹.s⁻¹ est la constante de réaction du butanol-d9 avec OH, $k_{OH,n} = 2.3 \times 10^{-11}$ cm³.molécules⁻¹.s⁻¹ est la constante de réaction du naphtalène avec OH (Barmet et al., 2012), t est le temps en secondes, et OH Clock est l'OH exposure en molécules.cm⁻³.h (Figure 2.21).

Enfin, le signal du butanol-d9 est utilisé pour déterminer un vecteur de dilution. En considérant que la décroissance du butanol-d9 est fonction uniquement de la dilution et de la réactivité avec OH, on peut remonter à la concentration en butanol-d9 qui n'est pas affecté par la dilution selon l'équation ci-dessous :

$$[Butanol - d9]_{not \ diluted} = [Butanol - d9]_0 \cdot e^{k_{OH,but} * OH_{exposure}} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Dès lors, on peut déterminer le vecteur de dilution en utilisant le ratio du butanol-d9 mesuré sur celui du butanol-d9 qui n'est pas affecté par la dilution.

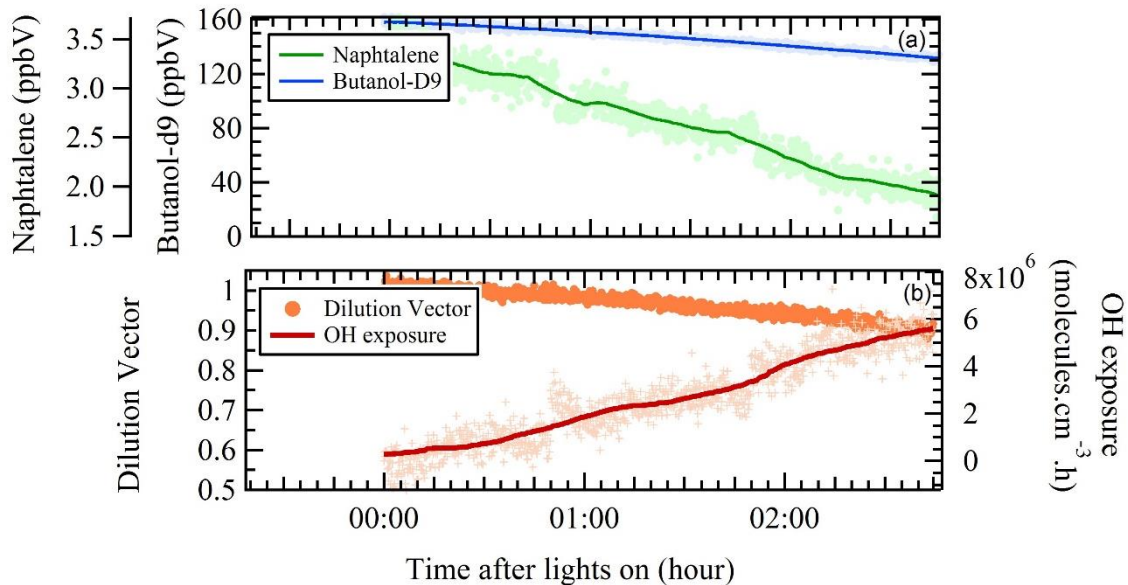


FIGURE 2.21 – (a) Signal du naphtalène et du butanol-d9 dans la chambre de simulation, et (b) OH exposure et vecteur de dilution déterminé à partir de ces mesures, pour l'expérience 7.

2.2.4. Correction des pertes aux parois

Les interactions entre la phase particulaire et la phase gazeuse avec les parois de l'enceinte sont susceptibles de causer une sous-estimation de la quantité de SOA qui peut être formé lors des expériences de vieillissement. Il convient donc de corriger les mesures de ces effets.

2.2.4.1. Pertes aux parois de la phase particulaire

Les mécanismes qui gouvernent la perte aux parois des particules sont relativement bien connus, établis d'abord par Crump and Seinfeld (1981), et étendus par la suite dans les études de McMurry and Grosjean (1985) et Pierce et al. (2008). Les particules en suspension dans la chambre sont déposées sur les parois par des phénomènes de diffusion, de dépôt gravitationnel, ou bien encore par le biais de forces électrostatiques. La vitesse du dépôt est en parti régie par le brassage de l'air dans la chambre. Il est cependant relativement difficile de modéliser ce brassage. D'autres manières de corriger les données sont donc nécessaires. La vitesse de perte aux parois des particules peut être directement contrainte des mesures réalisées durant les expériences. Weitkamp et al. (2007) et Hildebrandt et al. (2009) formalisent mathématiquement le problème de la manière suivante.

D'abord la variation dans le temps de la concentration de l'aérosol organique en suspension dans la chambre est :

$$\frac{d}{dt} [C_{OA}^{sus}] = -k(t).C_{OA}^{sus} + \rho^{sus} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Où C_{OA}^{sus} est la concentration en OA en suspension, ρ^{sus} le taux de transfert net entre la phase gazeuse et la phase particulaire par condensation/évaporation, et $k(t)$ est la constante de perte aux parois en fonction du temps.

De manière analogue, on écrit la variation dans le temps de la concentration de l'aérosol organique déposé sur les parois par l'équation :

$$\frac{d}{dt} [C_{OA}^{wall}] = k(t).C_{OA}^{sus} + \rho^{wall} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Où C_{OA}^{wall} est la concentration en OA déposé sur les parois, ρ^{wall} est le taux de transfert de la phase gazeuse vers les parois.

La concentration totale de l'aérosol organique est alors :

$$C_{OA} = C_{OA}^{sus} + C_{OA}^{wall} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Puisque les interactions entre les particules déposées sur les parois et la phase gazeuse dans la chambre restent encore très largement méconnues, les études se placent le plus souvent dans un des deux cas limites qui définissent les bornes supérieures et inférieures de concentration de l'aérosol organique dans la chambre.

- Cas 1 – borne supérieure : on considère des interactions entre les particules déposées et la matière condensable. Phase gazeuse et phase particulaire sont considérées à l'équilibre. $\rho_{\text{wall}} = 1$. Dans ce cas, on déterminera C_{OA} à partir de l'équation ci-dessous.

$$C_{OA}(t) = \frac{C_{OA}^{sus}(t)}{C_{seed}^{sus}(t)} \cdot C_{seed}^{sus}(t_0) \quad (\text{Eq. 2.13})$$

Où C_{seed}^{sus} est la concentration de *seed aerosol* en suspension, soit des particules inertes, sur lesquelles s'adsorbe le SOA, comme le sulfate d'ammonium ou le *black carbon*.

- Cas 2 – borne inférieure : on suppose qu'il n'existe plus d'interactions entre la phase gazeuse présente dans la chambre et les particules déposées sur les parois. On néglige alors la condensation par la phase gazeuse sur les parois. Autrement dit, la matière condensable est amenée à partitionner uniquement sur les particules en suspension dans la chambre. Dans ce cas $\rho_{\text{wall}} = 0$ et on écrit alors :

$$C_{OA}(t) = C_{OA}^{sus}(t) + \int_0^t k(t) \cdot C_{OA}^{sus}(t) \cdot dt \quad (\text{Eq. 2.14})$$

La constante k qui représente le taux de décroissance est déterminée à partir des mesures de la concentration de traceurs inertes. La décroissance de ces traceurs due aux pertes aux parois peut être modélisée selon une cinétique du premier ordre. On obtient dès lors le temps de demi-vie τ d'une particule dans la chambre. On peut, à l'instar de certaines études aussi déterminer un k selon des gammes de taille des particules. De manière générale, on suppose la constante k des traceurs similaire à celle de la matière organique. Enfin, on notera que k est susceptible de changer au cours du temps. En effet le taux de décroissance est fonction du ratio surface/volume de la chambre de simulation, qui lors d'une expérience de vieillissement augmente à mesure que l'on prélève (le volume de la chambre se réduit). On suppose ici que la variation est toutefois négligeable, soit k constant.

Ici k est déterminé à partir de la décroissance du *black carbon* corrigé de la dilution (Figure 2.22). Le cas 2 est la méthode utilisée pour corriger les expériences de ce travail de thèse. Elle est la méthode la plus fréquemment utilisée de manière générale (Bruns et al., 2016; Klein et al., 2016; Platt et al., 2017), les auteurs préférant traiter des pertes aux parois de la phase gazeuse dans un second temps.

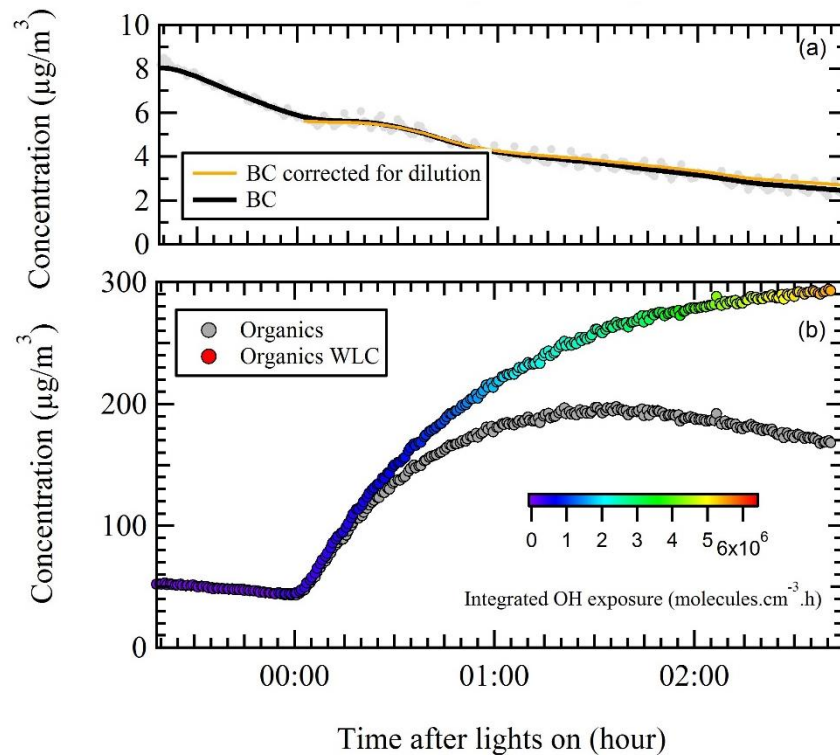


FIGURE 2.22 – Signal du *black carbon* corrigé de la dilution, et effet de la correction des pertes aux parois de la phase particulaire sur la concentration en aérosol organique.

2.2.4.1. Pertes aux parois de la phase gazeuse organique

La perte aux parois des composés volatils et semi-volatils est en revanche plus complexe à corriger puisqu'il est impossible de la contraindre à partir de mesures expérimentales. La question très complexe n'a pendant très longtemps fait l'objet d'aucune publication. On sait désormais les parois capables d'interagir avec la phase gazeuse en agissant comme un second puit de condensation en compétition avec les particules en suspension. Il ressort dès lors des quelques expériences menées que la perte aux parois de la phase gazeuse peut conduire à une très large sous-estimation du SOA formé (jusqu'à un facteur 4) (Matsunaga and Ziemann 2010, Zhang et al. 2014, Trump et al. 2016, La et al. 2016). Cette problématique est abordée de manière plus détaillée dans l'article 3 de la section *Résultats et Discussions* de ce manuscrit (Chapitre 3).

Chapitre 3. Résultats et Discussions

L'ensemble des résultats tirés de ce travail de thèse sont présentés sous la forme de trois articles. Chacun d'eux est précédé d'un résumé en français qui s'attache à faire ressortir les points les plus importants de l'étude.

3.1. Emissions par trois types d'appareillage	105
3.1.1 Résumé étendu de l'article 1	105
3.1.2 Article 1	109
3.2. Evolution de l'empreinte chimique	127
3.2.1 Résumé étendu de l'article 2	127
3.2.2 Article 2	131
3.3. Réactivité et influence des pertes aux parois	163
3.3.1 Résumé étendu de l'article 3	163
3.3.2 Article 3	167

3.1. Emissions par trois types d'appareillage

3.1.1 Résumé étendu de l'article 1

Cette première partie répond au premier objectif de ce travail de thèse tel que défini au chapitre 1. Soit, quels sont les facteurs d'émission et le potentiel de formation de l'aérosol secondaire pour 3 appareillages de combustion de biomasse à usage résidentiel aux technologies différentes et s'inscrivant dans la dynamique de renouvellement mise en place par l'ADEME. Et, la technologie de ces poêles – labellisés Flamme Verte – induit-elle des différences significatives sur la quantité et la qualité des émissions? L'article présente uniquement les résultats issus des mesures HR-ToF-AMS.

Après un rappel détaillé du set-up et de la méthodologie expérimentale, dans laquelle sont explicités entre autres la correction des pertes aux parois de la phase particulaire et le calcul de l'*OH exposure*, tels que décrits précédemment, les résultats sont détaillés en 3 sections distinctes :

- Dynamique des émissions primaires durant la combustion,
- Facteurs d'émission primaires et secondaires,
- Signature spectrale (MS) des émissions.

Les dynamiques des émissions primaires du dioxyde de carbone, du méthane, du *black carbon*, et de l'aérosol organique au cours de la combustion nous permettent de qualifier les émissions injectées dans la chambre. Des différences significatives ont pu être mises en évidence entre les poêles à bois et le poêle à granulés. Si les émissions en CO₂ dominent de manière générale lors des expériences menées avec les poêles à bois, elles tendent à diminuer au profit d'une augmentation des émissions en CH₄ à mesure que la combustion progresse de *flaming* à *smoldering*. A l'inverse, les émissions du poêle à granulés sont très stables pour l'ensemble des réplicats et sont dominées par le CO₂ et le BC. Les émissions en aérosol organique et en CH₄ apparaissent ici négligeables au regard de celles des poêles à bois. Ces observations se reflètent à travers les valeurs du *Modified Combustion Efficiency* (MCE, voir section 1.4.3.2). Le MCE des poêles à bois est typiquement inférieur à 0.9. Elles varient de 0.83 à 0.95. Les valeurs de MCE du poêle à granulés, en revanche, ne varient pas. Elles sont très proches de 1 (> 0.99). Ces valeurs traduisent une combustion moins efficace pour les poêles à bois, généralement dominée par le *smoldering*, tandis que la combustion par le poêle à granulés n'est que du pur *flaming*.

Les facteurs d'émission moyens de l'aérosol primaire et le potentiel de formation de SOA sont présentés Figure 3.1 pour les trois appareillages testés. De cette étude des facteurs d'émission primaire et du potentiel de production de SOA, plusieurs points importants peuvent être relevés :

- L'aérosol primaire est quasi exclusivement carboné ; les sulfates, nitrates et ammonium ne représentant que moins de 2% des PM_{2,5}, ils ne sont pas représentés sur la Figure 3.1.

- Les émissions primaires reflètent bien les différences observées pour les MCE et donc la qualité de la combustion. Pour les poêles à bois, dont la combustion est fortement impactée par le *smoldering*, les émissions sont constituées à près de 80 % de matière organique (OA) et 10 - 20 % de *black carbon* (BC). A l'inverse pour le poêle à granulés, dont la combustion est de type *flaming*, les émissions sont très majoritairement dominées par le BC (90%). Toutefois devant les très forts facteurs d'émission en BC (1239 mg.kg^{-1}), surpassant les émissions primaires moyennes des deux poêles à bois, se pose légitimement la question d'un éventuel défaut du poêle à granulés testé, notamment en termes du réglage constructeur du *Air-to-Fuel* ratio (voir section 1.4.3.3.). Si ce résultat était confirmé, une généralisation des poêles à granulés pourrait entraîner une hausse significative des concentrations en BC dans les centres urbains et ne serait pas sans poser problème d'un point de vue sanitaire.
- En moyenne sur les 4 réplicats, le poêle à bois 7 étoiles Flamme Verte (2010) émet moins de particules submicroniques (POA+BC) que le poêle à bois 5 étoiles (<2002) : 650 mg.kg^{-1} contre 1000 mg.kg^{-1} soit une réduction potentielle des émissions de 35%. Ces valeurs moyennes dissimulent, toutefois, une très grande variabilité. Pour les poêles à bois 5 étoiles et 7 étoiles flamme verte, les facteurs d'émission en $\text{PM}_{2,5}$ (BC+POA) sont compris entre 261 et 1547 mg.kg^{-1} et entre 139 et 978 mg.kg^{-1} , respectivement. Cette variabilité est étroitement liée au MCE. Ainsi les facteurs d'émission primaires dépendent plus de l'habileté de l'utilisateur à maintenir la combustion dans des conditions de *flaming* que de la technologie du poêle à bois à proprement parler. Pour le poêle à granulés dont le processus de combustion est entièrement automatisé, la variabilité est beaucoup plus faible entre les expériences (EF compris entre 1244 et 1388 mg.kg^{-1}).
- La prise en compte du vieillissement atmosphérique est indispensable pour rendre compte de l'impact global d'une source d'émission. Pour les poêles à bois, il faut en effet multiplier les émissions de POA par un facteur moyen de 5.3 (*enhancement ratio*) pour appréhender leur impact effectif sur les concentrations ambiantes en particules après un temps de vieillissement atmosphérique équivalent à 5 heures. Notons que la variabilité observée pour les *enhancement ratio* est beaucoup plus faible que celle rencontrée pour les émissions primaires, puisqu'ils sont compris entre 3.5 et 7. La formation de SOA est en revanche beaucoup plus faible pour les émissions issues des poêles à granulés avec un *enhancement ratio* moyen de 1.7 (1.5-1.9). Cette différence est à mettre directement en relation avec les émissions de POA et de VOCs très significativement plus faible que pour les poêles à bois. Ainsi le potentiel de formation d'aérosol secondaire est, là encore, très dépendant de la capacité de l'opérateur à maintenir la combustion dans des conditions de *flaming*.
- En se basant sur l'ensemble de ces résultats, on estime à 85 % la probabilité de diminuer les émissions de $\text{PM}_{2,5}$ par un facteur 1.5 en utilisant les poêles les plus modernes, et 100 % de diminution par un facteur 2.5 en ne considérant que le poêle à granulés.

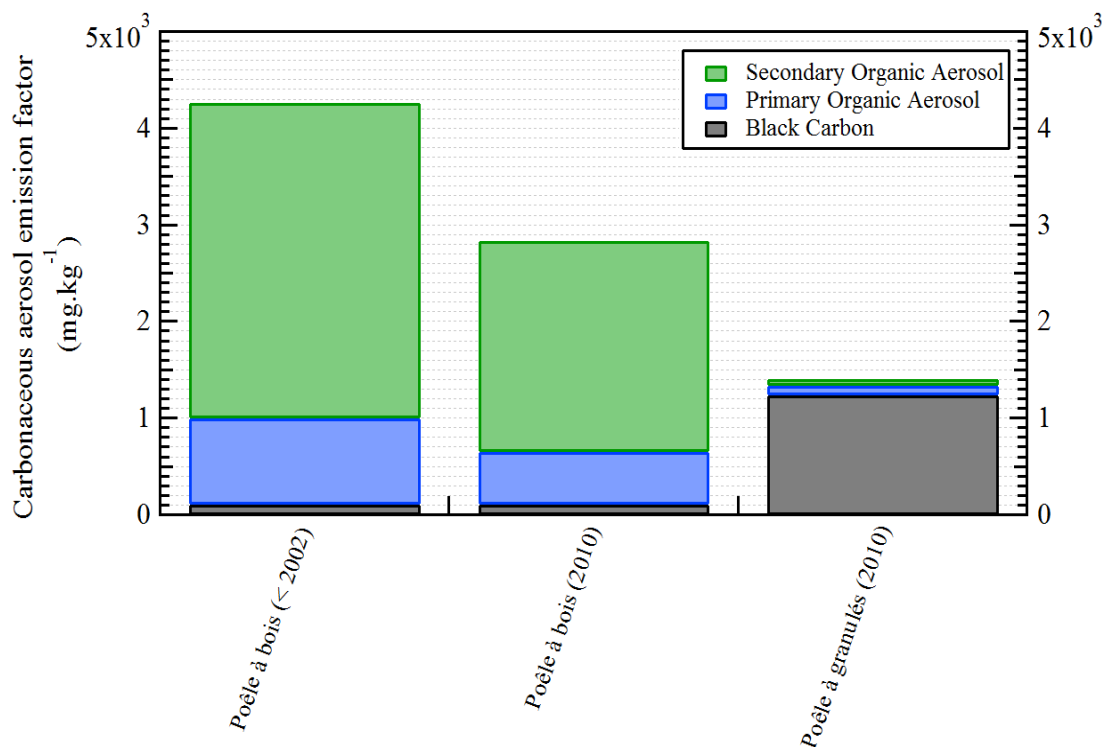


FIGURE 3.1 – Facteurs d’émission moyens de la fraction carbonée de l’aérosol émis par des appareillages pour le chauffage au bois résidentiel et leur potentiel de formation d’aérosol secondaire après une exposition à OH de 5×10^6 molécules.cm⁻³.h. Poêle à bois (<2002) : 5 étoiles Flamme Verte, Poêle à bois (2010) : 7 étoiles Flamme Verte, Poêle à granulés : 5 étoiles Flamme Verte.

L’étude de la signature spectrale (MS) des émissions de l’aérosol organique primaire par les poêles à bois révèle des fragments spécifiques ($m/z > 100$) relatifs aux méthoxyphénols. Il existe une corrélation entre ces fragments et le MCE. Ainsi la contribution de ces fragments permet d’envisager la possibilité de distinguer entre les différents types de combustion (*smoldering vs flaming*).

Lors du vieillissement, les émissions sont oxydées, et l’étude de la signature spectrale de l’aérosol organique secondaire révèle une forte contribution des fragments m/z 29 (CHO^+), m/z 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$), m/z 44 (CO_2^+). A ce stade, la principale différence entre les émissions par les poêles à bois et par le poêle à granulés est le ratio f_{44}/f_{43} . En ce sens, le spectre de masse de l’aérosol organique âgé pour les poêles à bois montre une ressemblance avec le SV-OOA tandis que le spectre de masse de l’aérosol organique âgé pour les poêles à granulés présente des similitudes avec le LV-OOA.

En outre l’étude de l’évolution du spectre de masse au cours du vieillissement révèle une transformation du spectre de masse de l’aérosol organique primaire extrêmement rapide. Après une heure de vieillissement atmosphérique le spectre de masse du POA n’est plus statistiquement (R^2) différent de celui de l’aérosol organique âgé. La rapidité de ce processus implique une possible sous-estimation du facteur BBOA dans les études de *source apportionment* au profit de la fraction secondaire OOA.

Enfin, l'étude de l'évolution du fragment spécifique m/z 60, fragment du lévoglucosan et classiquement considéré comme un fragment spécifique de la combustion de biomasse, met en évidence la contribution potentielle d'autres composés à l'intensité de ce fragment au cours du vieillissement.

3.1.2 Article 1

Accepted in Atmospheric Environment on September 3rd, 2017

**PRIMARY EMISSIONS AND SECONDARY AEROSOL PRODUCTION
POTENTIAL FROM WOODSTOVES FOR RESIDENTIAL HEATING: INFLUENCE
OF THE STOVE TECHNOLOGY AND COMBUSTION EFFICIENCY**

Supplementary Information en Annexe 1

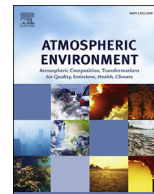
A. Bertrand^{1,2}, G. Stefenelli³, E. A. Bruns³, S. M. Pieber³, B. Temime-Roussel¹, J. G. Slowik³,
A. S. H. Prévôt³, H. Wortham¹, I. El Haddad³ and N. Marchand¹

¹Aix Marseille Univ, CNRS, LCE, Marseille, France.

²Agence de l'environnement et de la Maîtrise de l'Energie 20, avenue du Grésillé- BP 90406
49004 Angers Cedex 01 France

³Laboratory of Atmospheric Chemistry, Paul Scherrer Institute, 5232, Villigen, Switzerland

Corresponding author: nicolas.marchand@univ-amu.fr



Primary emissions and secondary aerosol production potential from woodstoves for residential heating: Influence of the stove technology and combustion efficiency



Amelie Bertrand^{a, b}, Giulia Stefenelli^c, Emily A. Bruns^c, Simone M. Pieber^c,
Brice Temime-Roussel^a, Jay G. Slowik^c, André S.H. Prévôt^c, Henri Wortham^a,
Imad El Haddad^c, Nicolas Marchand^{a, *}

^a Aix Marseille Univ, CNRS, LCE, Marseille, France

^b Agence de l'environnement et de la Maîtrise de l'Energie 20, avenue du Grésillé- BP 90406, 49004, Angers Cedex 01, France

^c Laboratory of Atmospheric Chemistry, Paul Scherrer Institute, 5232 Villigen, Switzerland

HIGHLIGHTS

- POA and SOA emissions by 3 woodstoves for residential heating were tested.
- 5 h of atmospheric aging in a smog chamber was reached for each experiment.
- With aging, OA increases by a factor of 5 on average for the logwood stoves.
- The automated pellet stove is the least polluting appliance.
- HMW fragments allow for the differentiation between smoldering and flaming.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 April 2017

Received in revised form

28 July 2017

Accepted 3 September 2017

Available online 5 September 2017

Keywords:

Biomass burning

Secondary organic aerosol

Stove technology

Combustion efficiency

ABSTRACT

To reduce the influence of biomass burning on air quality, consumers are encouraged to replace their old woodstove with new and cleaner appliances. While their primary emissions have been extensively investigated, the impact of atmospheric aging on these emissions, including secondary organic aerosol (SOA) formation, remains unknown. Here, using an atmospheric smog chamber, we aim at understanding the chemical nature and quantify the emission factors of the primary organic aerosols (POA) from three types of appliances for residential heating, and to assess the influence of aging thereon. Two, old and modern, logwood stoves and one pellet burner were operated under typical conditions. Emissions from an entire burning cycle (past the start-up operation) were injected, including the smoldering and flaming phases, resulting in highly variable emission factors. The stoves emitted a significant fraction of POA (up to 80%) and black carbon. After ageing, the total mass concentration of organic aerosol (OA) increased on average by a factor of 5. For the pellet stove, flaming conditions were maintained throughout the combustion. The aerosol was dominated by black carbon (over 90% of the primary emission) and amounted to the same quantity of primary aerosol emitted by the old logwood stove. However, after ageing, the OA mass was increased by a factor of 1.7 only, thus rendering OA emissions by the pellet stove almost negligible compared to the other two stoves tested. Therefore, the pellet stove was the most reliable and least polluting appliance out of the three stoves tested. The spectral signatures of the POA and aged emissions by a High Resolution – Time of Flight – Aerosol Mass Spectrometer (Electron Ionization (EI) at 70 eV) were also investigated. The m/z 44 (CO_2^+) and high molecular weight fragments (m/z 115 (C_9H_7^+), 137 ($\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2^+$), 167 ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3^+$) and 181 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4^+$, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}^+$)) correlate with the modified combustion efficiency (MCE) allowing us to discriminate further between emissions generated from smoldering vs flaming conditions.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author. Aix Marseille Univ, CNRS, LCE, Marseille, France.

E-mail address: nicolas.marchand@univ-amu.fr (N. Marchand).

1. Introduction

Particulate matter (PM) emitted by various anthropogenic and biogenic sources are unanimously recognized as a health hazard and cause of change on our climate (Pope and Dockery, 2006; Bond et al., 2013). Primary organic aerosol (POA) from biomass burning (BBOA) is recognized as a significant contributor to the total organic aerosol (OA) mass concentration across Europe during winter, mainly due to residential heating. In Europe, the contribution of BBOA ranges from 15% to 68% (Puxbaum et al., 2007; Crippa et al., 2013) and is especially substantial in mountainous regions such as the Alps (Lanz et al., 2010; Favez et al., 2010; Herich et al., 2014; Bonvalot et al., 2016).

Although significant, the reported contributions may still be largely underestimated as important gaps in our understanding of the origins of the secondary fraction remain. However, new techniques have recently emerged, providing better insights onto these origins. In particular, the combination of radiocarbon measurements with electron ionization aerosol mass spectrometry (AMS) data pointed out the large predominance of carbon from modern (non-fossil) origin in the total secondary organic aerosol (SOA) budget, even in areas heavily impacted by industrial and vehicular emissions (El Haddad et al., 2013; Beekmann et al., 2015; DeWitt et al., 2015; Minguillón et al., 2016). If in summertime biogenic emissions of volatile organic compounds (VOCs) and their subsequent atmospheric oxidation may explain the modern origin of SOA, during winter wood combustion emissions and their ability to form SOA are expected to be highly relevant (Beekmann et al., 2015; Bonvalot et al., 2016; Ciarelli et al., 2017). This hypothesis is supported by the large amount of SOA (up to 50% of the OA mass concentration) observed in Alpine valleys during winter (Lanz et al., 2010; Favez et al., 2010). In Alpine regions PM_{10} significantly exceed the acceptable limit, which incited the European Commission to take legal actions against France, and the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) to take actions to mitigate the pollution observed, including the replacement of old highly polluting woodstoves.

Primary emissions from biomass burning for residential heating are highly variable. They may depend on the appliances technology (Johansson et al., 2004; Alves et al., 2011; Båfver et al., 2011; Lamberg et al., 2011; Riva et al., 2011; Fernandes and Costa, 2012), the nature of the fuel used (Sippula et al., 2007; Weimer et al., 2008), or the operating conditions of the appliances, e.g. hot vs cold start, or flaming vs start-up (Gonçalves et al., 2011; Win et al., 2012; Bruns et al., 2015a). Overall, these studies highlighted higher emission factors (EF) for small type of appliances and open fire, and for smoldering and start-up conditions.

However, only few studies have investigated the secondary organic aerosol production potential (SAPP) from biomass burning emissions. The studies often necessitate complex set-up such as smog chambers or flow tube reactors to simulate photo-oxidation within a physically and chemically controlled enclosure (Brunns et al., 2015b). As a result, SOA production potential for various types of appliances and fuels remain scarce. Hennigan et al. (2011) and Ortega et al. (2013) investigated SOA formation from open fires in a smog chamber while Grieshop et al. (2009a) and Tiitta et al. (2016) focused on emissions from residential woodstoves loaded with different types of woods. Heringa et al. (2011) tested different stoves including a pellet burner and distinguished between the different phases of the combustion. Bruns et al. (2015a) focused especially on the influence of the stove loadings. All highlighted the strong impact of biomass burning and more specifically residential heating on the formation of SOA, most often over 3 times the initial amount reported for primary BBOA. For instance Bruns et al. (2015a) reported an OA enhancement ratio, defined as the total

mass concentration of OA formed over time over the initial POA concentration, comprised between 1.6 and 3, depending on the loading of the woodstove. Tiitta et al. (2016) calculated OA enhancement ratios similar to that of Bruns et al. (2015a). Grieshop et al. (2009a) and Heringa et al. (2011) found that this ratio varied between 1.2 and up to 6.5, according to the type of emissions injected in their smog chamber, or whether they originated from the starting, flaming, or smoldering phase of the combustion. The variability of this ratio emerging from these studies did not appear to be strongly dependent on the type of wood burned.

In this paper, we investigate by means of a smog chamber the emission factors and mass spectral signatures of both primary and secondary organic aerosol emissions generated by commonly used appliances for residential heating. The paper aims at comparing on a same set-up, three types of woodstoves manufactured at different periods and each representative of the technology improvements initiated over the last two decades by the stove manufacturers. The stoves were operated close to the way of an average user where a lengthy period of the combustion past the startup operation was considered, regardless of the efficiency of the combustion (flaming vs smoldering). For the first time, aging experiments were carried out at 2 °C in order to best simulate wintertime conditions. The work presented here provide insights into the potential impact on PM pollution of a proactive renewable policy of wood stoves.

2. Methodology

2.1. Stoves description

The emissions were generated by three types of residential woodstoves awarded the *Flamme Verte* label (ADEME, 2017). The label created by ADEME and the French manufacturers certifies the stoves meet several requirements in terms of energy efficiency and pollutants emitted (PM, carbon monoxide (CO) and VOCs). This certification serves as a guiding tool for the buyer.

Stoves on the market are evaluated on a scale of 1–7 (stars) according to European standard protocols (with a distinction being made between logwood and pellet stoves) (European Standards, 2001a, 2001b, 2006). As of 2015, only the stoves rated between 5 and 7 can be awarded the certification label (6 or 7 from 2018 onwards). Measurements are conducted in the exhaust flue of the stove. As a result, this classification does not take into account the potential for SOA production.

Table 1 reports the performances for each stove. Stoves A and B are logwood stoves, fabricated before 2002 and in 2010, with a nominal power output of 7 kW. Both stoves are equipped with primary and secondary air inlets which can be operated freely in order to improve the combustion. Stove C is an automated pellet stove (i.e. the injection of the fuel in the combustion chamber and power output is controlled electronically), fabricated in 2010, with a nominal power output of 7 kW.

Stove A and C are both classified as 5-stars, while stove B is classified as a 7-stars stove. As indicated by the manufacturers, stove B emits less PM (21 mg Nm^{-3}) than stove A (32 mg Nm^{-3}) and stove C (43 mg Nm^{-3}). The energy efficiency for all three stoves is: 71% for stove A, 78% for stove B, and 93% for stove C.

2.2. Experimental set-up

The experiments were conducted at the Paul Scherrer Institute (PSI) in Villigen, Switzerland. The set-up (Fig. 1) is similar to that of Bruns et al. (2015a) and Klein et al. (2016). For each test, emissions were driven into two distinct lines, either directly to the instrumentation for the characterization of the emissions during the combustion process, or/and into the smog chamber.

Table 1

Performances of the 3 types of residential heating appliances used in this study and summary of the experiments carried out.

Exp #	Stove	Age	Power Output	Flamme Verte standards	Wood type	Wood load (as logs in kg)
1	Stove A Cheminées Gaudin "Ecochauff 625"	<2002	7 kW	5 stars ^a	Beech as 3 logs	2.19
2				CO: $\leq 0.30\%$ ^b		2.15
3				PM: ≤ 90 mg/Nm ³		2.26
4				Efficiency $\geq 70\%$		2.33
5	Stove B Invicta "Remilly"	2010	7 kW	7 stars	Beech as 2 logs	1.89
6				CO: $\leq 0.12\%$		1.53
7				PM: ≤ 40 mg/Nm ³		1.81
8				Efficiency $\geq 75\%$		1.57
9	Stove C Wodtke "daily.nrg"	2010	6 kW	5 stars	Pellets (softwood)	
10				CO: $\leq 0.04\%$		
11				PM: ≤ 90 mg/Nm ³ Efficiency $\geq 85\%$		

^a Based on measurements carried out according to EN 13229 (Stove A), EN 13240 (Stove B), and EN 14785 (Stove C).^b Standards measurements conducted at 13% O₂ reference level.

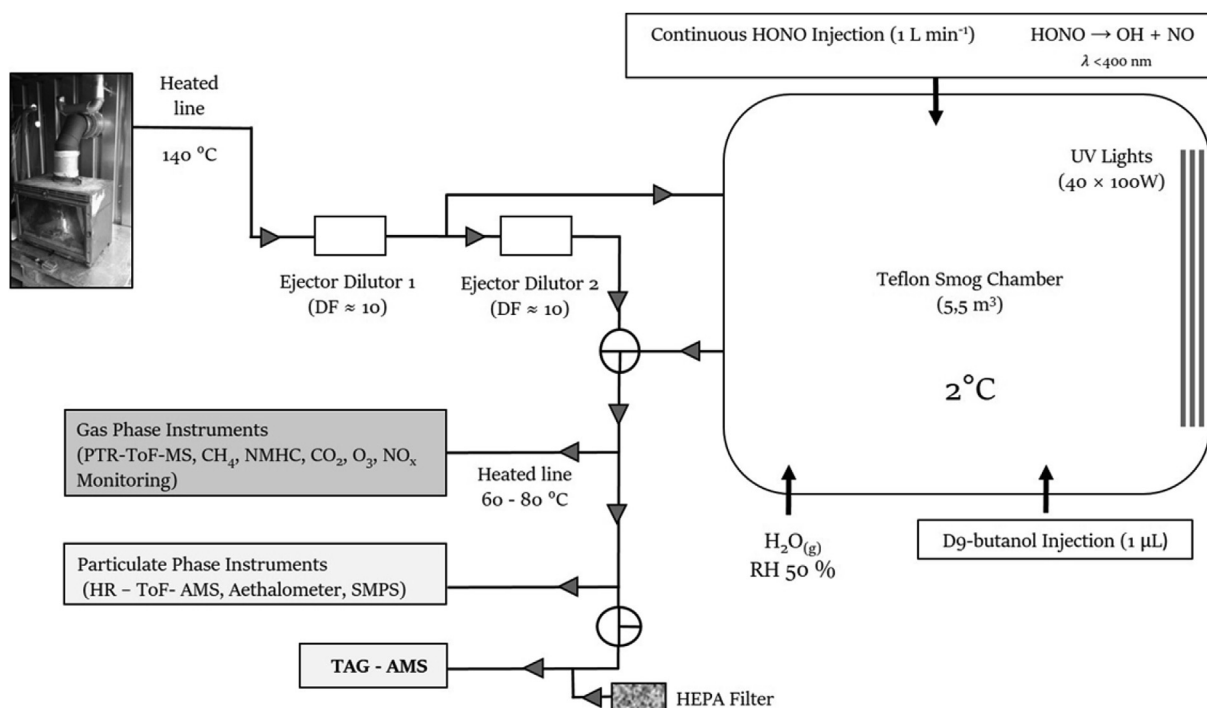
The emissions in the stack were diluted by a factor of 10 by an ejector dilutor (DI-1000, Dekati Ltd). Only a fraction of the emissions was then injected into the chamber. The remaining of the emissions was diluted another tenfold by a second ejector dilutor before direct measurement. The stoves were connected from the chimney to the chamber via heated (140 °C) stainless-steel lines, to limit the loss of semi-volatile compounds onto the tube walls.

The smog chamber is a 5.5 m³ Teflon bag mounted on an aluminum frame and contained within a temperature-controlled enclosure. A set of 40 × 100 W UV lights is installed to initiate photo-oxidation of the emissions. A separate control unit, consisting of a pure air generation system (737-250 series, AADCO Instruments, Inc.) and inlet lines for various gaseous components, connects to the smog chamber. Relative humidity and temperature inside the smog chamber were set to 50% and 2 °C, respectively in order to simulate wintertime conditions.

Numerous instruments were connected to the smog chamber for an exhaustive characterization of the particulate and gaseous

phases. A High Resolution - Time of Flight - Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS, Aerodyne Research Inc.), equipped with a PM_{2.5} aerodynamic lens monitored the bulk condensed chemical composition of the non-refractory fraction of the aerosol. The HR-ToF-AMS was operated under standard conditions (i.e. temperature of the vaporizer set at 600 °C, electronic ionization (EI) at 70 eV) with a temporal resolution of 1 min. The HR analysis of the AMS data was performed in Igor Pro 6.3 (Wave Metrics) using the SQUIRREL (version 1.57) and PIKA (version 1.15Z) data analysis programs (DeCarlo et al., 2006). The extent of formation of CO₂ in the AMS ion chamber by decomposition of NH₄NO₃ and (NH₄)₂SO₄ was determined according to Pieber et al. (2016), but showed no significant biases in the current experiments (due to low interference value as well as insignificant formation of inorganic materials during the photochemical experiments) and thus no correction was applied.

Black carbon was measured with an Aethalometer (Magee Scientific Aethalometer model AE33) (Drinovec et al., 2015) with a

**Fig. 1.** Scheme of the experimental set-up used for photo-oxidation and dynamic of the burning phase experiments.

time resolution of 1 min. A Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, CPC 3022, TSI, and custom built DMA) provided particle number size distribution information from 16 to 914 nm every 5 min. Particles were dried upstream of the HR-ToF-AMS and SMPS using a Nafion dryer (Nafion, Perma Pure LLC).

A LI-7000 CO₂ analyzer (LI-COR), a 42C NO_x analyzer (Thermo Environmental) and a 9841A NO_x analyzer (Monitor Labs) provided continuous measurements of the permanent gases carbon dioxide (CO₂) and nitrogen oxides (NO_x). The concentrations of Total Hydrocarbons (THC) and methane (CH₄) were monitored by a flame ionization detector monitor (THC monitor Horiba APHA-370). Due to instrumentation malfunctions, the CO concentration could neither be recorded during combustion nor in the smog chamber. The concentration of individual VOC was measured in near real-time (1 min time resolution) by Proton Transfer Reaction – Time of Flight – Mass Spectrometry (PTR-ToF-MS 8000, Ionicon Analytik). The PTR-ToF-MS was operated under standard conditions (× i.e. ion drift pressure at 2.2 mbar and drift field intensity at 125 Td). When available, individual reaction rate constants were applied to calculate the VOC volume mixing ratios (Cappellin et al., 2012). A default value of $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ was otherwise used. In order to limit condensation losses during sampling, the Teflon lines connecting the gaseous phase instruments to the smog chamber were heated at 60–80 °C.

2.3. Experimental procedure

Three to four experiments were conducted with each stove. The two logwood stoves were loaded with an average load of beech wood (2.5 kg or 3 logs for stove A and 1.5 kg or 2 logs for stove B) and an additional 250–300 g as kindling wood (Table 1). The moisture content of the logs, measured throughout the campaign, was $11.7 \pm 0.2\%$ on average ($n = 7$). The logs were ignited using 3 starters (Naturia) and composed of wood wax and wood shavings. For reproducibility purposes, the whole of the combustible components (logs, kindling woods and starters) was piled in a similar way for each of the experiments (Fig. S1 in the supporting information). The fire was started from the bottom. The pellets used to fuel stove C were pellets (Oceoplan, Coop) of premium quality (European Standards, 2012), composed of a mixture of spruce and pine trees, with a moisture content of 7.7% and a density of 600 kg m^{-3} . The carbon content of the beech logs and the pellets was determined in the laboratory by analyzing sawdust of the wood samples with an Elemental Analyzer (Flash HT, ThermoFisher). The carbon content (Wc) of both types of wood was $46\% \pm 1\%$ ($n = 8$, w/w).

Following ignition and prior to injection into the smog chamber, primary and secondary air entrances of the two logwood stoves were open to full capacity for approximately 10–15 min. During this time the starters and kindling wood were entirely combusted, thus this starting phase was deemed not representative of the overall combustion of the beech wood in the stove and was purposely excluded from the smog chamber injection. The primary entrance was then partially closed and left unchanged until the end of the injection. The pellet stove did not require any action from the operator past the initial start. The stove took 12 min to enter its stable phase, as per the manufacturer's recommendations. The emissions were injected in the smog chamber only then. The duration of the injection of the emissions was not set, and was constrained only by the concentration of the PM and organic aerosol as measured in the smog chamber by the SMPS and the HR-ToF-AMS. Concentrations should be relevant to what can be observed in the atmosphere. Thus, injections lasted between 5 and 25 min. The concentration of OA in the smog chamber before lights-on ranged from 10 to $177 \mu\text{g m}^{-3}$ and the NO_x concentration ranged

from 50 to 255 ppb (Table 2).

After injection into the smog chamber, emissions were left static for approximately 30 min to ensure proper mixing and homogenization. After the characterization of the primary emissions, 1 μL of deuterated butanol-D9 (98%, Cambridge Isotope Laboratories) was injected into the smog chamber. Butanol-D9 reacts with the hydroxyl radical OH and served to determine its integrated concentration. The concentration of butanol-D9 was monitored by PTR-ToF-MS ([C₄D₉]⁺ fragment, *m/z* 66.126) (Barnet et al., 2012). To initiate photochemistry, nitrous acid (HONO) was continually injected in the smog chamber at a flow rate of 1 L min^{-1} . HONO was generated following the method described by Taira and Kanda (1990). Briefly diluted sulfuric acid and sodium nitrite (NaNO₂) react in a glass flask, generating HONO, which is purged out into the smog chamber by pure air after passing through a particle filter. Emissions were left ageing and characterized for approximately four hours. Later and prior to each experiment, the smog chamber was cleaned for approximately 12 h by injecting H₂O (100% RH) and O₃ (1000 ppm), and irradiating with the UV lights ($\lambda < 400 \text{ nm}$).

2.4. OH exposure and dilution

The decrease in the butanol-D9 concentration during the experiment was due to both chemical degradation by OH and dilution (due to the constant injection of HONO and continuous sampling). Therefore, the approach developed by Barnet et al. (2012) cannot be directly applied here. As shown on Fig. 2a, the OH concentration was instead retrieved based on the differential reactivity of two VOCs: butanol-D9 ([C₄D₉]⁺, *m/z* 66.126) and naphthalene ([C₁₀H₈]⁺, *m/z* 129.070) using their respective rate constant with OH ($k_{\text{OH, but}} = 3.14 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_{\text{OH, n}} = 2.30 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Eq. (1)) (Barnet et al., 2012).

$$OH_{\text{exposure}} = \left(\frac{\ln \left(\frac{\text{butanol-D9}}{\text{Naphthalene}} \right)_0 - \ln \left(\frac{\text{butanol-D9}}{\text{Naphthalene}} \right)_t}{k_{\text{OH, But}} - k_{\text{OH, n}}} \right) / 3600 \quad (1)$$

The OH exposures at the end of the experiments (i.e. 3.5–4 h) ranged between $5 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3} \text{ h}$ and $8 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3} \text{ h}$. Considering a typical average daytime OH concentration of $1 \times 10^6 \text{ OH molecules cm}^{-3}$ during winter, these OH exposures would correspond to a 5–8-h time period in the atmosphere.

2.5. Particle wall loss corrections

Particle wall loss correction (WLC) was performed using the decay of an inert particulate tracer (Weitkamp et al., 2007; Hildebrandt et al., 2009), here BC, using:

$$OA_{\text{WLC}}(t) = OA(t) + \int_0^t k_{\text{wall/p}}(t) \cdot OA(t) \cdot dt \quad (2)$$

where (OA_{WLC}) is the wall loss corrected organic aerosol, OA is the measured organic aerosol concentration, in $\mu\text{g m}^{-3}$ and $k_{\text{wall/p}}$ is the first order wall loss rate of BC in s^{-1} . This correction procedure assumes that condensable vapors only partition to the suspended particles, and the particulate phase is internally mixed. We note the condensation of either primary or secondary semi-volatile organic compounds may lead to an underestimation of the SOA formed (Zhang et al., 2014). Under our conditions, particle growth is expected to be governed by equilibrium partitioning, as growth rates are consistent with the precursors oxidation rates, and the particle condensation sink time scales calculated based on SMPS data are on

Table 2
Characterization of the primary and secondary gaseous and particulate phase emissions.

Stove	Stove A				Stove B				Stove C		
Exp #	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Exp 7	Exp 8	Exp 9	Exp 10	Exp 11
MCE	0.85	0.84	0.83	0.91	0.80	0.87	0.82	0.90	0.97	0.97	0.97
[POA] ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	122	177	71	10	41	38	45	9	10	10	10
[BC] ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	17	12	6	5	5	13	6	4	107	130	144
[NO _x] (ppb)	98	252	90	128	50	119	114	80	161	205	228
CO ₂ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1381	1344	1339	1503	1279	1412	1326	1485	1631	1643	1636
^a CO ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) empirical	155	164	175	99	205	140	183	107	37	29	31
THC ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	16.8	23.1	19.9	8.1	23.3	15.2	20.2	9.8	4.8	5.1	5.9
CH ₄ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	7.1	8.4	8.3	2.8	8.5	5.7	8.1	4.0	0.1	0.1	0.2
BC ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	184	85	64	83	95	183	84	55	1228	1123	1264
POA ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1336	1205	820	167	806	531	651	117	115	90	89
^b SOA($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	4076	4145	3642	1015	2033	2317	3562	550	59	58	77
OA enhan. ratio	4.1	4.4	5.4	7.1	3.5	5.4	6.5	5.7	1.5	1.6	1.9
OM/OC fresh (aged)	1.8 (2)	1.7 (1.9)	1.8 (2)	1.9 (2)	1.7 (2)	1.8 (2)	1.8 (2)	1.9 (2.1)	1.7(2)	1.8 (2.1)	1.8 (2)
H/C fresh (aged)	1.66 (1.66)	1.71 (1.65)	1.72 (1.67)	1.80 (1.62)	1.67 (1.62)	1.81 (1.66)	1.75 (1.66)	1.74 (1.55)	1.85 (1.63)	1.79 (1.60)	1.78 (1.58)
O/C fresh (aged)	0.48 (0.63)	0.45 (0.68)	0.49 (0.65)	0.54 (0.67)	0.39 (0.66)	0.51 (0.65)	0.5 (0.66)	0.51 (0.52)	0.40 (0.66)	0.46 (0.70)	0.44 (0.67)

^a CO calculated based on CH₄ emissions.

^b EF are indicated for an integrated OH exposure of 5×10^6 molecules.cm⁻³.hour.

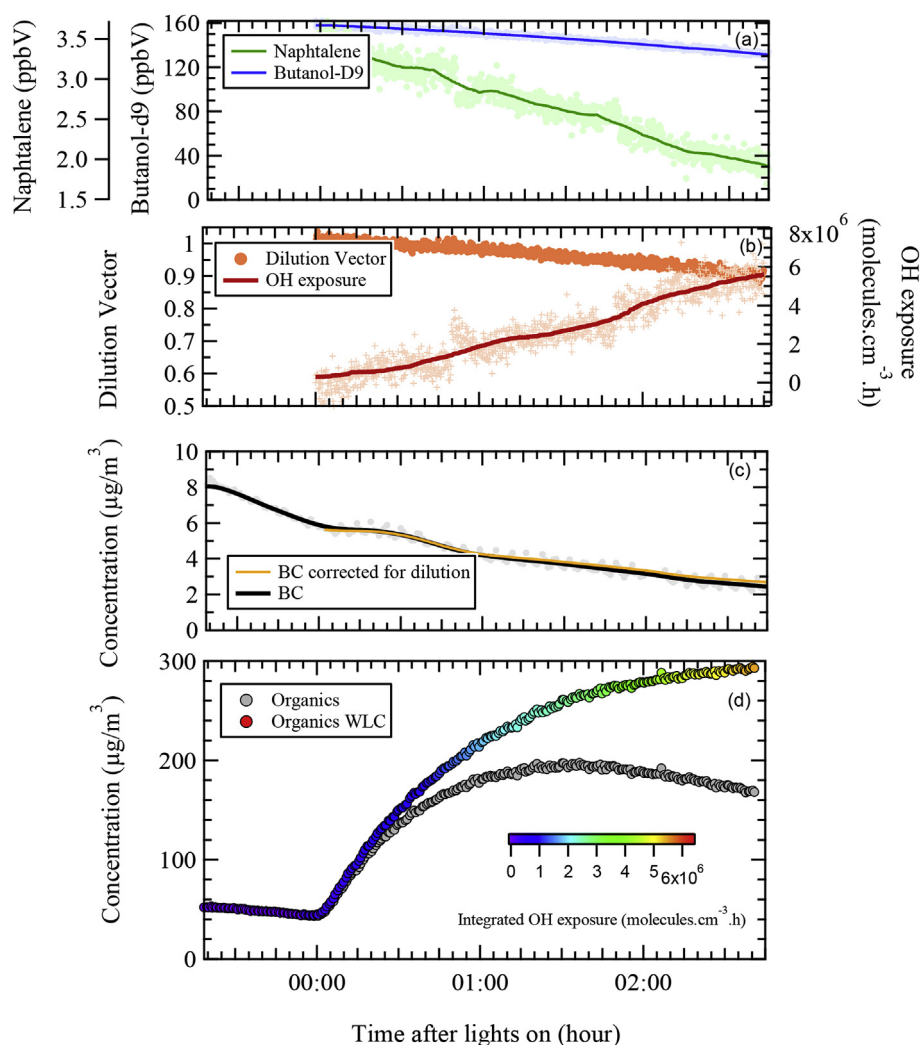


Fig. 2. Measured and corrected concentrations in the smog chamber of gaseous and particulate phase species, and calculated OH exposure as a function of time after lights on for Experiment 7. (a) Smooth Butanol-d9 (blue) and Naphthalene (green) traces not corrected for dilution. (b) Calculated dilution vector (orange) and OH exposure (red). (c) Measured black carbon (black) trace and black carbon corrected for dilution (yellow). (d) Evolution of the organic signal in the smog chamber before and after particle wall loss correction. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the order of a few seconds (considering an accommodation coefficient between 0.1 and 1, see Figs. S2 and S3 in the supporting information). Vapor wall losses are mostly dependent on the volatility distribution of the products formed, their production rate and the total organic aerosol mass (Nah et al., 2016). In our case, particle production occurred rapidly (precursors' reaction rates towards OH are around $4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, (Ciarelli et al., 2017)) and the mass reached at the end of the experiment is on the order of few hundreds of $\mu\text{g m}^{-3}$. This implies the rapid development of an absorptive mass into which most of the semi-volatile compounds with saturation concentration below $100 \mu\text{g m}^{-3}$ condensate instead of the walls. Therefore, we expect gas wall losses to be reduced under our conditions, even though results reported here should be considered as the lowest estimate of the total amount of SOA formed.

Loss rates are affected by dilution, thus it should be taken into account. A dilution vector (Fig. 2b) is retrieved for each experiment by using the signal of butanol-D9. Assuming the decrease of butanol-D9 is due to its chemical degradation and dilution only, and knowing both its degradation rate ($k_{\text{OH},\text{but}}$) and the OH concentration in the smog chamber (see section 2.4), the concentration of butanol-D9 not affected by dilution ($[\text{Butanol-D9}]_{\text{not diluted}}$) can be retrieved following equation (3).

$$[\text{Butanol} - \text{D9}]_{\text{not diluted}} = [\text{Butanol} - \text{D9}]_0 \cdot e^{-k_{\text{OH},\text{but}} \cdot \text{OH}_{\text{exposure}}} \quad (3)$$

The dilution vector, after lights on only, is then calculated using the ratio of butanol-D9 measured to that of butanol-D9 not affected by the dilution. Finally, the BC signal before dilution is calculated by applying the dilution vector to the measured BC concentrations. In Fig. 2c we show the BC concentration with and without dilution for one experiment (Exp. 7). Overall, the dilution impacted the BC signal only slightly. The rate constant $k_{\text{wall}/p}$ was estimated by fitting the decay of the BC (corrected for dilution) after lights on. The wall loss correction was applied to particulate phase measurements at the start of the ageing phase and until the end of the experiments.

2.6. Emission factors

We calculate the emission factors (EF), reported in Table 2, for both primary and secondary emissions (Equation (4)), adapted from the work of Andreae and Merlet (2001). The equation relates the mass emitted of a pollutant P to that of the amount of fuel burnt.

$$EF_P = \frac{\Delta P}{\Delta C_{\text{CO}_2} + \Delta C_{\text{CO}} + \Delta C_{\text{THC}} + \Delta C_{\text{OC}} + \Delta C_{\text{BC}}} \cdot W_c \quad (4)$$

Here Δ refers to the concentration of the species in the smog chamber after emission and stabilization, and corrected from their background level in the smog chamber before injection. C relates to the carbon mass of CO_2 , CO, THC (including methane), organic carbon (OC), and black carbon (BC). OC was inferred from the OM/OC ratio determined with the high resolution AMS analysis (Canagaratna et al., 2015). The OM/OC ratio, reported in Table 2, of the primary emissions ranged from 1.74 to 1.88 and increased up to 2.10 during photo-oxidation. W_c is the carbon mass fraction of the beech wood and pellets (0.46 ± 0.01 , see section 2.3).

As indicated above, CO concentrations were not available during this set of experiments. EF were nonetheless calculated by estimating an empirical CO concentration based on the measured CH_4 emission. Methane is a by-product of incomplete combustion and is typically emitted along CO in smoldering conditions (Koppmann

et al., 2005; McMeeking et al., 2009). The ΔCO here was retrieved using the linear regression fit of ΔCO versus ΔCH_4 obtained from a variety of open fires and woodstoves emissions (Smith et al., 1993; Ferek et al., 1998; Goode et al., 2000; Urbanski, 2013; Bruns et al., 2016) (See Fig. S4 in the supporting information). The obtained slope was $9.6752 (\pm 0.426, \text{ ppm/ppm})$ and intercept $2.6854 (\pm 4.83, \text{ ppm})$ considering a 95% confidence interval, with a determination coefficient $R^2 = 0.96$ ($n = 77$). The uncertainties on the fit lead to EF with relative uncertainties ranging between 7% and 22%. The relative uncertainties are given in Table S1 of the supporting information.

CO is also commonly used to calculate the Modified Combustion Efficiency (MCE) in order to characterize the combustion and its relative amount of smoldering and flaming. The MCE is defined as the ratio of carbon emitted as CO_2 to the total amount of carbon emitted as CO_2 and CO (Equation (5)). As for the EF calculations, the CO concentrations were inferred from the CH_4 concentration and the linear fit between ΔCO and ΔCH_4 discussed above, and lead to a MCE with relative uncertainties comprised between 7% and 23% (Table S1). In general, combustions with an MCE value exceeding 0.9 are considered primarily dominated by flaming. Combustions with a MCE of 0.85 or less are described as smoldering (Ward and Hardy, 1991).

$$MCE = \frac{\Delta\text{CO}_2}{\Delta\text{CO}_2 + \Delta\text{CO}} \quad (5)$$

3. Results and discussion

3.1. Dynamics of the burning phase

Biomass combustion can be described as a three-step process: ignition, flaming, and smoldering. The flaming phase, is a high temperature and relatively efficient process during which a large fraction of the fuel carbon is oxidized to CO_2 . The smoldering phase is a flameless combustion characterized by a high emission rate of CO, CH_4 , VOCs or organic aerosols (Reid et al., 2005). In a fire, both processes can co-exist at the same time. Fig. 3 shows the dynamics of the methane and carbon dioxide emissions sampled directly from the stack during the combustion (as shown in Fig. 1), as well as those of BC, OA and acetic acid, recently identified as one of the most abundant VOC emitted during biomass burning (Bruns et al., 2017).

A variability is observed in the combustion dynamics of the logwood stoves (A and B) experiments (Fig. 3). t_0 corresponds to the start of the ignition, when the starters are lit up. A rapid and significant increase is observed in certain experiments, as shown in Fig. 3a (Exp. 1) and 3c (Exp. 6), yet not all (Fig. 3b, Exp. 4). The combustion then develops to the flaming phase where the CO_2 concentration is at high level, along with BC (Fig. 3a). They decrease within the next 20 min of the burn as it progressively enters the smoldering stage of the combustion. Consequently, the level of CH_4 emissions and other VOCs such as acetic acid increases. The duration of the flaming stage is indicative of the efficiency of the burn. During certain experiment the flaming stage lasted for a longer period of time, as shown Fig. 3b (Exp. 4) where the CO_2 emissions remain high throughout the combustion.

Both the dynamics and levels of the emissions of the pellet stove are significantly different from what was observed with the logwood stoves (Fig. 3d). However, we find the results between the replicates to be reproducible. During the stabilization phase emissions are initially considered quasi-negligible, then CO_2 emissions increase and reach a stable level for all the duration of the

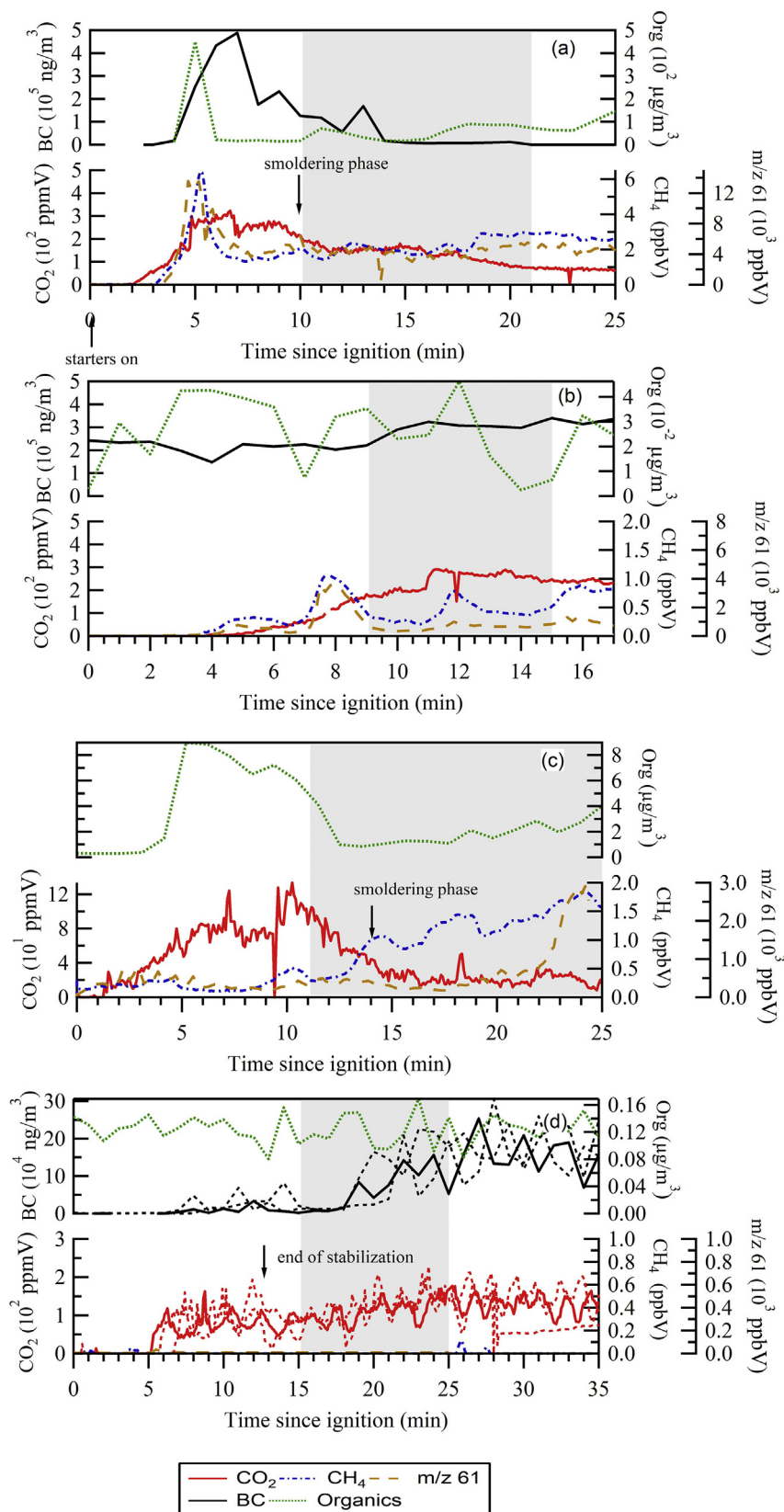


Fig. 3. Trace dynamics of the emissions of particulate (top) and gaseous (bottom) species during combustion. BC (black), organic aerosol (green), CO₂ (red), CH₄ (blue), and m/z 61.028 [CH₃COOH]H⁺ (orange), corresponding to the protonated molecule of gas phase acetic acid (PTR-ToF-MS measurement). The grey bar indicates the phase injected in the smog chamber. (a) Wood Stove A (<2002) – Exp 1. (b) Wood Stove A (<2002) – Exp 4. (c) Wood Stove B (2010) – Exp 6. (d) Pellet Stove C (2010) – Exp 9 (and exp. 10 and 11 in dotted line). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

combustion. BC emissions start to increase past the stabilization phase, after about 15 min, and reach just as quickly their stable level. The BC trace shows a distinctive pseudo-sinusoidal feature. We note the ascendant part of the slope coincides with injection of fresh pellets in the combustion chamber. Finally, emissions of CH₄ and OA do not show any distinctive dynamics. They remain at a stable level all throughout the combustion, and may be considered negligible in regards to the emission of CO₂ and BC.

3.2. Emission factor for POA and secondary aerosol production potential (SAPP)

Table 2 reports MCE values for the logwood stoves experiments comprised between 0.80 and 0.91, thus corresponding to a mix of emissions originating from both the smoldering and the flaming stage of the combustion. Emission factors for CO₂ and CH₄ vary between 1279 and 1503 g kg⁻¹ and 3 and 9 g kg⁻¹ for stoves A and B, respectively. The highest MCE values (>0.97) are observed for the pellet stove experiments. The negligible amount of CH₄ emitted with respect to CO₂ as observed in Fig. 3d already suggested a better combustion efficiency. We report average EF for CO₂ of 1636 g kg⁻¹. CH₄ emissions were less than 1 g kg⁻¹. Thus, the pellet stove emissions can be considered as originating from a pure flaming type of combustion.

OA contributes substantially to the primary aerosol emissions for both logwood stoves (stoves A and B). The organic fraction ranges between 65 and 93% of the aerosol mass. BC emissions make up the rest of the composition of the aerosol. Nitrate, sulfate, and ammonium levels are quasi-negligible for these emissions (<3%). On average, stove A emits the largest amount of organic aerosol, 882 mg kg⁻¹, against 526 mg kg⁻¹ emitted by stove B (Fig. 4). BC emissions average for stoves A and B respectively at 104 and 105 mg kg⁻¹. The values reported here are significantly higher than in other studies making use of similar set-up. Bruns et al. (2015b) or Heringa et al. (2011) reported average POA EF for similar appliances at 304 mg kg⁻¹ and 140 mg kg⁻¹, respectively. They were however only sampling from the flaming phase of the combustion where OA emissions are expected to be lower.

The emissions for the pellet stove are significantly different regarding both the chemical nature of the PM and the quantity emitted. The organic fraction represents less than 10% of the measured PM_{2.5} aerosol mass. POA emissions average at 98 mg kg⁻¹. This is an order of magnitude lower than stove A. However, stove C emits a larger amount of BC, up to 1205 mg kg⁻¹, thus rendering the EF for total PM similar to that of the two logwood stoves (Fig. 4).

The high concentration level of BC compared to OA for stove C is reflected in the OC/BC ratio as well, which averages at 0.05 compared to 5 and 3 for the logwood stoves A and B, respectively. While the increase of BC towards OC is well known under flaming combustion conditions (McMeeking et al., 2009), the OC/BC ratio reported here for the pellet stove is nonetheless significantly lower than any other reported in the literature, which are comprised between 0.9 and 4 (Sippula et al., 2007; Meyer, 2012; Vicente et al., 2015), with BC emission factors comprised between few tens of mg kg⁻¹ to approximately 300 mg kg⁻¹. However, these data are the very few available for these types of appliances with such power output, and thus we remain unable to conclude whether this result is a singularity of our stove or if it could be reproduced at a larger scale with other similar equipment. Here, we hypothesize the stove design and fuel loading technique contribute to high temperature and fuel-rich zone in the combustion chamber, thus increasing the level of BC emitted (Nussbaumer et al., 2010).

Despite our effort to minimize the variability (section 2.3), significant differences are observed between the replicates. Several

burns are more efficient, as is reflected in the MCE. Experiment 4 (stove A) for instance, whose combustion dynamic already revealed a sustained flaming stage (Fig. 3b), shows a MCE of 0.91, well above the MCE of the other replicates (0.83–0.85). This results in a sharp drop of the POA emission factor for this experiment (167 mg kg⁻¹ against 820–1336 mg kg⁻¹) (Table 2). The top panels of Fig. 4 aim to illustrate this variability in regards to the various PM fraction emitted. We report the range of values of BC and POA EF obtained for each stove and normalized to the average. Overall the range of EF determined for BC and POA is greater for the two logwood stoves than for the pellet stove. The maximum BC emission factors for stoves A and B is respectively 2.9 and 3.3 times greater than the minimum value. In comparison, the amplitude range for stove C is 1.1. Regarding the POA, the gap is even more evident for stoves A and B. The maximum values are near 8 and 7 times greater than the reported minimum, against 1.3 for stove C.

SAPP is assessed by calculating the emission factors of the SOA at an integrated OH exposure time of 5×10^6 molecules cm⁻³ hour. This corresponds to the lowest OH exposure obtained during this set of experiments, albeit when OA has usually reached its maximal concentration. The photo-oxidation of the emissions generated by the two logwood stoves results in a significant formation of secondary organic aerosol, as illustrated in Fig. 4. SAPP was 3219 mg kg⁻¹ and 2115 mg kg⁻¹ for stoves A and B, respectively. The OA enhancement ratio, defined as the ratio of total OA_t at time t to the OA_{t=0} prior to lights on by the two stoves, ranges from 3.5 to 7.1 with an average enhancement ratio of 5.3 for both logwood stoves (Fig. 4). These enhancement ratios are in the higher range of values reported in studies investigating SOA formation from logwood stoves during stable burning conditions (1.8–5.3) (Grieshop et al., 2009b; Hennigan et al., 2010; Heringa et al., 2011). It is also interesting to note that the variability within the OA enhancement ratios reported here for the two logwood stoves is much lower than that observed between the EF of primary pollutants. After 1 h of atmospheric ageing, OA concentration in the smog chamber in the case of the logwood stoves already reached twice to 5 times that of the POA. Such rapid SOA formation from precursors emitted by biomass burning is consistent with the recent observations of large amounts of non-fossil SOA during winter in megacities impacted by biomass burning emissions - as in Paris for instance (Beekmann et al., 2015) or Chinese cities (Zhang et al., 2015). The results also imply there is a risk of considering secondary biomass burning as primary in source apportionment studies based on low time resolution dataset (i.e. offline filters) (i.e. Bozzetti et al., 2017).

SAPP for the pellet stove, stove C, was lower (65 mg kg⁻¹). The OA enhancement ratio is 1.7. While the primary and secondary emissions by stove C are almost negligible in comparison with the amount emitted by the two other stoves, they remain significant in regards to vehicular emissions (Gordon et al., 2014a, 2014b; Platt et al., 2017).

The above results pointed out the potential role of the combustion efficiency upon emission factors. In Fig. 5 we examine more closely the relationships between the MCE and the EF for POA, SOA, BC, and Non-Methane Hydrocarbon (NMHC). In the range of MCE observed during this set of experiments (0.8–0.97), the most remarkable feature is the strong linear relationship between the EF of the NMHC and the MCE ($R^2 = 0.82$, $n = 11$). Regarding the particulate phase fractions, the situation is as expected more complex; the EF of the POA and SOA formation potential show a clear and significant increase with the MCE, similar to that observed for the NMHC. While such a general trend can be expected as smoldering conditions usually favor the emissions of organic aerosol and VOCs precursors of the SOA (Koppmann et al., 2005; McMeeking et al., 2009; Evtugina et al., 2013; Jolleys et al., 2014), it should be

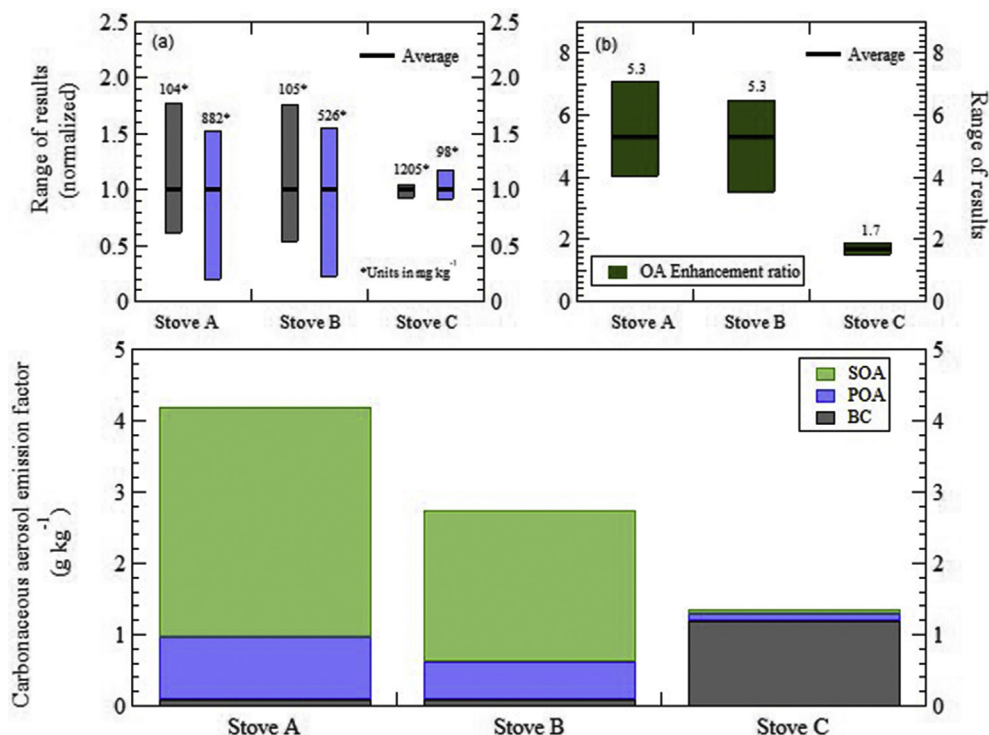


Fig. 4. Primary and secondary aerosol emission factors of carbonaceous aerosol calculated for three types of stove (averaged over the replicates). The emission factors for the secondary emissions were determined at OH exposure = 5×10^6 molecules cm^{-3} hour. The top panels illustrate the variability within the results. On graph (a), the box encompasses the minimum and maximum values of POA and BC EF normalized to that of the average. The average value is indicated by the bolted line in the middle of the box. The actual value is noted on top. On graph (b) the box encompasses the minimum and maximum OA enhancement ratio (dark green). We remind the reader Stove A is a wood stove from before 2002, stove B is a wood stove from 2010, and stove C is an automated pellet stove from 2010. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

noted that neither Hennigan et al. (2011) nor Ortega et al. (2013) have observed a similar correlation between EF SOA and the MCE. Lower NMHC emissions for the pellet stove (Table 2) cannot fully explain the differences observed in terms of SOA production between the 2 categories of stoves (see Fig. S5 in the supplementary information). Differences in regards to the composition of the VOC mixture composition are expected due to the potentially higher temperature prevailing in the combustion chamber of the pellet stove and air to fuel mixing ratio. Considering the 5 main SOA precursors recently identified by Bruns et al. (2016) for wood burning emissions (phenol, naphthalene, benzene, benzenediol and 2-methoxyphenol), we observe that the relative contributions of these specific VOCs (normalized to the NMHC concentrations, Table S2) are higher, by a factor ranging from 3 (benzene) to 1200 (naphthalene), in the emissions of the logwood stoves than in the emissions of the pellet stove. For phenol, benzenediol and 2-methoxyphenol this factor between logwood and pellet stove is about 15, 35, and 30 (Table S2). Thus logwood stoves emissions are enriched with highly efficient SOA precursors compared to pellet stoves emissions. The relative contributions of these 5 VOCs are also very homogenous between each experiment and between the 2 logwood stoves, which might explain the further lack of variability of the OA enhancement ratios in comparison to the variability of the EF of the primary emissions. Note, the observations made here should not serve as an attempt to predict the SOA formed from the combustion efficiency. A careful analysis of the VOC composition is needed.

Regarding the BC emissions, we do not observe any specific trends toward the MCE for the logwood stove experiments nor the pellet stove experiments. Unlike the organic aerosol and NMHC emissions, the BC appears much more dependent on the stove

technology.

Considering both the average primary emissions (BC and POA) and SAPP, the pellet stove tested in this study is the most reliable and least polluting appliance for residential heating out of the three stoves tested. Taking into account the replicates, we estimate there is an 85% chance the new technology (modern logwood stoves and pellet stoves) lowered the emission by at least a factor of 1.3, and only considering the pellet stoves, 100% chance emissions were lowered by a factor 2.5 compared to the logwood stoves. In Fig. S6 of the supplementary information, average emission factors of the carbon containing emissions were weighted for their Global Warming Potential (GWP) values given for a 100-year time horizon (Table S3). Overall stove C displays a larger net effect (2550 $\text{gCO}_2 \text{kg}^{-1}$) than stove A and B (1790 and 1890 $\text{gCO}_2 \text{kg}^{-1}$). While, emissions of CO_2 are the largest contributor to the GWP the large emissions of BC by stove C (with a GWP_{100} of nearly 660 times that of CO_2 (Stocker et al., 2013)) contribute to significantly increase this net effect. In contrast, the important emissions of OA (as POA and SOA) which has a cooling effect further lower the net effect for warming of both stove A and B.

3.3. Mass spectral signature

3.3.1. Primary emissions

Fig. 6 shows high-resolution mass spectra of primary and aged OA for logwood (stove A, Exp. 1) and pellet (stove C, Exp. 10) stoves. Overall, the mass spectra of primary emissions of both logwood stoves (stoves A and B) show strong similarities. When correlating the mass spectrum of the POA of each logwood experiment with one another, they show an average R^2 of 0.95 ± 0.04 ($n = 28$) (Table 3) reflecting the similar nature of the emissions. The mass

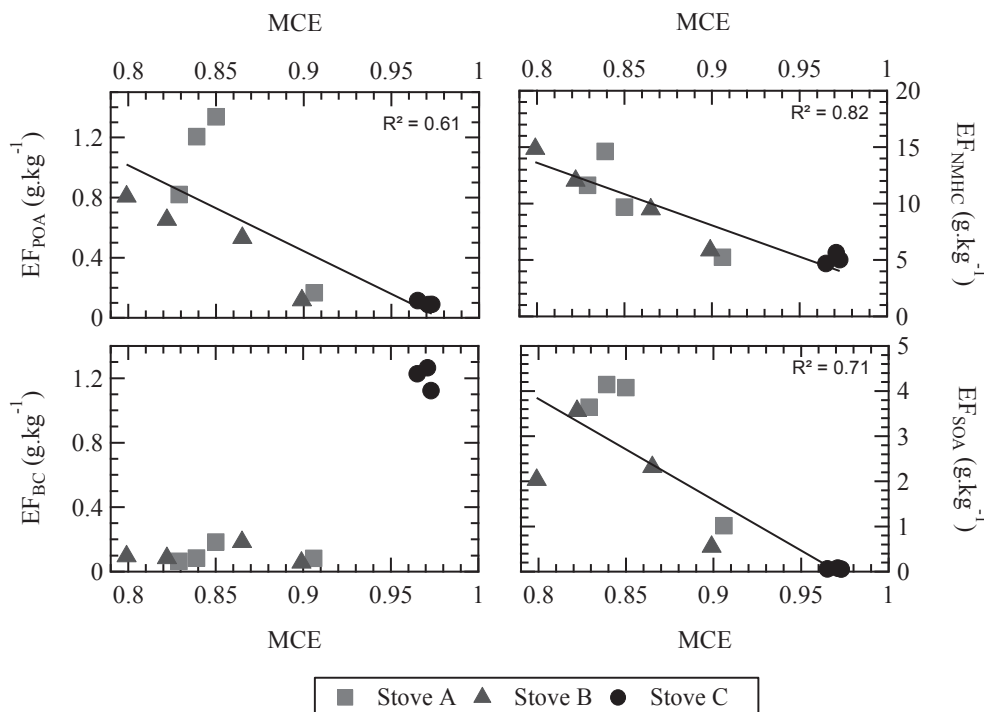


Fig. 5. Particulate phase emissions and gaseous phase emissions as a function of the Modified Combustion Efficiency (MCE).

spectra of the two types of appliances are dominated by the common ions relative to POA emissions, namely ion peaks at m/z 29 (CHO^+ , C_2H_3^+), 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, C_3H_7^+), 57 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$, C_4H_9^+) and 91 (C_7H_7^+). They together make up nearly 20% of the total organic signal. Other significant contributions stem from the ions at m/z 60 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$) and m/z 73 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$), representing 6% of the total organic signal. It is widely accepted that both fragments in primary emissions originate mainly from the emission of sugar anhydrides such as levoglucosan, a byproduct of the thermal degradation of the cellulose (Schneider et al., 2006; Alfarrá et al., 2007). As such, they serve as specific markers of BBOA in source apportionment studies. In the case of the logwood stoves, we also observe that the primary emissions are dominated (up to 4% of total OA) by relatively high molecular weight fragments ($m/z > 100$). They include m/z 115 (C_9H_7^+), m/z 137 ($\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2^+$), m/z 167 ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3^+$) and m/z 181 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4^+$, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}^+$). These ions have been observed before in ambient measurements (Alfarrá et al., 2007) and in organic aerosol emitted from incense burning, and assigned to lignin related compounds such as methoxyphenols (Li et al., 2012). As observed in the top panel of Fig. 6, the combustion efficiency may play a role in the relative abundance of these fragments. They contribute up to 6% of the total organic signal in smoldering conditions but make up less than 3% of the total signal in flaming conditions.

The mass spectra of the primary emissions from the pellet stove (stove C) are clearly different from those observed in the logwood stoves ($R^2 = 0.70 \pm 0.08$, $n = 24$) but remain very consistent within each other ($R^2 = 0.97 \pm 0.02$, $n = 3$). The mass spectra show a significant contribution from the ions at m/z 29 (CHO^+ , C_2H_3^+) and 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, C_3H_7^+). They are distinguished by the presence of ions at m/z 44 (CO_2^+), 41 (C_3H_5^+), 55 (C_4H_7^+), 69 (C_5H_9^+) and 83 ($\text{C}_6\text{H}_{11}^+$). The contribution to the organic mass of these fragments amounts to nearly 25%. The m/z 44 as related to the CO_2^+ fragment from the thermal decomposition and/or ionization-induced fragmentation of carboxylic acids is typically associated with aged organic aerosol. Its relative amount to the total organic aerosol (f_{44} or $f_{\text{CO}_2^+}$) mass typically serves as an indicator of the oxidation state of the

emission. Here, the CO_2^+ fragment represented over 4% of the total organic mass. This is twice the amount observed in the primary emissions of the logwood stoves. Jolleys et al. (2014) observed a similar amount in emissions with low level of OA. The fragments at m/z 41, 55, 69, and 83 are typically associated with unsaturated alkanes, alkenes and fatty acids. Here, m/z 29 and 43 dominate over m/z 41 and 55. This feature was reported before by He et al. (2010) as a characteristic to distinguish biomass burning emissions from Chinese coal.

As the intensity of the m/z 44 (CO_2^+), and sum of m/z 115 (C_9H_7^+), 137 ($\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2^+$), 167 ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3^+$) and 181 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4^+$, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}^+$) are most likely related to the combustion efficiency, we plot their contribution to the OA mass concentration (i.e. f_{44} and $f_{115} + f_{137} + f_{167} + f_{181}$) as a function of the MCE in Fig. 7. Due to the pyrolytic origin of levoglucosan, its main fragment ion (f_{60}) is also added to Fig. 7. A high correlation is observed in case of the f_{44} ($R^2 = 0.74$, $n = 11$). Higher MCE results in a higher contribution of the fragment to the total OA. Jolleys et al. (2014) demonstrated a similar trend. Note, here the higher f_{44} or $f_{\text{CO}_2^+}$ in the pellet stove mass spectra does not reflect an overall further degree of oxidation of the primary emissions as is evidenced in the O/C ratio of the emissions (See section 3.3.2 and Table 2) and the relatively high contribution of unsaturated compounds present in the mixture as demonstrated above.

The contribution to OA of the potential lignin-related fragments (i.e. f_{44} and $f_{115} + f_{137} + f_{167} + f_{181}$) also show strong correlation with the MCE ($R^2 = 0.71$). The mass spectra generated from emissions with a larger proportion of smoldering conditions show a higher preponderance of these fragments. This is however not the case for the f_{60} . No trend can be inferred, but we note the high variability of the contribution, as high as a factor of 2 within the experiments conducted with a same stove.

3.3.2. Evolution of the mass spectra during ageing

After photo-oxidation (integrated OH exposure of 5×10^6 molecules cm^{-3} hour), all the experiments performed with the

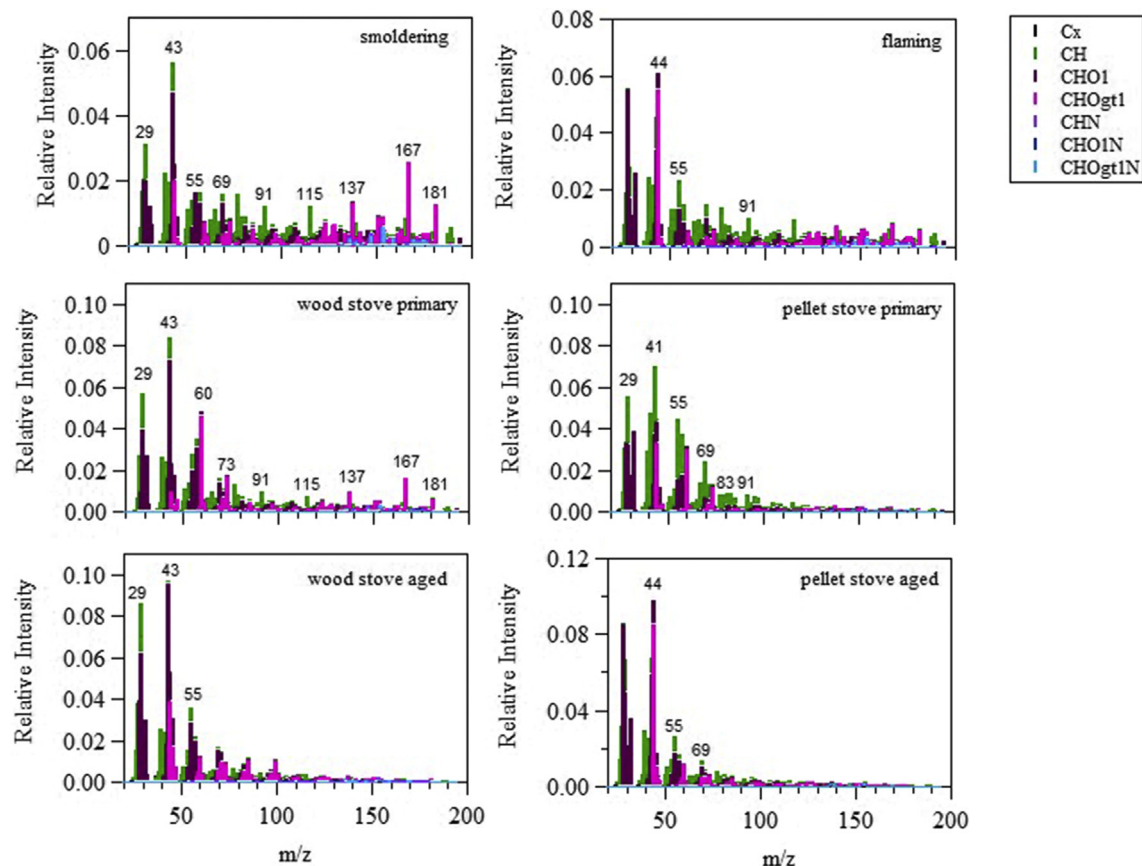


Fig. 6. High Resolution mass spectra of primary and aged biomass burning organic aerosol for a logwood stove (Exp. 1) and pellet stove (Exp. 10) experiment as well as organic aerosol sampled during the smoldering and flaming stage of the combustion with a logwood stove (Exp. 2).

Table 3

Average inter-correlation coefficients (R^2) of mass spectra within a same stove technology or between stove technology for both fresh and aged OA.

	Logwood Stove vs Logwood stove	Pellet Stove vs Pellet stove	Logwood Stove vs Pellet stove
Primary	0.95	0.97	0.70
Aged ^a	0.97	0.99	0.78

^a values are indicated for an integrated OH exposure of 5.10^6 molecules.cm⁻³.hour.

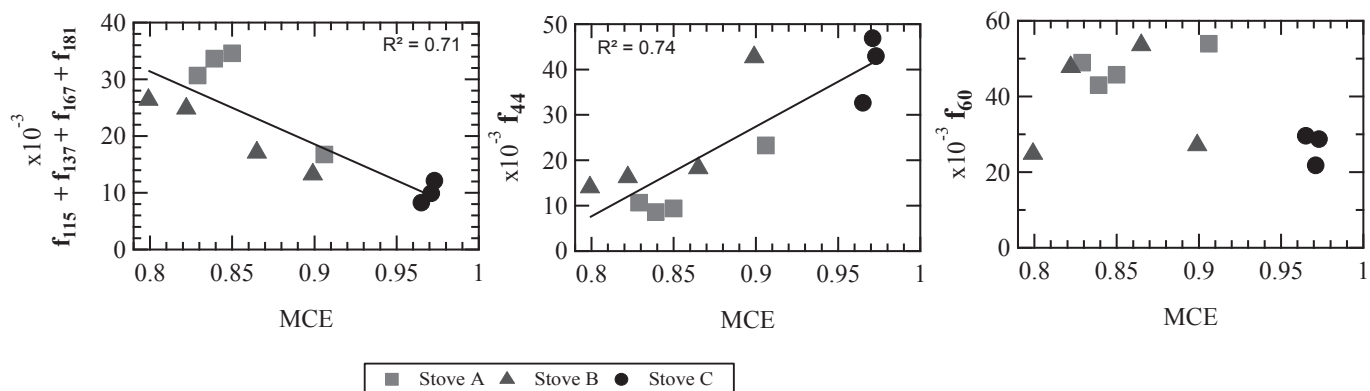


Fig. 7. Summed contributions to the total organics of specific biomass burning fragments: m/z 115 ($C_9H_7^+$), m/z 137 ($C_8H_9O_2^+$), m/z 167 ($C_9H_{11}O_3^+$) and m/z 181 ($C_9H_9O_4^+$), and the contribution of m/z 60 ($C_2H_4O_2^+$) to the total organics, as a function of the MCE.

logwood stoves show resembling mass spectra regardless of the initial quality of the combustion. The average determination coefficient R^2 between the aged OA mass spectra of the different

experiments was 0.97 ± 0.02 ($n = 28$) (Table 3). In the aged-BBOA mass spectrum of all logwood stove experiments, the contribution to the total organic of both the cellulose and lignin related

fragments are negligible compared to that of other oxygenated fragments m/z 29 (CHO^+), 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$), and 44 (CO_2^+) which constitute nearly 20% of the total signal (Fig. 6). They make up for less than 3%. We note the contribution of the m/z 60 has decreased to less than 1%. Meanwhile, the absolute concentration of the m/z 60 increases during ageing suggesting compounds other than levoglucosan contribute to its signal (Fig. S7 in the supplementary information).

In the case of the pellet stove, the mass spectra of the aged emissions are slightly different from those observed with the logwood stoves ($R^2 = 0.78 \pm 0.08$, $n = 24$) (Table 3). However, as for the primary emissions, aged BBOA from the pellet stove remain consistent within each other ($R^2 = 0.99 \pm 0.01$, $n = 3$). The mass spectra show significant contribution of m/z 29 (CHO^+ , C_2H_5^+), m/z 44 (CO_2^+) and m/z 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, C_3H_7^+). The contribution from the fragments 41 (C_3H_5^+), 55 (C_4H_7^+), 69 (C_5H_9^+) and 83 ($\text{C}_6\text{H}_{11}^+$) related to the unsaturated compounds highlighted in the primary emissions have however considerably decreased (8.5 to < 4%).

Overall, aged logwood stoves emissions differ from the aged pellet stove emission mainly by the difference in the f_{44}/f_{43} ratio. The ratio is typically an indicator of the degree of the oxidation of emissions. Highly aged OA typically shows higher f_{44}/f_{43} ratio. The f_{44} for the pellet stove is 1.5 greater than the f_{43} . The aged emissions by the logwood stoves however exhibit a ratio of 0.3. In that sense, the aged BBOA mass spectrum of the pellet stove and logwood experiments share similar characteristics to that respectively of the low volatile (LV-OOA) and semi-volatile (SV-OOA) Oxygenated Organic Aerosol mass spectra classically reported in source apportionment studies. Note, it is possible the f_{44}/f_{43} differences may be related to the different loadings in the smog chamber (Shilling et al., 2009). High concentration of organic aerosol as observed in the logwood stove experiments favors partitioning of the less oxidized species, thus contributing to decrease the contribution to the total OA mass of the m/z 44 in favor of the m/z 43. The loadings of the pellet experiments were lower, possibly resulting in the higher f_{44} . However, the aged OA mass spectrum reported by Brunet et al. (2015b) from biomass burning emission generated from a pure flaming phase also showed a high contribution of m/z 44. As such it is most likely this ratio is a characteristic of the burn rather than an artefact from the loadings.

As the mass spectrum evolves during ageing, we investigate the time scale of such processes. To illustrate, we retrieved the mass spectrum of the emissions for an experiment at each time t and compared it (by means of a correlation) to the mass spectrum of the emissions at integrated OH exposure = 5×10^6 molecules cm^{-3} hour obtained for that experiment. Fig. 8 shows the resulting evolution of the determination coefficient R^2 over time for two experiments. At $R^2 = 0.95$, we consider one cannot differentiate anymore the two mass spectra. With both set of experiments, this limit is reached within one hour of atmospheric ageing. After one hour, the mass spectrum is already similar to that of an aged BBOA ($R^2 > 0.97$). Thereby for source apportionment studies where the separation of aged and primary factors are mainly based upon the time evolution of the mass spectrum, the rapid ageing that is occurring here could act as confounding factor and potentially lead to a mixing of the BBOA and OOA in environments highly impacted by biomass burning emissions.

In regards to the mechanism of the oxidation, we note the f_{44} or $f_{\text{CO}_2^+}$ is increased by a factor of 2 during ageing with all type of appliances. The increase could reflect the formation of carboxylated type of compounds in the mixture. This assumption is supported by the study of the atomic ratio (Table 2) (see also the Van Krevelen diagram, Fig. S8, in the supporting information). The primary emissions on average present an H:C ratio of 1.73 (logwood stoves A and B) and 1.80 (pellet stove C) and an O:C ratio of 0.48 (logwood

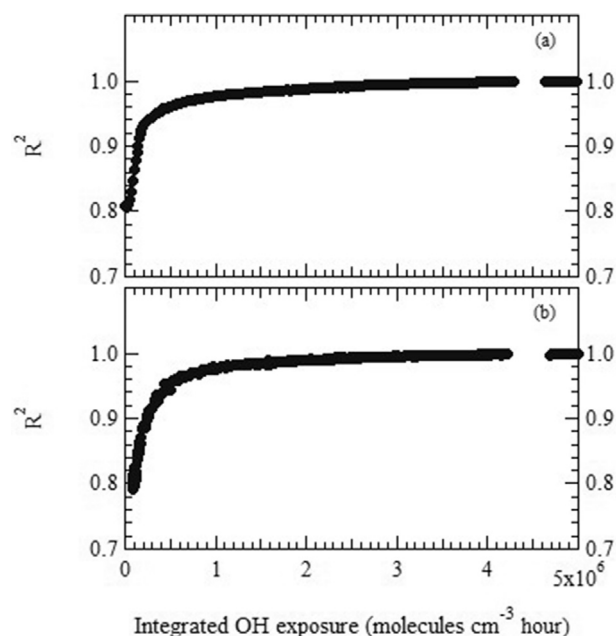


Fig. 8. Evolution of the determination coefficient R^2 retrieved from the comparison of a mass spectrum at different instances of the ageing with the mass spectrum of aged emissions (Integrated OH exposure = 5×10^6 molecules cm^{-3} hour). (a) Logwood stove experiment (Exp. 2) and (b) pellet stove experiment (Exp. 10).

stoves A and B) and 0.44 (Table 2). The higher H:C ratio in the case of the pellet stove experiment is due to the enhanced presence of the fragments of unsaturated compounds. After photo-oxidation, the H:C ratio was on average 1.64 for the logwood stove and 1.60 for the pellet stove. The O:C ratio was 0.64 for the logwood stove and 0.68 for the pellet stove (similar to the ranges found in Heringa et al. (2011) and Elsasser et al. (2013)). We observe a slope of nearly -1 for all experiments, which typically indicates an addition of carboxylic acid groups alone to the mixture. Regardless of the combustion efficiency and initial quality of the combustion, all the emissions undergo a similar chemical process during ageing.

4. Conclusion

During our experiments, we determined the emission factor of primary PM, and evaluated by means of a smog chamber the potential for secondary organic aerosol formation for three types of appliances for residential heating: an old logwood stove (<2002), a modern logwood stove (2010), and an automated pellet stove, entirely controlled (2010).

The logwood stoves produced a mix of flaming and smoldering type of combustion. The resulting primary aerosol was composed principally of organic aerosol, up to 90%. The amount emitted varied over an important range between 167 and 1336 mg kg^{-1} of wood burned. The PM emissions from the pellet stove however were dominated by black carbon. It represented 90% of the emissions, with an average emission factor of 1205 mg kg^{-1} . After five hours of simulated atmospheric ageing, the OA increased by a factor ranging from 3.5 to 7.1 (average 5.3) in the case of the logwood stove and only in the range 1.5–1.9 (average 1.7) in the case of the pellet stove. SOA and POA emissions by the latter are overall considered negligible in regards to the BC. For the logwood stove however, SOA formation represents the most significant fraction of the total emitted PM after an atmospheric ageing time equivalent to 5 h, and as such should be considered when evaluating the overall impact of these types of appliances. Therefore, the pellet stove was

the least polluting heating appliance among the three stoves tested. On the basis of these average emission factors, we estimate there is an 85% chance the new technology (modern logwood stoves and pellet stoves) lowered the emission by at least a factor of 1.3, and only considering the pellet stoves, 100% chance emissions were lowered by a factor 2.5 compared to the logwood stoves. These results however are average only, and while the emission factors by the pellet stoves were consistent with each other and deviated by less than 10% from the average, thus reflecting the automated nature of the appliance, the emissions factors by the logwood stoves were more dispersed, with factors between the emissions as high as 8. This variability is reflected in the MCE. The MCE for the logwood stoves ranged from 0.80 to 0.91, suggesting a mix of smoldering and flaming type of combustion. The MCE for the pellet stoves were constant (> 0.97) and reflected the pure flaming combustion produced by the appliance. As such, it was determined the primary and secondary organic aerosol emissions were mostly dependent on the combustion efficiency enabled by the stoves, rather than the stove itself. They typically increased with lower MCE. There was no general trend however observed for BC; emissions only related to the stove technology. In line with the EF of the OA, the nature of the emission as well showed a clear dependence toward the combustion efficiency; the f_{44} increased with higher MCE while high molecular weights fragments (>100 amu) increased with lower MCE.

In light of these results, we conclude the pellet stove, despite high BC emission factors, appears as a more reliable and less polluting type of appliance for residential heating, while the logwood stoves, manually operated, are heavily dependent on the user and its ability to maintain a fire in flaming combustion conditions.

Further investigation on the links between precursors VOCs and SOA formation as well as the composition of these emissions at the molecular level with the Thermal Desorption Gas Chromatograph instrument coupled to a HR-ToF-AMS (TAG-AMS) will be detailed in future publications.

Acknowledgments

This work is funded by the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) under the grant 1562C0019 (Project VULCAIN), and the Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA) region. PSI acknowledges support from the SNF project WOOSHI and the Swiss National Science Foundation starting grant BSSG10_155846. The authors gratefully acknowledge the MASSALYA instrumental platform (Aix Marseille Université, ice.univ-amu.fr). We also thank P. Höhener for his assistance for determining the carbon mass fraction of the fuel.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.09.005>.

References

ADEME, 2017. Charte de qualité "Flamme Verte" Appareils de chauffage indépendants au bois.

Alfarra, M.R., Prevot, A.S.H., Szidat, S., Sandradewi, J., Weimer, S., Lanz, V.A., Schreiber, D., Mohr, M., Baltensperger, U., 2007. Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5770–5777. <http://dx.doi.org/10.1021/es062289b>.

Alves, C., Gonçalves, C., Fernandes, A.P., Tarelho, L., Pio, C., 2011. Fireplace and woodstove fine particle emissions from combustion of western Mediterranean wood types. *Atmos. Res.* 101, 692–700. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.04.015>.

Andreae, M.O., Merlet, P., 2001. Emission of trace gases and aerosols from biomass

burning. *Glob. Biogeochem. Cycles* 15, 955–966. <http://dx.doi.org/10.1029/2000GB001382>.

Bärfver, L.S., Leckner, B., Tullin, C., Berntsen, M., 2011. Particle emissions from pellets stoves and modern and old-type wood stoves. *Biomass Bioenergy* 35, 3648–3655. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.05.027>.

Barmet, P., Dommen, J., DeCarlo, P.F., Tritscher, T., Praplan, A.P., Platt, S.M., Prévôt, A.S.H., Donahue, N.M., Baltensperger, U., 2012. OH clock determination by proton transfer reaction mass spectrometry at an environmental chamber. *Atmos. Meas. Tech.* 5, 647–656. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-5-647-2012>.

Beekmann, M., Prévôt, A.S.H., Drewnick, F., Sciare, J., Pandis, S.N., Denier van der Gon, H.A.C., Crippa, M., Freutel, F., Poulain, L., Ghersi, V., Rodriguez, E., Beirle, S., Zotter, P., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Bressi, M., Fountoukis, C., Petetin, H., Szidat, S., Schneider, J., Rosso, A., El Haddad, I., Megaritis, A., Zhang, Q.J., Michoud, V., Slowik, J.G., Mouchtar, S., Kolmonen, P., Stohl, A., Eckhardt, S., Borbon, A., Gros, V., Marchand, N., Jaffrezo, J.L., Schwarzenboeck, A., Colomb, A., Wiedensohler, A., Borrmann, S., Lawrence, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., 2015. In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris megacity. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 9577–9591. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-15-9577-2015>.

Bond, T.C., Doherty, S.J., Fahey, D.W., Forster, P.M., Berntsen, T., DeAngelo, B.J., Flanner, M.G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P.K., Sarofim, M.C., Schultz, M.G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S.K., Hopke, P.K., Jacobson, M.Z., Kaiser, J.W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J.P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S.G., Zender, C.S., 2013. Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment: black carbon in the climate system. *J. Geophys. Res.* Atmos. 118, 5380–5552. <http://dx.doi.org/10.1002/jgrd.50171>.

Bonvalot, L., Tuna, T., Fagault, Y., Jaffrezo, J.-L., Jacob, V., Chevrier, F., Bard, E., 2016. Estimating contributions from biomass burning, fossil fuel combustion, and biogenic carbon to carbonaceous aerosols in the Valley of Chamonix: a dual approach based on radiocarbon and levoglucosan. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 13753–13772. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-16-13753-2016>.

Bozzetti, C., El Haddad, I., Salameh, D., Daelenbach, K.R., Fermo, P., Gonzalez, R., Mingüillón, M.C., Iinuma, Y., Poulain, L., Elser, M., Müller, E., Slowik, J.G., Jaffrezo, J.-L., Baltensperger, U., Marchand, N., Prévôt, A.S.H., 2017. Organic aerosol source apportionment by offline-AMS over a full year in Marseille. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 8247–8268. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-17-8247-2017>.

Bruns, E.A., El Haddad, I., Keller, A., Klein, F., Kumar, N.K., Pieber, S.M., Corbin, J.C., Slowik, J.G., Brune, W.H., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2015a. Inter-comparison of laboratory smog chamber and flow reactor systems on organic aerosol yield and composition. *Atmos. Meas. Tech.* 8, 2315–2332. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-8-2315-2015>.

Bruns, E.A., El Haddad, I., Slowik, J.G., Kilic, D., Klein, F., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2016. Identification of significant precursor gases of secondary organic aerosols from residential wood combustion. *Sci. Rep.* 6 <http://dx.doi.org/10.1038/srep27881>.

Bruns, E.A., Krapf, M., Orasche, J., Huang, Y., Zimmermann, R., Drinovec, L., Močnik, G., El-Haddad, I., Slowik, J.G., Dommen, J., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2015b. Characterization of primary and secondary wood combustion products generated under different burner loads. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 2825–2841. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-15-2825-2015>.

Bruns, E.A., Slowik, J.G., El Haddad, I., Kilic, D., Klein, F., Dommen, J., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2017. Characterization of gas-phase organics using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry: fresh and aged residential wood combustion emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 705–720. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-17-705-2017>.

Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., Kroll, J.H., Chen, Q., Kessler, S.H., Massoli, P., Hildebrandt Ruiz, L., Fortner, E., Williams, L.R., Wilson, K.R., Surratt, J.D., Donahue, N.M., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., 2015. Elemental ratio measurements of organic compounds using aerosol mass spectrometry: characterization, improved calibration, and implications. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 253–272. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-15-253-2015>.

Cappellin, L., Karl, T., Probst, M., Ismailova, O., Winkler, P.M., Soukoulis, C., Aprea, E., Märk, T.D., Gasperi, F., Biasoli, F., 2012. On quantitative determination of volatile organic compound concentrations using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2283–2290. <http://dx.doi.org/10.1021/es203985t>.

Ciarelli, G., El Haddad, I., Bruns, E., Aksoyoglu, S., Möhler, O., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2017. Constraining a hybrid volatility basis-set model for aging of wood-burning emissions using smog chamber experiments: a box-model study based on the VBS scheme of the CAMx model (v5.40). *Geosci. Model Dev.* 10, 2303–2320. <http://dx.doi.org/10.5194/gmd-10-2303-2017>.

Crippa, M., DeCarlo, P.F., Slowik, J.G., Mohr, C., Heringa, M.F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C.F., Elsasser, M., Nicolas, J.B., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J.-L., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., 2013. Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 961–981. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-13-961-2013>.

DeCarlo, P.F., Kimmel, J.R., Trimborn, A., Northway, M.J., Jayne, J.T., Aiken, A.C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K.S., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., 2006. Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Anal. Chem.* 78, 8281–8289. <http://dx.doi.org/10.1021/ac061249n>.

- DeWitt, H.L., Hellebust, S., Temime-Roussel, B., Ravier, S., Polo, L., Jacob, V., Buisson, C., Charron, A., André, M., Pasquier, A., Besombes, J.L., Jaffrezo, J.L., Wortham, H., Marchand, N., 2015. Near-highway aerosol and gas-phase measurements in a high-diesel environment. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 4373–4387. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-15-4373-2015>.
- Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A.S.H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Ruppakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., Hansen, A.D.A., 2015. The “dual-spot” Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation. *Atmos. Meas. Tech.* 8, 1965–1979. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-8-1965-2015>.
- El Haddad, I., D’Anna, B., Temime-Roussel, B., Nicolas, M., Boreave, A., Favez, O., Voisin, D., Sciare, J., George, C., Jaffrezo, J.-L., Wortham, H., Marchand, N., 2013. Towards a better understanding of the origins, chemical composition and aging of oxygenated organic aerosols: case study of a Mediterranean industrialized environment, Marseille. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 7875–7894. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-13-7875-2013>.
- Elsasser, M., Busch, C., Orasche, J., Schön, C., Hartmann, H., Schnelle-Kreis, J., Zimmermann, R., 2013. Dynamic changes of the aerosol composition and concentration during different burning phases of wood combustion. *Energy & Fuels* 27, 4959–4968. <http://dx.doi.org/10.1021/ef400684f>.
- European Standards, 2012. European Standards EN 15234-2 Solid Biofuels - Fuel Quality Assurance - Part 2: Wood Pellets for Non-industrial Use [WWW Document]. <https://www.en-standard.eu/csn-en-15234-2-solid-biofuels-fuel-quality-assurance-part-2-wood-pellets-for-non-industrial-use/>. (Accessed 20 July 2017).
- European Standards, 2006. European Standards EN 14785-Residential Space Heating Appliances Fired by Wood Pellets - Requirements and Test Methods [WWW Document]. <https://www.en-standard.eu/csn-en-14785-residential-space-heating-appliances-fired-by-wood-pellets-requirements-and-test-methods/>. (Accessed 20 July 2017).
- European Standards, 2001a. European Standards EN 13240-Roomheaters Fired by Solid Fuel - Requirements and Test Methods [WWW Document]. <https://www.en-standard.eu/csn-en-13240-roomheaters-fired-by-solid-fuel-requirements-and-test-methods/>. (Accessed 20 July 2017).
- European Standards, 2001b. European Standards EN 13229-Inset Appliances Including Open Fires Fired by Solid Fuels - Requirements and Test Methods [WWW Document]. <https://www.en-standard.eu/csn-en-13229-inset-appliances-including-open-fires-fired-by-solid-fuels-requirements-and-test-methods/>. (Accessed 20 July 2017).
- Evyugina, M., Calvo, A.L., Nunes, T., Alves, C., Fernandes, A.P., Tarelho, L., Vicente, A., Pio, C., 2013. VOC emissions of smouldering combustion from Mediterranean wildfires in central Portugal. *Atmos. Environ.* 64, 339–348. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.001>.
- Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., Besombes, J.-L., Personnaz, M.-B., Sciare, J., Wortham, H., George, C., D’Anna, B., 2010. Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *Atmos. Chem. Phys.* 10, 5295–5314. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-10-5295-2010>.
- Ferek, R.J., Reid, J.S., Hobbs, P.V., Blake, D.R., Lioussé, C., 1998. Emission factors of hydrocarbons, halocarbons, trace gases and particles from biomass burning in Brazil. *J. Geophys. Res.* 103, 107–132.
- Fernandes, U., Costa, M., 2012. Particle emissions from a domestic pellets-fired boiler. *Fuel Process. Technol.* 103, 51–56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.08.020>.
- Gonçalves, C., Alves, C., Fernandes, A.P., Monteiro, C., Tarelho, L., Evyugina, M., Pio, C., 2011. Organic compounds in PM_{2.5} emitted from fireplace and wood-stove combustion of typical Portuguese wood species. *Atmos. Environ.* 45, 4533–4545. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.05.071>.
- Goode, J.G., Yokelson, R.J., Ward, D.E., Susott, R.A., Babbitt, R.E., Davies, M.A., Hao, W.M., 2000. Measurements of excess O₃, CO₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, HCN, NO, NH₃, HCOOH, CH₃COOH, HCHO, and CH₃OH in 1997 Alaskan biomass burning plumes by airborne Fourier transform infrared spectroscopy (AFTIR). *J. Geophys. Res. Atmos.* 105, 22147–22166. <http://dx.doi.org/10.1029/2000JD900287>.
- Gordon, T.D., Presto, A.A., May, A.A., Nguyen, N.T., Lipsky, E.M., Donahue, N.M., Gutierrez, A., Zhang, M., Maddox, C., Rieger, P., Chattopadhyay, S., Maldonado, H., Maricq, M.M., Robinson, A.L., 2014a. Secondary organic aerosol formation exceeds primary particulate matter emissions for light-duty gasoline vehicles. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 4661–4678. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-14-4661-2014>.
- Gordon, T.D., Presto, A.A., Nguyen, N.T., Robertson, W.H., Na, K., Sahay, K.N., Zhang, M., Maddox, C., Rieger, P., Chattopadhyay, S., Maldonado, H., Maricq, M.M., Robinson, A.L., 2014b. Secondary organic aerosol production from diesel vehicle exhaust: impact of aftertreatment, fuel chemistry and driving cycle. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 4643–4659. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-14-4643-2014>.
- Grieshop, A.P., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2009a. Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 2: analysis of aerosol mass spectrometer data. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 2227–2240.
- Grieshop, A.P., Logue, J.M., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2009b. Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 1263–1277.
- He, L.-Y., Lin, Y., Huang, X.-F., Guo, S., Xue, L., Su, Q., Hu, M., Luan, S.-J., Zhang, Y.-H., 2010. Characterization of high-resolution aerosol mass spectra of primary organic aerosol emissions from Chinese cooking and biomass burning. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 11535–11543. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-10-11535-2010>.
- Hennigan, C.J., Miracolo, M.A., Engelhart, G.J., May, A.A., Presto, A.A., Lee, T., Sullivan, A.P., McMeeking, G.R., Coe, H., Wold, C.E., Hao, W.-M., Gilman, J.B., Kuster, W.C., de Gouw, J., Schichtel, B.A., Collett, J.L., Kreidenweis, S.M., Robinson, A.L., 2011. Chemical and physical transformations of organic aerosol from the photo-oxidation of open biomass burning emissions in an environmental chamber. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 7669–7686. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-11-7669-2011>.
- Hennigan, C.J., Sullivan, A.P., Collett, J.L., Robinson, A.L., 2010. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophys. Res. Lett.* 37. <http://dx.doi.org/10.1029/2010GL043088> n/a-n/a.
- Herich, H., Gianini, M.F.D., Piot, C., Močnik, G., Jaffrezo, J.-L., Besombes, J.-L., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., 2014. Overview of the impact of wood burning emissions on carbonaceous aerosols and PM in large parts of the Alpine region. *Atmos. Environ.* 89, 64–75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.02.008>.
- Heringa, M.F., DeCarlo, P.F., Chirico, R., Tritscher, T., Dommen, J., Weingartner, E., Richter, R., Wehrle, G., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., 2011. Investigations of primary and secondary particulate matter of different wood combustion appliances with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 5945–5957. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-11-5945-2011>.
- Hildebrandt, L., Donahue, N.M., Pandis, S.N., 2009. High formation of secondary organic aerosol from the photo-oxidation of toluene. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 2973–2986.
- Johansson, L.S., Leckner, B., Gustavsson, L., Cooper, D., Tullin, C., Potter, A., 2004. Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets. *Atmos. Environ.* 38, 4183–4195. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.04.020>.
- Jolleys, M.D., Coe, H., McFiggans, G., McMeeking, G.R., Lee, T., Kreidenweis, S.M., Collett, J.L., Sullivan, A.P., 2014. Organic aerosol emission ratios from the laboratory combustion of biomass fuels: BBOA emission ratios in chamber studies. *J. Geophys. Res. Atmos.* 119, 12850–12871. <http://dx.doi.org/10.1002/2014JD021589>.
- Klein, F., Platt, S.M., Farren, N.J., Detournay, A., Bruns, E.A., Bozzetti, C., Daellenbach, K.R., Kilic, D., Kumar, N.K., Pieber, S.M., Slowik, J.G., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Hamilton, J.F., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., El Haddad, I., 2016. Characterization of gas-phase organics using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry: cooking emissions. *Environ. Sci. Technol.* 50, 1243–1250. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b04618>.
- Koppmann, R., Czapiewski, K., von Reid, J.S., 2005. A review of biomass burning emissions, part I: gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 5, 10455–10516.
- Lamberg, H., Nuutinen, K., Tissari, J., Ruusunen, J., Yli-Pirilä, P., Sippula, O., Tapanainen, M., Jalava, P., Makkonen, U., Teinilä, K., Saarnio, K., Hillamo, R., Hirvonen, M.-R., Jokiniemi, J., 2011. Physicochemical characterization of fine particles from small-scale wood combustion. *Atmos. Environ.* 45, 7635–7643. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.072>.
- Lanz, V.A., Prévôt, A.S.H., Alfara, M.R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P.F., Gianini, M.F.D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D’Anna, B., George, C., Baltensperger, U., 2010. Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 10453–10471. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-10-10453-2010>.
- Li, Y.J., Yeung, J.W.T., Leung, T.P.I., Lau, A.P.S., Chan, C.K., 2012. Characterization of organic particles from incense burning using an Aerodyne high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Aerosol Sci. Technol.* 46, 654–665. <http://dx.doi.org/10.1080/02786826.2011.653017>.
- McMeeking, G.R., Kreidenweis, S.M., Baker, S., Carrico, C.M., Chow, J.C., Collett, J.L., Hao, W.M., Holden, A.S., Kirchstetter, T.W., Malm, W.C., Moosmüller, H., Sullivan, A.P., Wold, C.E., 2009. Emissions of trace gases and aerosols during the open combustion of biomass in the laboratory. *J. Geophys. Res.* 114. <http://dx.doi.org/10.1029/2009JD011836>.
- Meyer, N.K., 2012. Particulate, black carbon and organic emissions from small-scale residential wood combustion appliances in Switzerland. *Biomass Bioenergy* 36, 31–42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombio.2011.09.023>.
- Minguillón, M.C., Pérez, N., Marchand, N., Bertrand, A., Temime-Roussel, B., Agrios, K., Szidat, S., van Drooge, B., Sylvestre, A., Alastuey, A., Reche, C., Ripoll, A., Marco, E., Grimalt, J.O., Querol, X., 2016. Secondary organic aerosol origin in an urban environment: influence of biogenic and fuel combustion precursors. *Faraday Discuss.* 189, 337–359. <http://dx.doi.org/10.1039/C5FD00182J>.
- Nah, T., McVay, R.C., Zhang, X., Boyd, C.M., Seinfeld, J.H., Ng, N.L., 2016. Influence of seed aerosol surface area and oxidation rate on vapor wall deposition and SOA mass yields: a case study with α -pinene ozonolysis. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 9361–9379. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-16-9361-2016>.
- Nussbaumer, T., 2010. Overview on technologies for biomass combustion and emission levels of particulate matter. In: 11. Holzenergie-Symposium ; 17, September 2010. ETH Zürich. TEMAS AG, Arbon.
- Ortega, A.M., Day, D.A., Cubison, M.J., Brune, W.H., Bon, D., de Gouw, J.A., Jimenez, J.L., 2013. Secondary organic aerosol formation and primary organic aerosol oxidation from biomass-burning smoke in a flow reactor during FLAME-3. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 11551–11571. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-13-11551-2013>.

- Pieber, S.M., El Haddad, I., Slowik, J.G., Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Platt, S.M., Bozzetti, C., Daellenbach, K.R., Fröhlich, R., Vlachou, A., Klein, F., Dommen, J., Miljevic, B., Jiménez, J.L., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2016. Inorganic salt interference on CO₂⁺ in Aerodyne AMS and ACSM organic aerosol composition studies. *Environ. Sci. Technol.* 50, 10494–10503. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.6b01035>.
- Platt, S.M., El Haddad, I., Pieber, S.M., Zardini, A.A., Suarez-Bertoa, R., Clairotte, M., Daellenbach, K.R., Huang, R.-J., Slowik, J.G., Hellebust, S., Temime-Roussel, B., Marchand, N., de Gouw, J., Jimenez, J.L., Hayes, P.L., Robinson, A.L., Baltensperger, U., Astorga, C., Prévôt, A.S.H., 2017. Gasoline cars produce more carbonaceous particulate matter than modern filter-equipped diesel cars. *Sci. Rep.* 7, 4926. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-03714-9>.
- Pope, C.A., Dockery, D.W., 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *J. Air & Waste Manag. Assoc.* 56, 709–742. <http://dx.doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485>.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C., 2007. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *J. Geophys. Res.* 112. <http://dx.doi.org/10.1029/2006JD008114>.
- Reid, J.S., Koppmann, R., Eck, T.F., Eleuterio, D.P., 2005. A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 799–825.
- Riva, G., Pedretti, E.F., Toscano, G., Duca, D., Pizzi, A., 2011. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in domestic pellet stove emissions. *Biomass Bioenergy* 35, 4261–4267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.07.014>.
- Schneider, J., Weimer, S., Drewnick, F., Borrmann, S., Helas, G., Gwaze, P., Schmid, O., Andreae, M.O., Kirchner, U., 2006. Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of combustion-related aerosol particles. *Int. J. Mass Spectrom.* 258, 37–49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2006.07.008>.
- Shilling, J.E., Chen, Q., King, S.M., Rosenoern, T., Kroll, J.H., Worsnop, D.R., DeCarlo, P.F., Aiken, A.C., Sueper, D., Jimenez, J.L., et al., 2009. Loading-dependent elemental composition of α -pinene SOA particles. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 771–782.
- Sippula, O., Hytönen, K., Tissari, J., Raunemaa, T., Jokiniemi, J., 2007. Effect of wood fuel on the emissions from a top-feed pellet stove. *Energy & Fuels* 21, 1151–1160. <http://dx.doi.org/10.1021/ef060286e>.
- Smith, K.R., Khalil, M.A.K., Rasmussen, R.A., Thorneloe, S.A., Manegdeg, F., Apte, M., 1993. Greenhouse gases from biomass and fossil fuel stoves in developing countries: a Manila pilot study. *Chemosphere* 26, 479–505.
- Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, B., Midgley, B.M., 2013. IPCC, 2013: climate change 2013: the physical science basis. In: Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press.
- Taira, M., Kanda, Y., 1990. Continuous generation system for low-concentration gaseous nitrous acid. *Anal. Chem.* 62, 630–633. <http://dx.doi.org/10.1021/ac00205a018>.
- Tiitta, P., Leskinen, A., Hao, L., Yli-Pirilä, P., Kortelainen, M., Grigonyte, J., Tissari, J., Lamberg, H., Hartikainen, A., Kuuspallo, K., Kortelainen, A.-M., Virtanen, A., Lehtinen, K.E.J., Komppula, M., Pieber, S., Prévôt, A.S.H., Onasch, T.B., Worsnop, D.R., Czech, H., Zimmermann, R., Jokiniemi, J., Sippula, O., 2016. Transformation of logwood combustion emissions in a smog chamber: formation of secondary organic aerosol and changes in the primary organic aerosol upon daytime and nighttime aging. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 13251–13269. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-16-13251-2016>.
- Urbanski, S.P., 2013. Combustion efficiency and emission factors for wildfire-season fires in mixed conifer forests of the northern Rocky Mountains, US. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 7241–7262. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-13-7241-2013>.
- Vicente, E.D., Duarte, M.A., Tarelho, L.A.C., Nunes, T.F., Amato, F., Querol, X., Colombi, C., Gianelle, V., Alves, C.A., 2015. Particulate and gaseous emissions from the combustion of different biofuels in a pellet stove. *Atmos. Environ.* 120, 15–27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.067>.
- Ward, D.E., Hardy, C.C., 1991. Smoke emissions from wildland fires. *Environ. Int.* 17, 117–134.
- Weimer, S., Alfarra, M.R., Schreiber, D., Mohr, M., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., 2008. Organic aerosol mass spectral signatures from wood-burning emissions: influence of burning conditions and wood type. *J. Geophys. Res.* 113. <http://dx.doi.org/10.1029/2007JD009309>.
- Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Pierce, J.R., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2007. Organic Aerosol Formation from photochemical oxidation of diesel exhaust in a smog chamber. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6969–6975. <http://dx.doi.org/10.1021/es070193r>.
- Win, K.M., Persson, T., Bales, C., 2012. Particles and gaseous emissions from realistic operation of residential wood pellet heating systems. *Atmos. Environ.* 59, 320–327. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.016>.
- Zhang, X., Cappa, C.D., Jathar, S.H., McVay, R.C., Ensberg, J.J., Kleeman, M.J., Seinfeld, J.H., 2014. Influence of vapor wall loss in laboratory chambers on yields of secondary organic aerosol. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111, 5802–5807. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1404727111>.
- Zhang, Y.-L., Huang, R.-J., El Haddad, I., Ho, K.-F., Cao, J.-J., Han, Y., Zotter, P., Bozzetti, C., Daellenbach, K.R., Canonaco, F., Slowik, J.G., Salazar, G., Schwikowski, M., Schnelle-Kreis, J., Abbaszade, G., Zimmermann, R., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., Szidat, S., 2015. Fossil vs. non-fossil sources of fine carbonaceous aerosols in four Chinese cities during the extreme winter haze episode of 2013. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 1299–1312. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-15-1299-2015>.

3.2. Evolution de l'empreinte chimique

3.2.1 Résumé étendu de l'article 2

Le deuxième article présente l'étude de l'évolution de l'empreinte chimique à l'échelle moléculaire des émissions en phase particulaire et répond au second objectif tel qu'exposé au chapitre 1 de cette thèse. Il détaille à travers les résultats TAG-AMS la spéciation chimique de l'aérosol organique des émissions par les différents poêles testés, depuis l'émission et jusqu'à la fin du vieillissement en chambre de simulation. Cet article est le premier à mettre à disposition de la communauté scientifique des signatures chimiques de l'aérosol de combustion de biomasse à différents temps de vieillissement atmosphérique. Ces données permettront d'affiner les études de *source apportionment*.

Les mesures TAG, complétées par des analyses 2D-GC-MS, permettent le suivi de près de 70 composés présents dans les émissions des trois poêles. Ils représentent en moyenne 52 % de la matière organique de la fraction primaire de l'aérosol organique. En revanche notre capacité à résoudre la composition chimique de cet aérosol organique diminue de manière significative au cours du vieillissement. Après 5 heures de vieillissement atmosphérique (exposition intégrée de OH de 5×10^6 molécules.cm⁻³.h), moins de 10 % de la matière organique est identifiée.

Les émissions primaires sont clairement dominées par le lévoglucosan, principal marqueur des émissions de combustion de biomasse, représentant entre 13 % et 45 % de l'OA selon le poêle considéré. La contribution de ses deux isomères (mannosan et galactosan) est plus faible (< 5 %). Comme pour les émissions globales en POA et BC, le MCE semble jouer un rôle significatif sur la signature chimique en lévoglucosan. De manière générale, une efficacité de combustion moindre augmente les émissions de lévoglucosan ($R^2 = 0.67$). La contribution en lévoglucosan est cependant plus faible dans ce cas, traduisant le fait que des conditions de *smoldering* favorisent l'émission d'une large quantité de composés autres que le lévoglucosan. En effet, plus la part de *smoldering* est importante dans les émissions, plus la part des composés non identifiés augmente.

Avec le lévoglucosan, les méthoxyphénols sont les principaux marqueurs de l'aérosol de combustion de biomasse, représentant entre 10 % et 27 % de la masse d'OA. Les émissions par les poêles à bois, alimentés par du bois dur, sont dominées par les dérivés syringyliques plutôt que les dérivés guaiacyliques. La différence de concentration entre les deux familles est moins marquée dans le cas des émissions par les poêles à granulés, composés de bois tendre. Comme pour le lévoglucosan, les émissions de méthoxyphénols augmentent lorsque l'efficacité de combustion diminue ($R^2 = 0.76$) tandis que leur contribution à la concentration en OA totale diminue.

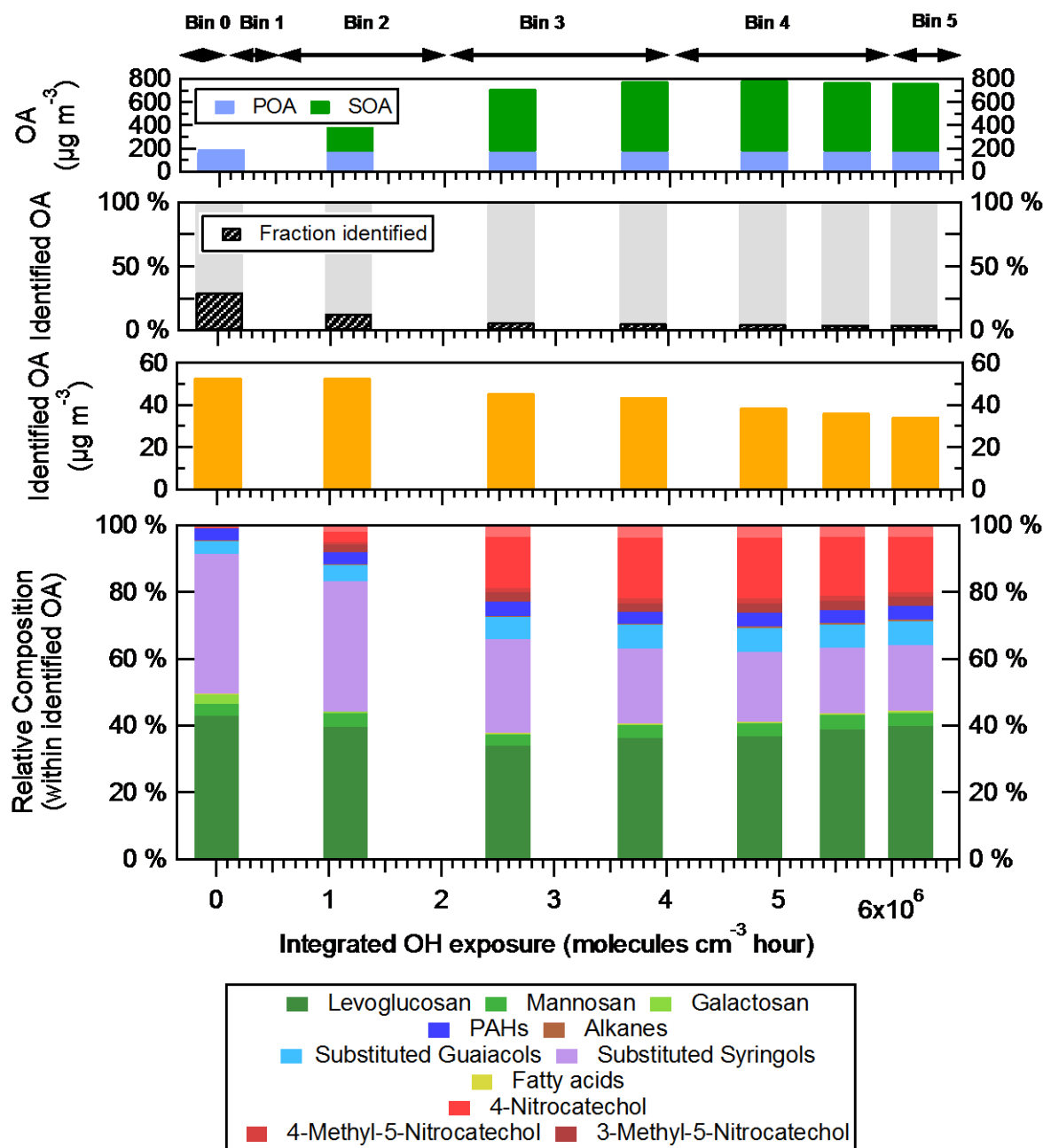


FIGURE 3.2 – Evolution au cours du vieillissement de la composition chimique de l’aérosol organique émis par la combustion de biomasse (Exp # 2 – Poêle A).

L'évolution des composés au cours du vieillissement est illustrée sur la Figure 3.2. Peu de différences sont observées entre les expériences ; les évolutions individuelles des marqueurs sont homogènes entre les expériences.

L'étude de l'évolution des concentrations (corrigées des pertes aux parois de la phase particulaire) des composés au cours du vieillissement permet de les classer selon 3 catégories :

- Composés primaires,
- Composés primaires non-conventionnels,

- Composés secondaires.

La première catégorie regroupe les composés émis pendant la combustion et dont la concentration absolue décroît au cours du vieillissement. Elle inclut les principaux composés de la combustion de biomasse dont le lévoglucosan pour lequel on observe une perte en fin d'expérience comprise entre 20 % et 50 %. La décroissance des composés est liée à leur réactivité avec les radicaux OH, mais également à leur volatilité et à la perte aux parois de la phase gazeuse. Cette problématique est abordée plus en détails dans l'article 3 (section 3.3).

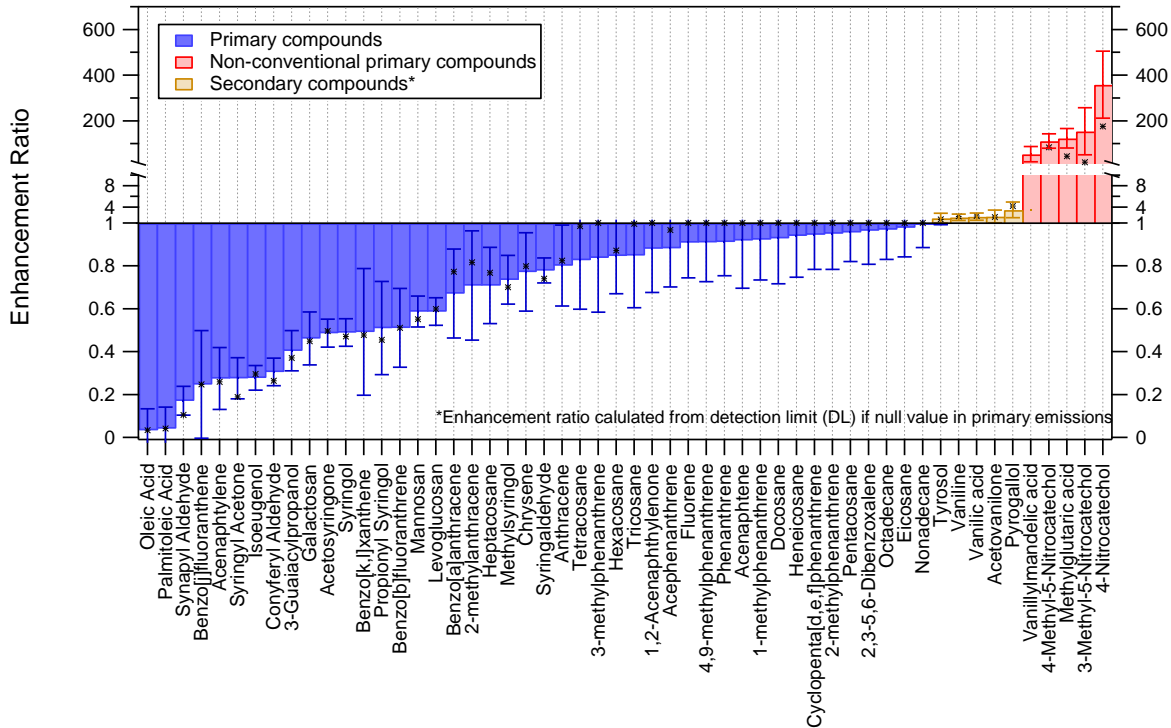


FIGURE 3.3 – *Enhancement ratio* moyen des marqueurs organiques quantifiés avec le TAG-AMS durant le vieillissement en chambre de simulation des émissions de combustion de biomasse.

La deuxième catégorie regroupe les composés émis significativement durant la combustion mais pour lesquels on observe une augmentation de leur concentration au cours du vieillissement. Ce sont principalement des méthoxyphénols. Leur *enhancement ratio* varie entre 1.2 et 2 (Figure 3.3). Ces composés sont semi-volatils et se répartissent entre les phases gazeuse et particulaire. L'augmentation de leur concentration pourrait être une conséquence de leur re-partitionnement en phase particulaire sous l'effet de l'augmentation en parallèle du puit de condensation (augmentation de la surface de l'aérosol). Néanmoins plusieurs études ont montré que les processus d'oxydation des méthoxyphénols peuvent engendrer la formation de composés à la structure moléculaire très similaire aux précurseurs de départ ou à d'autres méthoxyphénols.

Enfin, la troisième catégorie regroupe des composés formés au cours du vieillissement. Des traces peuvent toutefois être retrouvées dans les émissions primaires pour certains d'entre eux.

Ce sont principalement le 4-nitrocatechol (4-NC) et des dérivés alkylés (3-méthyl-5-nitrocatechol et 4-méthyl-5-nitrocatechol). Ces composés sont particulièrement intéressants puisqu'au cours du vieillissement ils peuvent représenter jusqu'à 4 % – 5 % de la concentration en OA. Ils sont susceptibles de servir de traceurs spécifiques de combustion de biomasse âgée dans les études de *source apportionment*. En outre, l'étude des données AMS montre qu'il existe une bonne corrélation ($R^2 > 0.70$) entre le signal de certains fragments spécifiques (m/z 155.022 [$C_6H_5NO_4^+$] et m/z 151.998 [$C_6H_2NO_4^+$]) et les concentrations en nitrocatechols alkylés mesurées par le TAG. Il devient alors potentiellement possible de suivre en temps réel l'évolution de ces composés dans l'air ambiant et donc de mieux quantifier la fraction de l'OA issue de la combustion de biomasse.

3.2.2 Article 2

For Submission in Atmospheric Chemistry and Physics

EVOLUTION OF THE CHEMICAL FINGERPRINT OF BIOMASS BURNING ORGANIC AEROSOL DURING AGING

Supplementary Information en Annexe 2

A. Bertrand^{1,2,*}, G. Stefenelli³, C.N. Jen⁴, S.M. Pieber³, E.A. Bruns³, B. Temime-Roussel¹, J. Slowik³, A.H. Goldstein⁴, I. El Haddad³, U. Baltensperger³, A.S.H. Prevôt³, H. Wortham¹ and N. Marchand¹

¹Aix Marseille Univ, CNRS, LCE, Marseille, France.

²Agence de l'environnement et de la Maîtrise de l'Energie 20, avenue du Grésillé- BP 90406
49004 Angers Cedex 01 France

³Laboratory of Atmospheric Chemistry, Paul Scherrer Institute, 5333, Villigen,
Switzerland

⁴Department of Environmental Science, Policy, and Management, University of California
at Berkeley, Berkeley, California, United States

**Now at:* Laboratory of Atmospheric Chemistry, Paul Scherrer Institute, 5333, Villigen,
Switzerland

Corresponding author: nicolas.marchand@univ-amu.fr

ABSTRACT

A Thermal Desorption Aerosol Gas Chromatograph coupled to a High Resolution – Time of Flight – Aerosol Mass Spectrometer (TAG-AMS) was connected to an atmospheric smog chamber in order to characterize the evolution of the chemical composition at the molecular level of the organic aerosol (OA) emitted by woodstoves appliances for residential heating. Two, old and modern, logwood stoves and one pellet stove were operated under typical conditions. Emissions were aged during a time equivalent to 5 hours of atmospheric aging. 5 to 7 samples were collected and analyzed with TAG-AMS during each experiment. We detect and quantify over 70 compounds, including levoglucosan and nitrocatechols. We calculate the emission emissions factor (EF) of these tracers in the primary emissions and highlight the influence of the combustion efficiency on these emissions. Smoldering combustion contribute to higher EF and a more complex relative composition. We also demonstrate the effect of the atmospheric aging on the chemical fingerprint. The tracers are sorted into 3 categories according to the evolution of their concentration: primary compounds, non-conventional primary compounds, and secondary compounds. For each we provide a quantitative overview of their contribution to the OA mass at different times of the photo-oxidative process.

Keywords: Biomass Burning, Atmospheric aging, Molecular level, Secondary, Tracer

1. INTRODUCTION

Organic matter represents a major fraction (20 – 90 %) of particulate matter (PM) (Kanakidou et al., 2005). Organic PM is a complex mixture made up of tens of thousands of compounds (Goldstein and Galbally, 2007), some of them established to be carcinogenic (Yu, 2002, Yang et al., 2010). Identifying and quantifying their contribution to the organic PM mass is key in order to resolve its origins and impacts on human health and climate.

Extensive characterization of the molecular composition of primary organic aerosol (POA) emissions has offered the identification of useful tracers of specific sources. For example, biomass burning emissions (Simoneit et al., 1993, Fine et al., 2001, Fine et al., 2002, 2004, Nolte et al., 2001, Schauer et al., 2001, Schmidl et al., 2008), vehicular emissions (Rogge et al. 1993, Rogge et al., 1993b), Fraser et al., 1999, Schauer et al., 2002, El Haddad et al., 2009), and cooking emissions (Hildemann et al., 1991, Nolte et al., 1999, Schauer et al., 1999) have been broadly characterized. In biomass smoke, compounds derived from the pyrolysis of cellulose and lignin are often reported. Among them are levoglucosan, a sugar anhydride compound and by-product of the thermal degradation of cellulose, and methoxyphenols, by-products of the thermal-degradation of lignin. Their relative amount can vary with the type of fuel (hardwood, softwood, or herbaceous types) (Schmidl et al., 2008a, Schauer et al., 2001), the type of fire (open fire, fire places, wood stove) (Fine et al., 2002, Fine et al., 2004), or even the sampling set-up (in an experimental stack, in a dilution tunnel, or ambient) (Nussbaumer et al., 2010). The full characterization of these emissions is of particular interest for source apportionment of ambient PM using molecular markers. Levoglucosan, for instance, is a commonly emitted tracer of biomass burning. Its ubiquity and abundance (Waked et al., 2014, Bonvalot et al., 2016, Maenhaut et al., 2016) have been used to demonstrate the significant contribution of biomass burning to the total organic aerosol source globally (Robinson et al., 2006, Gelencsér et al., 2007, Puxbaum et al., 2007, Stone et al., 2010, Crippa et al., 2013).

The concentration of organic aerosol (OA) particle mass has been documented to increase up to 7 times during photochemical aging (Grieshop et al., 2009, Heringa et al., 2011, Ortega et al., 2013, Bruns et al., 2015, Tiitta et al., 2016, Bertrand et al., 2017), however the chemical composition of this secondary organic aerosol (SOA) produced remains uncertain. Multiple studies investigated the oxidation of specific gas-phase precursors commonly emitted by biomass burning, namely methoxyphenols (Net et al., 2011, Lauraguais et al., 2012, Yee et

al., 2013, Lauraguais et al., 2014), but few have specifically addressed the aging of specific biomass burning tracers in the particulate-phase (Hennigan et al., 2010, Kessler et al., 2010, Lai et al., 2014), and only, Fortenberry et al., (2017) have attempted characterizing the aged chemical fingerprint of biomass burning emissions at the molecular level by means of a Thermal Desorption Aerosol Gas Chromatograph (TAG) connected to a Potential Aerosol Mass (PAM) flow reactor. This is especially important in the context of source apportionment studies which assume chemical profiles are constant with time.

In a previous publication, we investigated the POA emissions and SOA production potential generated by three woodstove appliances (two logwood stoves and one pellet stove) used for residential heating (Bertrand et al., 2017) using a HR-ToF-AMS. Here, we provide a comprehensive study, including the evolution of the molecular level composition of the emissions during a period equivalent to 5 hours of atmospheric aging. The experiments were conducted using the atmospheric chamber of the Paul Scherrer Institute (PSI, Villigen, Switzerland). The data were obtained by means of a TAG-AMS (Aerodyne Research Inc.). We determine the emission factors (EF) and emission profiles of biomass burning tracers. In a first part, we derive the effect of combustion conditions on these EFs and their contribution to the POA mass, and in a second approach we determine the effect of the atmospheric aging on their contribution to the total OA mass.

2. METHODOLOGY

2.1. Set up

The full set-up and protocol was previously fully described in Bertrand et al., (2017). The atmospheric chamber is a 5.5 m³ Teflon smog chamber with a set of 40 × 100 W UV lights to initiate photo-chemistry (Figure 1). Whereas most studies conduct their experiment at ambient temperature, here the chamber was set to 2 °C in order to simulate wintertime conditions. Relative humidity (RH) was kept at 50 %. Primary and aged emissions were characterized using a suite of instrumentation. This included a TAG-AMS (Aerodyne Research Inc.) for the online speciation of the OA particle mass, an Aethalometer (Magee Scientific Aethalometer model AE33) (Drinovec et al., 2015) for the quantification of the equivalent black carbon (BC), a HR-ToF-AMS (Aerodyne Research Inc.) for the bulk-condensed chemical composition of the non-refractory fraction of the aerosol, and a Proton Transfer Reaction –

Time of Flight - Mass Spectrometry (PTR-ToF-MS 8000, Ionicon Analytik) for the monitoring of the Volatile Organic Compounds (VOCs). The PTR-ToF-MS operated under standard conditions, i.e. ion drift pressure at 2.2 mbar and drift field intensity at 125 Td. The HR-ToF-AMS was equipped with a PM_{2.5} aerodynamic lens and operated under standard conditions, i.e. temperature of the vaporizer set at 600 °C, electronic ionization (EI) at 70 eV.

Emissions were generated by three different wood burning appliances. Stove A is a logwood stove fabricated before 2002, stove B is a logwood fabricated in 2010, and stove C is a pellet stove from 2010. For each stove, experiments were replicated 3 or 4 times (Table 1). The logwood stoves were loaded with 2 – 3 kg of beech wood as logs and kindling wood, and with a moisture content between 10 and 12 %. The pellet stove was fueled with commercial pellets, considered of premium quality (European Standards, 2012), composed of a mixture of pine and spruce wood, and with a moisture content of 7.7 % and a density of 600 kg m⁻³. The stoves were connected from the chimney to the chamber via heated (140 °C) Silico-steel lines.

2.2. Experimental Protocol

Following ignition and prior to injection in the chamber, the emissions were diluted by a factor of 10 through an injector dilutor (DI-1000, Dekati Ltd.). After injection and prior to aging, the mass concentration of OA in the chamber ranged between 10 and 177 µg m⁻³ (Table 1) and can thus be considered representative of ambient to plume-like conditions. The concentration of NO_x ranged from 50 to 255 ppb. Primary emissions were left static for approximately 30 minutes for stabilization and full characterization. Then 1 µL of butanol-D9 (butanol-D9, 98%, Cambridge Isotope Laboratories) was injected. Butanol-D9 is a commonly used tracer for hydroxyl radicals in smog chamber studies (Platt et al., 2013, Bruns et al., 2015, Klein et al., 2016). Its fragment at m/z 66.126 ([C₄D₉]⁺) can be easily monitored by means of a PTR-ToF-MS (Barnet et al. 2012). Nitrous acid (HONO) was injected continuously at a flow rate of 1 L min⁻¹. HONO dissociates under UV lights ($\lambda < 400$ nm) to form OH. Here, to integrate the dilution factor owing to the continuous injection of HONO in the chamber, we retrieved the OH exposure based on the differential reactivity of butanol-D9 and naphthalene ([C₁₀H₈]⁺H⁺, m/z 129.070). The photo-oxidation of the emissions lasted approximately for four hours. We calculated an integrated OH exposure at the end of our experiments that ranged between 5 × 10⁶ molecules cm⁻³ h and 8 × 10⁶ molecules cm⁻³ h or 5

to 8 hours of atmospheric aging considering a typical average daytime OH concentration of 1×10^6 OH molecules cm^{-3} .

Stove	Exp#	MCE	Nb of TAG-AMS samples	*[BC] ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	*[POA] ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	**[OA] ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	[NO _x] (ppb)	[THC]/[NO _x] (ppb/ppb)	[Cresol]/[NO _x] (ppb/ppb)
Stove A (Beech as logs)	Exp 1	0.87	6	16.8	122.3	495.4	98.0	31.5	1.1×10^{-1}
	Exp 2	0.84	7	12.4	176.8	785.0	252.0	26.9	1.1×10^{-1}
	Exp 3	0.84	7	5.6	71.3	387.9	90.0	38.5	1.2×10^{-1}
	Exp 4	0.95	8	5.1	10.2	72.1	128.0	7.7	2.7×10^{-2}
Stove B (Beech as logs)	Exp 5	0.83	7	4.8	40.7	143.5	50.0	47.2	1.2×10^{-1}
	Exp 6	0.89	7	13.0	37.7	202.1	119.0	18.1	5.0×10^{-2}
	Exp 7	0.84	6	5.8	44.6	289.1	114.0	24.3	7.2×10^{-2}
	Exp 8	0.93	7	4.4	9.3	53.1	80.0	19.6	4.5×10^{-2}
Stove C (Softwood pellets)	Exp 9	> 0.99	5	107.4	10.0	18.7	161.0	5.2	1.2×10^{-3}
	Exp 10	> 0.99	6	130.1	10.5	19.3	205.0	5.8	4.7×10^{-4}
	Exp 11	> 0.99	5	144.3	10.2	21.7	228.0	5.9	3.5×10^{-4}

*values retrieved just before lights on

**values retrieved at integrated OH exposure = 5×10^6 molecules cm^{-3} hour

Table 1: Summary of the experiments and conditions in the chamber before lights-on.

2.3. Operation of the TAG-AMS

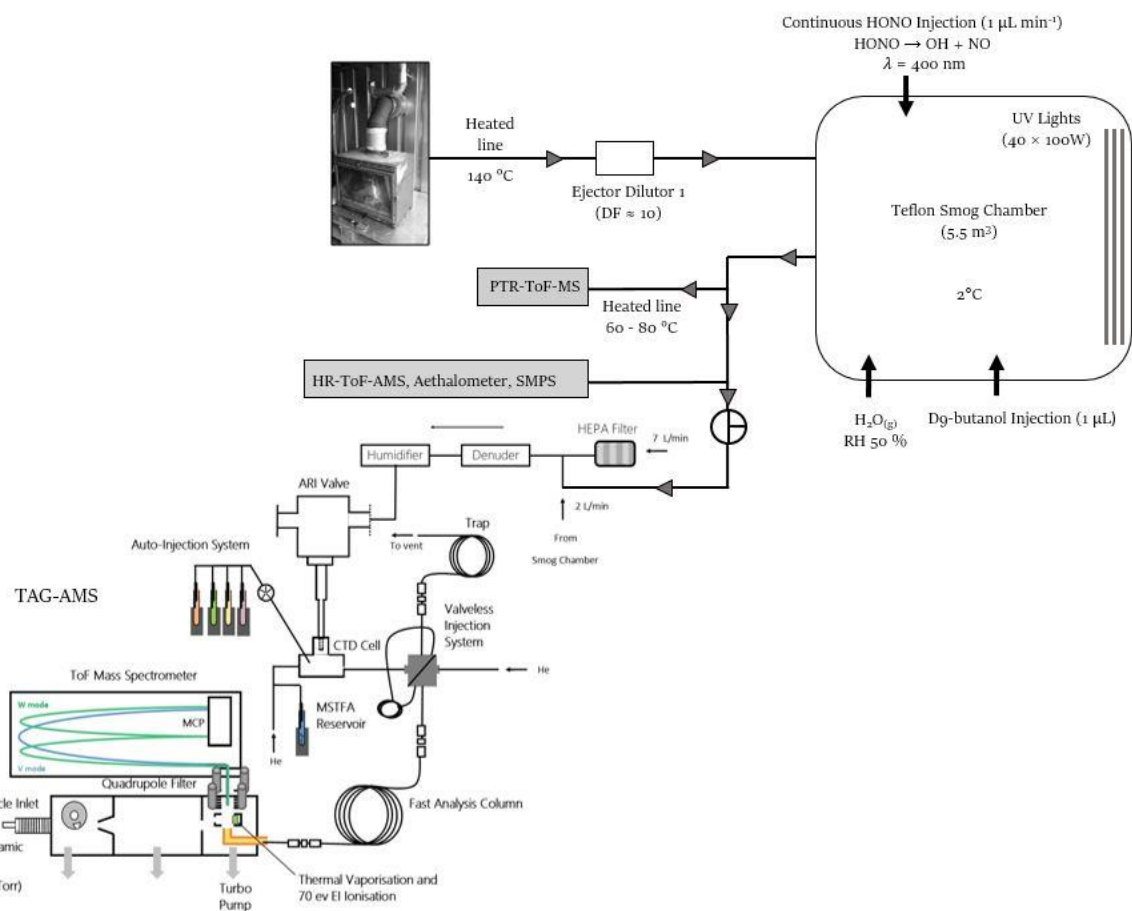


Figure 1: Simplified scheme of the set-up with the TAG-AMS coupled to the chamber.

The TAG-AMS (Figure 1) permits the on-line collection and analysis of the OA particles at the molecular level with a time resolution of less than an hour. The instrument presented here is a modified version of the original TAG system (Williams et al., 2006). The TAG is coupled to a modified HR-ToF-AMS (DeCarlo et al., 2006) equipped with a quadrupole high pass-filter (Tofwerk) and opened at the rear flange to accommodate a transfer line (Williams et al., 2014). The quadrupole allows for the discrimination of all fragments below $m/z < 10$. This avoids the saturation of the detector by helium, used as the carrier gas in the TAG system. The transfer line connects the Gas Chromatography (GC) column of the TAG to the bottom of the ion cage inside the AMS. It consists in a 15" length \times 1/32" OD coated stainless steel capillary which travels through a heated copper rod. The transfer line is maintained at all times at 300 °C. This TAG-AMS was also implemented with an online derivatization system for the analysis of more polar compounds (Isaacman et al., 2014).

Emissions are sampled and passed through a parallel plate charcoal denuder to remove the trace gases. The aerosol is then humidified (65 – 95 % RH) to enhance the collection efficiency onto the Collection Thermal Desorption (CTD) cell. The CTD cell is kept at ambient temperature during sampling and heated progressively (in 4 minutes) to 280 °C. Analytes are thermally desorbed into a helium flow enriched with derivatization agent N-methyl-N-trimethylsilyl trifluoroacetamide (MSTFA, Sigma Aldrich). This derivatization flow is then routed to the cell in parallel of a pure helium flow (purge flow). The derivatization and purge flow were set at 40 sccm and 15 sccm, respectively, balanced to ensure complete derivatization of the more polar compounds. The organic material is transferred onto a focusing trap (15 m \times 0.53 mm ID \times 5 μ m df MXT-1 Restek column). During the transfer, the column is kept at 40 °C. Excess MSTFA is flushed out of the system in a subsequent purging step for approximately 4 minutes. In addition, compounds with a higher volatility than MSTFA are also flushed out. However, this does not affect the analytes of interests studied here. The separation of the analytes is achieved using a 15 m long \times 0.18 mm diameter ValcoBond-5 fastGC capillary column. The initial temperature of the column is 45 °C and is increased by 36 °C min^{-1} to 100 °C, then by 30 °C min^{-1} to 310 °C, and held for 5 minutes. We show chromatograms in Figure S1 of the supplementary informations (SI). Peak fitting and integration are achieved using the TERN (version 1.0) (Isaacman et al. TERN, in review) data analysis toolkit in Igor Pro 6.3 (Wave Metrics).

For optimum results, the TAG-AMS should sample air at 9 L min^{-1} . In order to make full use of the TAG-AMS without rapidly depleting the volume of the chamber, the sampling flow

rate was restricted to 2 L min^{-1} . An additional line which sampled outside air filtered through a High-Efficiency Particulate Air (HEPA) filter was installed to make up for the missing flow rate.

Five to seven samples were collected in each experiment. The first sample was systematically collected before photo-oxidation of the emissions (POA/fresh sample). Sampling lasted between 5 and 25 minutes, depending on the OA concentration measured in the chamber by the HR-ToF-AMS. To compensate for the loss of materials to the walls during aging, the TAG-AMS sampling time was typically increased with each new sampling (Figure 2).

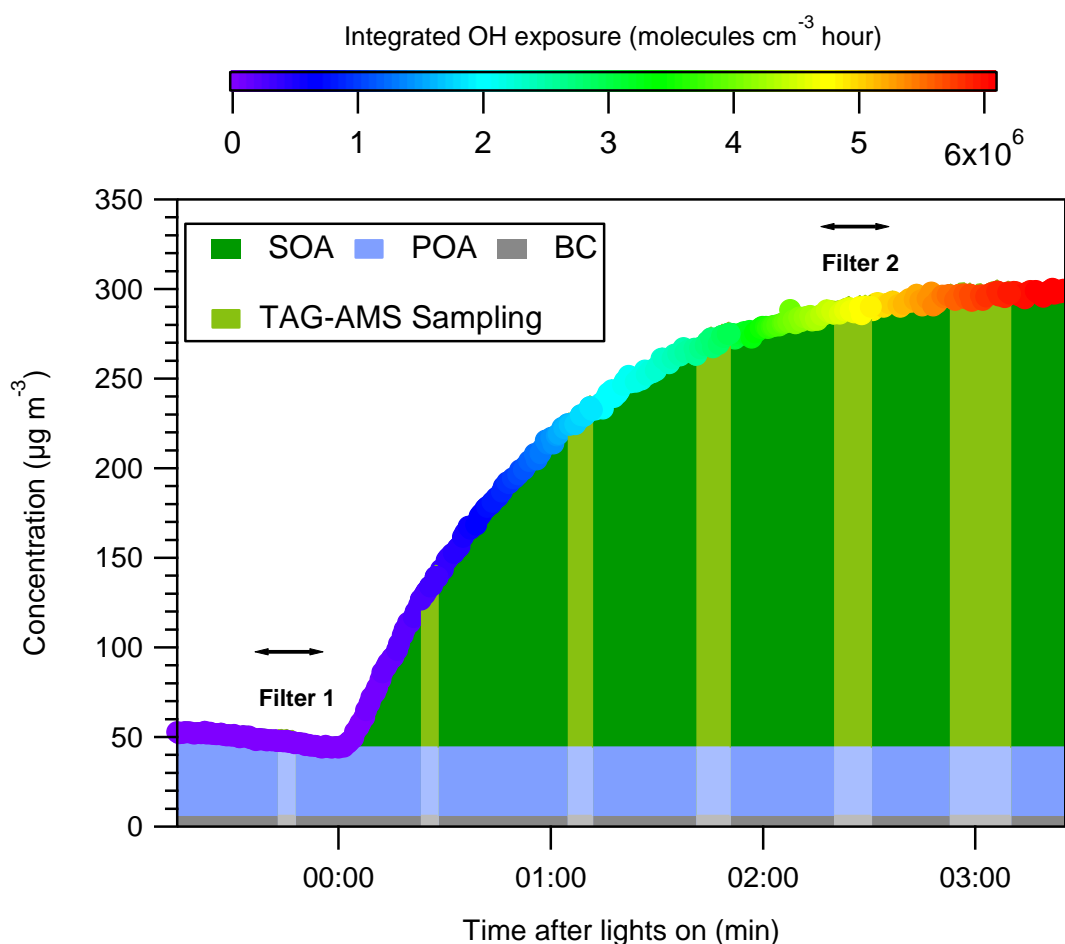


Figure 2: Example of the TAG-AMS and offline (quartz fiber filters) measurements sampling schedule during an aging experiment conducted at the PSI mobile smog chamber with emissions generated from woodstove appliances (Exp. 7). One sampling with the TAG-AMS is carried out before lights on to characterize POA. At $t = 0$ min, HONO is injected and the lights turned on to initiate photo-chemistry. 4 to 6 samplings during the aging period were carried out.

Identification of the compounds for which the authentic standard was available (Table S1) was performed based on their retention time and EI mass spectrum. Identification of the compounds for which the authentic standard was not available was performed by matching their EI mass spectrum to the Wiley and National Institute of Standards and Technology (NIST) mass spectral libraries. The identification of the compounds was also supported by 2D-GC analysis in both EI and Vacuum Ultra Violet (VUV) carried out on one pair of offline samples (quartz fiber filters) collected before and at the end of the aging phase, as illustrated in Figure 2. Details of the 2D-GC analytical procedure are provided in the SI (Figure S2).

Overall, we identified 71 compounds. They include the anhydrosugars levoglucosan, mannosan, and galactosan, the methoxyphenols (substituted guaiacols and substituted syringols, details in 3.2.2), as well as a variety of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) (including methylated-PAHs and oxygenated PAHs), alkanes (C_{18} to C_{27}), fatty acids (saturated and unsaturated), and a variety of tracers found almost exclusively in the secondary emissions (see section 3.2.3).

For quantification, a deuterated internal standard mixture in acetonitrile was added prior to analysis to each sample in the CTD cell via an automatic injection system developed by Isaacman et al. (2011). The standard mixture included adipic acid-D10, phthalic acid-D4, eicosane-D42, and tetracosane-D50 (Sigma Aldrich). A 5-point mass calibration curve of the authentic standards was achieved before and after the campaign. A point was rerun all along the campaign to check the calibration. The response varied by $< 10\%$. Compounds for which the authentic standard was not available were quantified using an appropriate surrogate (Table S1). Detection limits are presented in Table S2.

2.5. Particle Wall Loss Corrections (pWLC) and Emission Factors (EF) calculation

The mass concentrations are corrected for particle wall loss following the method described in Weitkamp et al. (2007) and Hildebrandt et al. (2009). Briefly, the first order decay of an inert tracer, here BC, is used to estimate the fraction of condensed material lost to the wall. The corrected mass concentration for particles wall losses C_{pWLC} of a specie is calculated following equation 1:

$$C_{pWLC}(t) = C(t) + \int_0^t k_{wall/p}(t).C(t).dt \quad (1)$$

where C is the concentration of a specie measured by TAG-AMS or HR-ToF-AMS, t is the time (in min) and $k_{wall/p}$ is the BC wall loss rate constant (in min^{-1}). Unless stated otherwise, it will be assumed all the concentrations and contributions of a marker to OA reported here are corrected for particle wall loss.

This method assumes that the condensable material partitions only to the suspended particles and vapor wall losses are considered negligible. The corrected OA mass concentration and that of the individual marker corresponds to the lowest estimate possible of the total mass formed. Unlike particle wall loss, vapor wall loss cannot be easily constrained by external measurements. To estimate the loss rate, one would need to conduct a thorough investigation of several key parameters (e.g., compound's saturation vapor concentration, particle mass accommodation coefficient, or equivalent organic mass concentration at the wall) not yet properly constrained within the existing literature. Investigation into vapor wall loss is beyond the scope of this paper but is addressed in Bertrand et al (2018b). Concentrations reported here are not corrected for vapor wall loss.

EF were calculated based the method by Andreae and Merlet (2001) (Equation 2). The equation relates the mass emitted of a pollutant P to that of the amount of fuel burnt.

$$EF_p = \frac{\Delta P}{\Delta C_{CO_2} + \Delta C_{CO} + \Delta C_{THC} + \Delta C_{OC} + \Delta C_{BC}} \cdot W_c \quad (2)$$

Here Δ refers to the concentration of the species in the smog chamber after emission and stabilization, and corrected from their background level in the smog chamber before injection. C relates to the carbon mass of CO_2 , CO, THC (including methane), organic carbon (OC), and black carbon (BC). OC was inferred from the OM/OC ratio determined with the high resolution AMS analysis (Canagaratna et al., 2015). The carbon content (W_c) of the beech logs and the pellets was determined in the laboratory by analyzing sawdust of the wood samples with an Elemental Analyzer (Flash HT, Thermo-Fisher). The carbon content (W_c) of both types of wood was $46 \% \pm 1 \%$ ($n = 8$, w/w).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Effect of burning conditions on the POA composition

EFs of the primary emissions are reported in Table S3 of the SI for all of the experiments. Figure 3 shows the relative chemical composition of the identified fraction of the POA mass concentration for each stove (averaged over the replicates). We identify between 26 - 85 % of the POA mass concentration. Previous studies have revealed a relationship between the Modified Combustion Efficiency (MCE) and characteristics of the mass spectral signature of the OA emissions (Jolleys et al., 2014; Bertrand et al., 2017). The MCE values for the logwood stoves (Stove A and B) range between 0.80 - 0.91 (Table 1), indicating that the combustion in these stoves is typically smoldering ($MCE < 0.9$), but also highly variable). However, the pellet stove (Stove C) shows little variability and produces a flaming type of combustion. The MCE values for the experiments conducted with this stove are 0.97. As illustrated in Figure 4 a trend exists between the overall identified fraction and the MCE. We typically identify less of the POA mass concentration in emissions from smoldering type of combustions. In the next section we further investigate the influence of the burning conditions on specific compounds.

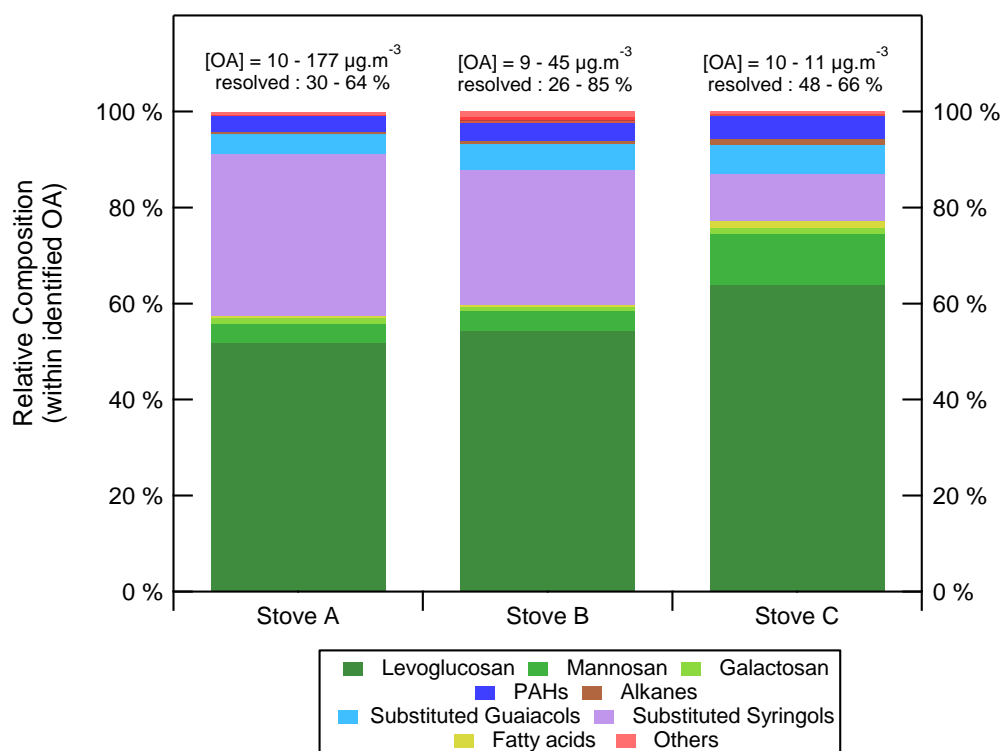


Figure 3: Averaged relative composition of the resolved OA mass fraction by TAG-AMS for the three different appliances used to generate the primary emissions.

3.1.1. Levoglucosan and other anhydrosugars

The EF of levoglucosan range between 26 - 249 mg kg⁻¹ of fuel or 13 - 45 % of the POA mass concentration. Levoglucosan is emitted along with its two isomers, mannosan, and galactosan. The EF of mannosan are 4 - 20 mg kg⁻¹ and represent an average fraction of the POA mass concentration of < 4 % ± 2 % (n = 11). The EF of galactosan are 0.5 - 10 mg kg⁻¹ and contribute < 1 % to the POA mass concentration. The percentage of anhydrosugars in the POA mixture is on average higher in the case of the pellet stove (Stove C) experiments (42 % ± 9 %, n = 3) compared to Stove A (27 % ± 11 %, n = 4) and Stove B (32 % ± 13 %, n = 4). For comparison, previous studies detailing the chemical composition of BBOA have typically reported lower contributions of anhydrosugars to the POA mass concentration (7 %, n = 6) (Fine et al., 2001), (7 %, n = 6) (Fine et al., 2002), (18 %, n = 7) (Fine et al., 2004), (24 %, n = 3) (Schauer et al., 2001). The conditions and methods with which they sample the emissions however are different (on quartz fibers filters, directly in the stack or at ambient temperature), and have often been reported to cause bias in the measurements due to positive and/or negative artefacts (Turpin et al., 1994, 2000).

Figure 4 shows the EFs of levoglucosan and its contribution to the POA as a function of the MCE. The emissions of levoglucosan correlates well with the MCE ($R^2 = 0.61$, n = 11 shown in Figure 6). Overall, emissions increase with lower MCE while the actual contribution of levoglucosan to the POA mass concentration decreases with lower MCE. We consider therefore that while smoldering combustions increase the emission of levoglucosan, this process also results in large emissions of a variety of other compounds along with the anhydrosugars; the chemical composition of the resulting organic aerosol is thus more complex and the identified fraction of the OA is lower. This substantial difference of contribution (from 40 % – 50 % at the highest MCE, down to 15 % at the lowest) is however never considered in source profiles for source apportionment studies.

3.1.2. Methoxyphenols

The methoxyphenols account for a predominant fraction of the POA, representing between 8 % and 27 % of the POA. They include substituted guaiacol compounds such as vanillin, acetovanillone, vanillic acid, 3-guaiacylpropanol, conyferyl aldehyde as well as syringol and substituted syringols such as iso-eugenol, syringaldehyde, acetosyringone, syringyl acetone,

propionyl syringol, syringic acid, methyl syringol, and synapyl aldehyde. The total EF of the methoxyphenols is between 7 and 174 mg kg⁻¹. In the case of the logwood stoves (stove A and B), the methoxyphenols contribute on average 17 ± 6 % of the total POA mass concentration. This fraction decreases down to 9 % ± 0.7 % (n = 3) in the experiments conducted with the pellet stove (stove C). Syringyl acetone and vanillin are the most abundant compounds in their respective category with EF ranging from 0.4 to 80 mg kg⁻¹ and from 2 to 7 mg kg⁻¹, respectively.

As demonstrated in Fine et al (2001, 2002, 2004), emissions from softwood combustion contain a larger proportion of substituted guaiacols over substituted syringols, where emissions from hardwood combustion contain a larger amount of substituted syringols than guaiacols. Our results are consistent with these data. The logwood stoves A and B emissions (hardwood) contain substituted syringol in a relative amount, up to 9 times that of the substituted guaiacols. The emissions by the pellet stove are more balanced: the substituted syringols to substituted guaiacols ratio is less than 2.

As for levoglucosan, we observe a significant increase of the absolute EFs of methoxyphenols with a decrease of the MCE (Figure 4), although not as important as the POA EF increase. For hardwood combustion (Stoves A and B), it results in a very significant increase of the overall contribution of the methoxyphenols to the POA mass concentration with the MCE. In smoldering conditions, the average contribution of methoxyphenols to the POA mass concentration is 15 % ± 4 % while it averages at 22 % in flaming conditions.

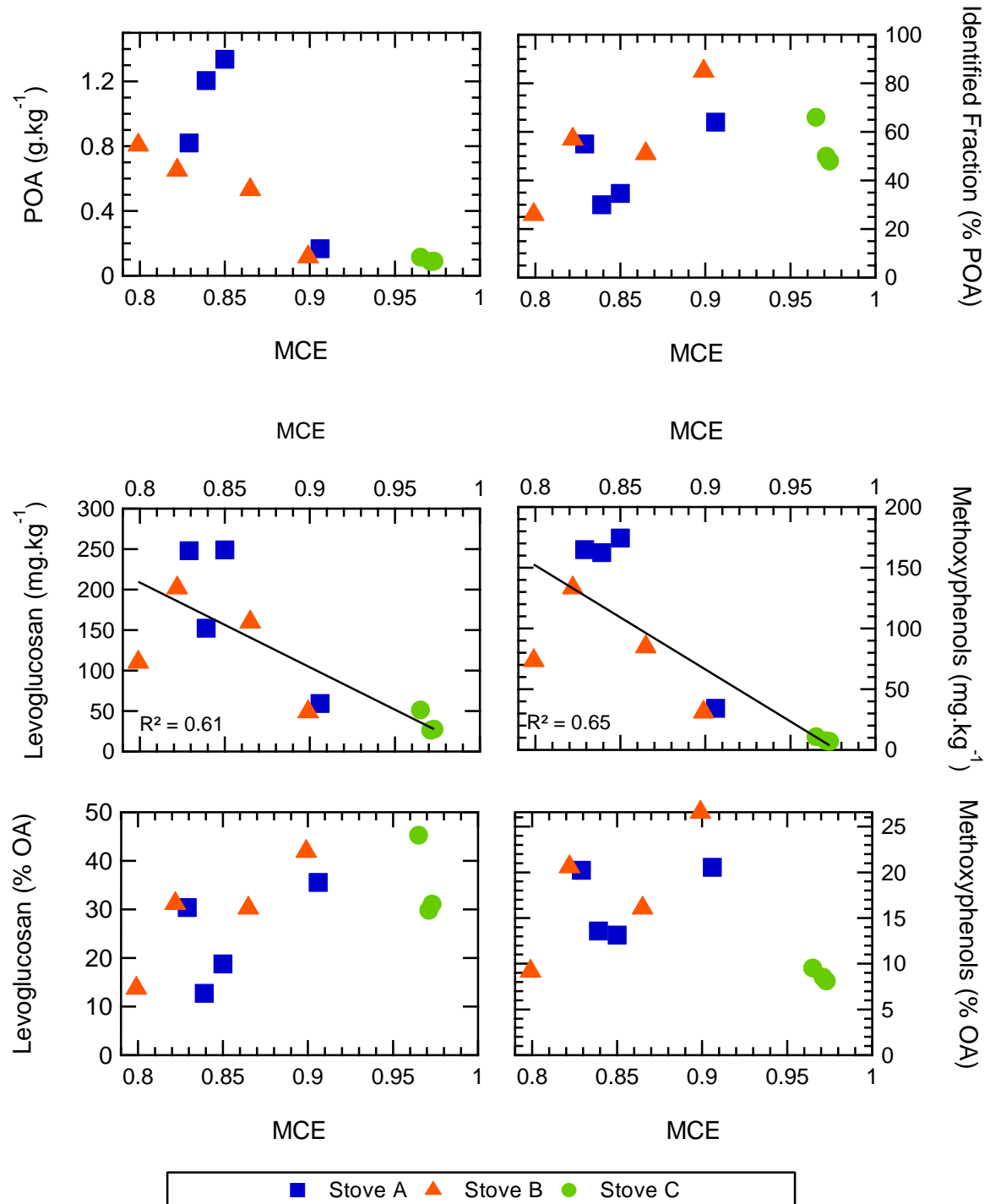


Figure 4: Levoglucosan (LG), mannosan (MA), methoxyphenols, and POA emissions as a function of the Modified Combustion Efficiency (MCE). Details on how the MCE was calculated are given in Bertrand et al. (2017).

3.1.3. Other compounds

On average, the contribution of the other identified compounds (PAHs, alkanes, fatty acids) to the total POA mass concentration is higher in the case of pure flaming combustion experiments (Stove C, MCE = 0.97). The relative contribution of the PAHs to the POA mass concentration reach 1.5 ± 1.1 %, 2.2 ± 1.2 %, and 1.9 ± 0.3 %, respectively for stove A, stove B, and stove C. Phenanthrene and fluoranthrene are the most dominant as they represent over a third of the total PAH contributions. The EF of the individual PAHs vary between $3 \mu\text{g kg}^{-1}$ and 4 mg kg^{-1} , with combined amounts between 2 to 14 mg kg^{-1} . The alkanes represent 0.21 ± 0.01 %, 0.36 ± 0.02 %, and 0.64 ± 0.03 % of the total POA mass concentration, respectively for stove A, B, and C. The total EF vary between 0.5 and 2 mg kg^{-1} . Four series of fatty acids including the saturated acids, palmitic acid and stearic acid, and the unsaturated acids, palmitoleic acid and oleic acid, were identified. They contribute to the total POA mass 0.33 ± 0.08 %, 0.32 ± 0.10 %, and 0.87 ± 0.31 %, respectively for stove A, stove B, and stove C. Their total EFs are similar to the alkanes. Overall, the compounds account for less than 3 % of the total POA mass.

3.2. Effect of atmospheric aging on the chemical fingerprint of OA

As illustrated in Figure 5, the molecular fingerprint of the BBOA undergoes important modifications during aging. Considering that such fast modifications can generate significant biases in our ability to properly apportion the biomass burning source in the ambient atmosphere, quantitative data on the chemical changes of the molecular signature are required. Here, we report EFs of all the quantified molecular markers at an integrated OH exposure of $5 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3} \text{ h}$ in Table S3. The contributions of the most relevant markers to the total OA mass concentration at different stages of the photo-oxidative process are also reported in Table 2. A more exhaustive Table is also available in the SI (Table 4). While TAG-AMS samples are collected and analyzed approximately at the same time (after lights on) between the experiments, the integrated OH exposure however is not homogeneous. Therefore, data are divided into seven bins of different integrated OH exposure intervals (Figure 6) (from 0 to $9 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3} \text{ hour}$). The intervals are set to best reflect the evolution of the compounds.

Figure 6 further illustrates the quantitative modification of the chemical fingerprint all along the aging process, for one experiment (Experiment 2). In this example, while the quantified markers represent 32 % of the POA, only 4.5 % of the total OA is identified by the time the experiment reach an integrated OH exposure = 5×10^6 molecules cm^{-3} h. This result can be generalized since < 10 % of the POA is quantified at the molecular level after the photo-oxidative process. This can be explained by the nature of the emissions themselves present at this stage of the experiment. Due to the oxidative mechanisms taking place, aged OA emissions contain a large amount of high molecular weight, low volatility, and highly oxygenated type of compounds (Ng et al., 2011, Donahue et al., 2011) with multiple isomers. This is reflected in the modification of the O:C ratio (0.45 to 0.65). Many of these more oxidized and highly functionalized compounds cannot be easily identified by the methods used here either because they do not elute from the TAG-AMS, or because their mass spectra are not present in the NIST libraries.

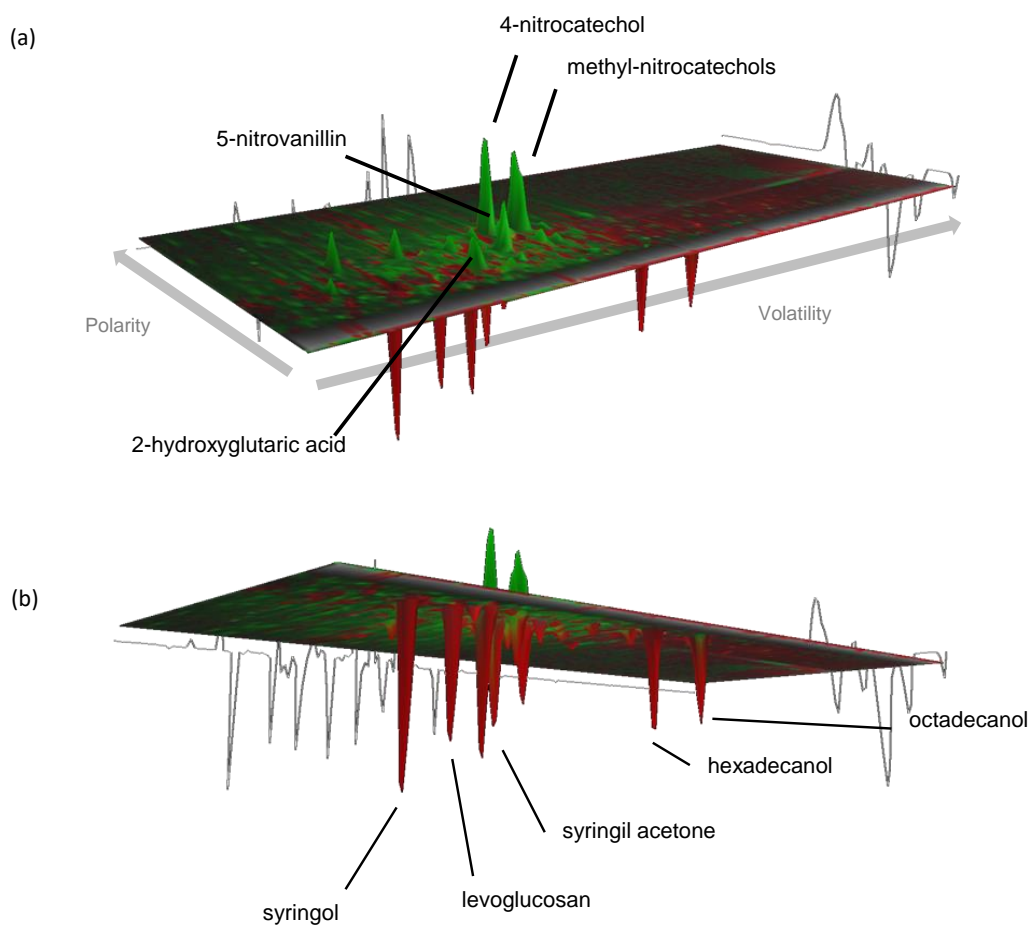


Figure 5. Three-dimensional representation of the differences between aged (integrated OH exposure of 5×10^6 molecules cm^{-3} h) and primary OA 2D-GC chromatograms normalized to

the internal standard responses (See SI for additional details regarding 2D-GC analysis). Highlighted in green are the all net-positive compounds (signal increasing during aging), and in red are all the net-negative compounds (signal decreasing during aging) (Experiment 5).

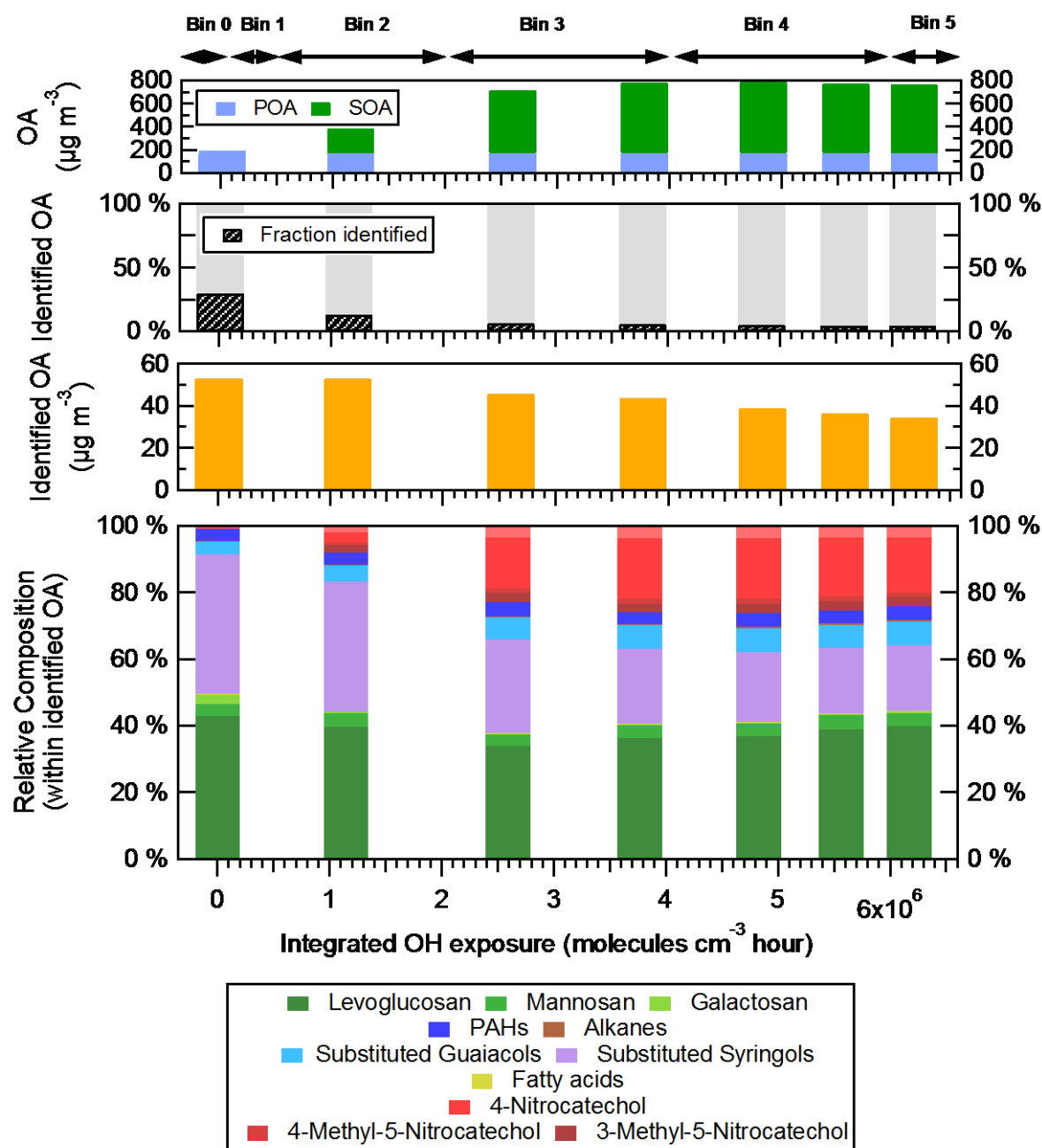


Figure 6: Evolution of the chemical fingerprint of the organic aerosol emitted by biomass burning during atmospheric aging (Experiment 2).

Based on the evolution of their absolute concentration and on their enhancement ratio (ER), (defined as the ratio between pWLC concentration measured in the particulate-phase at

a time t and the concentration in the particulate-phase measured at t_0 or before lights on), the compounds are classified within 3 categories:

- primary compounds (ER < 1)
- non-conventional primary compounds (1 < ER < 4)
- secondary compounds (ER > 10)

Figure 7 shows the ER of each of the compounds in their respective category. Primary compounds are compounds emitted during the combustion and whose concentration in the smog chamber is found to decrease during aging. The non-conventional primary compounds are compounds emitted along other conventional primary compounds during combustion but whose concentration is found to increase during aging. The secondary compounds are compounds principally found after lights on. In certain experiments, these were also detected in minor amounts in the primary emissions. We distinguish them from the non-conventional primary compounds by the relative amount formed during aging (over ten times the concentration measured in the primary emissions).

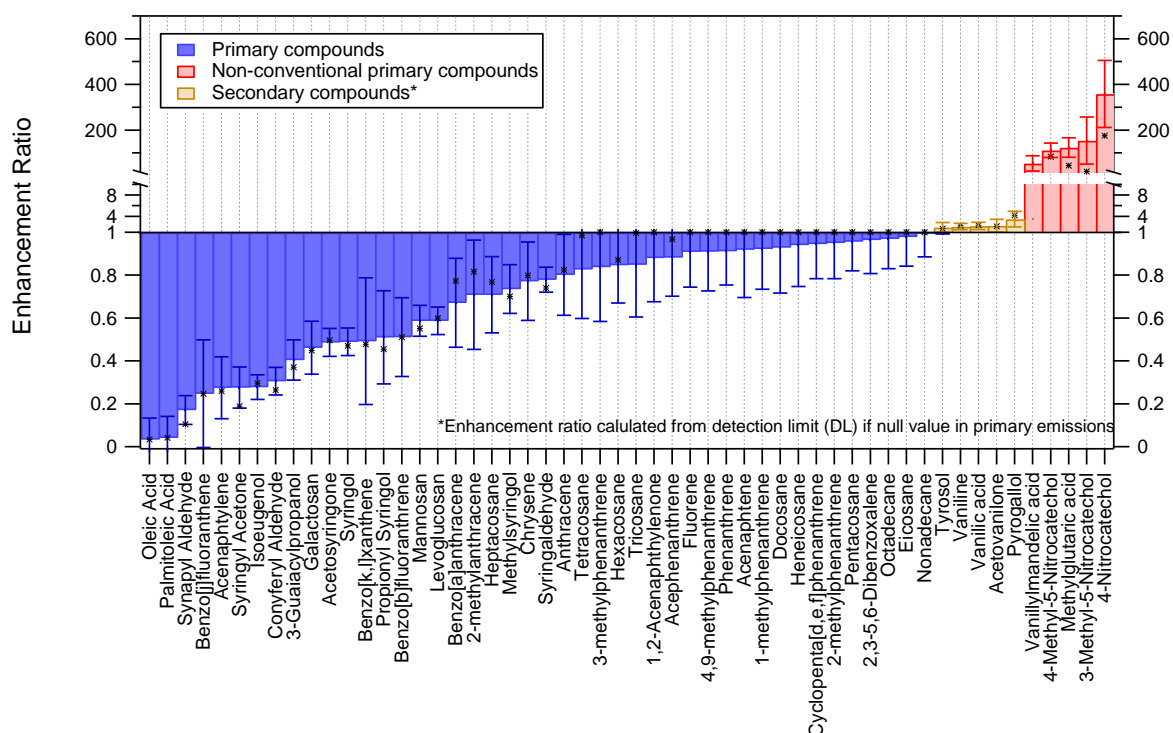


Figure 7: Mean enhancement ratios (ER) of individual compounds in biomass burning emissions. The ER is defined as the pWLC concentration measured in the particulate-phase within a time range corresponding to an integrated OH exposure of 4×10^6 - 6×10^6

molecules cm^{-3} hour (bin 4, Figure 6) and divided by the concentration in the particulate-phase measured at t_0 or before lights on (i.e. $\text{ER} = 0.8$ means a loss of 20 % after pWLC). Note that for the secondary compounds (colored in red) observed after the start of the photo-oxidative process only, the ER is calculated using the detection limit.

3.2.1. Primary compounds

The primary compounds initially represent 48 % of the POA mass concentration but < 8 % after 4 - 6 hours of atmospheric aging (bin 4). Levoglucosan and syringyl acetone are the most abundant compounds of this category. Other compounds include the isomers of levoglucosan, mannosan, and galactosan, as well as the PAHs, alkanes, and the following methoxyphenols: 3-guaiacylpropanol, conyferyl aldehyde, syringol, iso-eugenol, syringaldehyde, acetosyringone, propionyl syringol, methyl syringol, and synapyl aldehyde.

Before lights on, levoglucosan contributes on average to 30 % of the total OA mass concentration. Its contribution decreases to 4.5 % after approximately 4 – 6 hours of atmospheric aging. Within the first hour, its contribution to OA has decreased by a factor of 3 (Figure 8). The mean ER of levoglucosan is 0.6 (0.4 – 0.8). The decrease of mannosan is on a similar scale, contributing < 4 % of the total OA before lights on and then decreasing to 0.5 % after aging, a decrease by a factor of 7 (i.e. 7.7 for levoglucosan). Its mean ER is also 0.6 (0.4 – 0.8).

Before lights on, syringyl acetone contributes 4.7 % of the total OA mass concentration. Its contribution decreases to 0.2 % after aging. Within 1 hour of atmospheric aging, its contribution to OA has decreased by a factor of 5. Its mean ER is 0.3 (0.1 – 0.7). The contribution of other methoxyphenols to the total OA mass concentration decrease by an average factor of 17 after 4 – 6 hours of atmospheric aging (as high as a factor of 43 for synapyl aldehyde and as low as 6 for syringaldehyde).

The PAHs and alkanes show a more moderate decrease. Their contribution to the total OA mass concentration decrease by approximately 2 to 5 times after 4 – 6 hours of atmospheric aging. The high molecular weight PAHs are an exception. The benzofluoranthene and other five-rings PAHs are observed to decrease by a factor > 10 after 4 – 6 hours of atmospheric.

Integrated OH exposure (molecules cm ⁻³ hour) (n = nb samples)	Bin 0	Bin 1	Bin 2	Bin 3	Bin 4	Bin 5	Bin 6
	0 n = 11	> 0 - 5 x 10 ⁵ n = 8	0.5 - 2 x 10 ⁶ n = 12	2 - 4 x 10 ⁶ n = 15	4 - 6 x 10 ⁶ n = 16	6 - 7.5 x 10 ⁶ n = 7	7.5 - 9 x 10 ⁶ n = 2
Total OA (µg.m ⁻³) (min - max)	9 - 177	32 - 409	13 - 715	18 - 790	19 - 774	18 - 504	50 - 517
Total Contribution* (% OA)	52	20	20	14	10	13	9
<i>Primary Compounds (%OA)</i>							
Levogluconan	29.2	9.5	9.6	6.3	4.6	6.0	3.5
Mannosan	3.2	0.8	1.4	0.9	0.5	0.8	0.3
Fluorene	0.15	0.06	0.07	0.05	0.03	0.05	0.08
Phenanthrene	0.41	0.18	0.19	0.16	0.12	0.16	0.1
Anthracene	0.08	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
Fluoranthrene	0.22	0.07	0.14	0.13	0.1	0.2	0.14
Pyrene	0.08	0.02	0.05	0.05	0.04	0.07	0.05
1,2-Acenaphthylene	0.31	0.14	0.15	0.10	0.08	0.11	0.08
9H-Fluoren-9-one	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
Cyclopenta[d,e,f]phenanthrene	0.03	< 0.01	0.01	0.01	< 0.01	0.01	0.01
3-Guaiaacylpropanol	0.28	0.10	0.05	0.03	0.03	0.02	0.03
Coniferyl Aldehyde	0.29	0.07	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02
Syringaldehyde	2.7	1.7	1.1	0.7	0.5	0.6	0.6
Syringol	1.43	1.08	0.59	0.25	0.16	0.19	0.13
Methylsyringol	0.09	0.06	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
Acetosyringone	0.41	0.20	0.11	0.06	0.05	0.05	0.05
Isoeugenol	1.22	0.67	0.27	0.09	0.08	0.09	0.09
Syringyl Acetone	4.6	1.5	0.4	0.2	0.2	0.2	0.3
Propionyl Syringol	0.7	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
Synapyl Aldehyde	0.9	0.2	0.09	0.05	0.03	0.04	0.04
Palmitic Acid	0.28	0.09	0.15	0.09	0.06	0.11	0.04
Stearic Acid	0.11	0.05	0.06	0.04	0.03	0.05	0.02
<i>Non-Conventional Primary Compounds (%OA)</i>							
Vanillin	1.7	0.8	1.1	0.9	0.6	1.0	0.7
Acetovanillone	0.29	0.13	0.17	0.14	0.14	0.14	0.1
Vanillic Acid	0.24	0.12	0.16	0.14	0.1	0.14	0.09
Syringic Acid	0.17	0.09	0.11	0.08	0.06	0.08	0.05
Pyrogallol	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01
Tyrosol	0.36	0.16	0.17	0.12	0.09	0.12	0.15
<i>Secondary Compounds (%OA)</i>							
4 Nitrocatechol	0.2	0.8	1.7	2.4	1.8	1.9	1.1
4-Methyl-5-Nitrocatechol	0.05	0.15	0.2	0.18	0.14	0.15	0.11
3-Methyl-5-Nitrocatechol	0.15	0.48	0.45	0.32	0.25	0.24	0.19
Vanillylmandelic acid	0.02	0.08	0.06	0.04	0.03	0.03	0.02
Methylglutaric acid	< 0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

*Sum from the contribution of all compounds averaged within the bins

Table 2: pWLC contribution of the compounds to the total OA mass concentration at different times of the photo-oxidative process. This table only contains a short list of compounds and average values. A full list, with minimum and maximum values is also available in the SI.

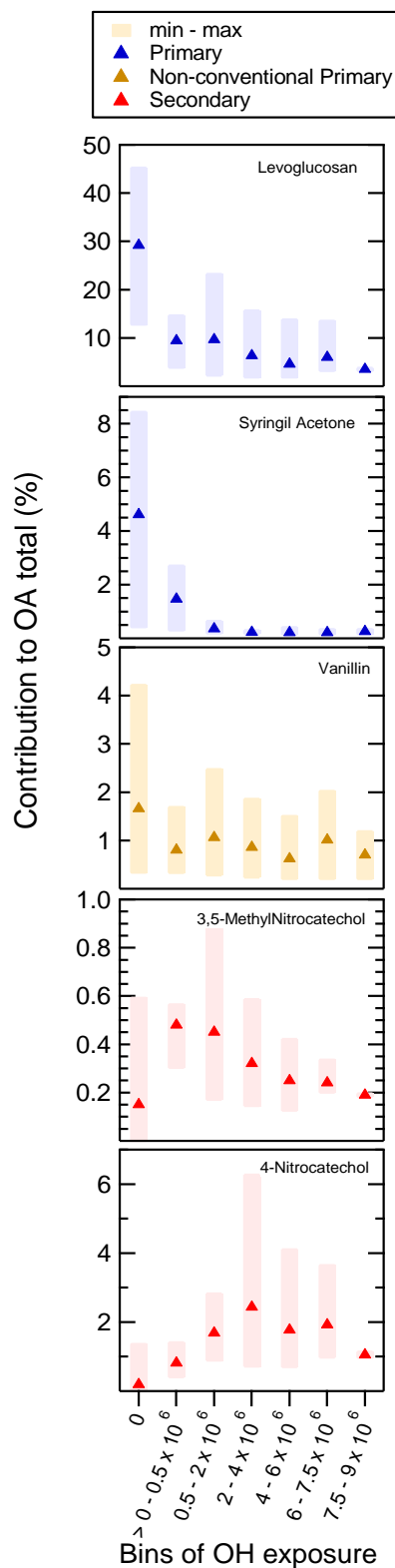


Figure 8: Evolution of the contribution of several markers to the $OA_{(t)}$ mass concentration at different time points in the photo-oxidative process. The marker is the mean value over all experiments within a specific range of integrated OH exposure. The box includes the minimum and maximum within that same range.

The rate at which these compounds decrease is of particular interest. Many serve as molecular markers in source apportionment studies and are as such assumed to not oxidize or volatilize. If observed, the lack of stability of these markers could introduce a bias in the results and possibly lead to an underestimation of the contribution of biomass burning in favor of other sources including the secondary fraction. Previous studies have examined the effective rate constant for the reaction of these compounds with OH (Lambe et al., 2009b, Hennigan et al., 2010, Kessler et al., 2010, Hennigan et al., 2011, Lai et al., 2014) at ambient temperature, and the rate at which levoglucosan decreases here is consistent with their results (at 2°C). However these results are without considering the semi-volatile nature of many of these compounds and subsequent deposition to the walls as demonstrated by May et al. (2012) and Zhang et al. (2015) and which without correction can contribute to largely undermine the concentration of the compounds measured in the chamber. Therefore, the k_{OH} rate constant one derived from these results must be regarded with caution. This is addressed in further detail in Bertrand et al (2018b).

3.2.2. Non-conventional primary compounds

This category includes mainly methoxyphenols such as vanillic acid, vanillin, acetovanillone, and syringic acid, and some less known compounds: tyrosol and pyrogallol. Their contribution in the primary emissions is not significant (on average less than 3 % total of the POA mass concentration). Unlike the other primary compounds emitted during combustion, their pWLC concentration is found to increase during aging. Fortenberry et al., (2017) observed a similar trend in the case of vanillin. As most of these compounds are detected both in the gas and particulate-phase of the emissions (Bruns et al., 2017, Schauer et al., 2001), with the smaller fraction detected in the particulate-phase of the emissions, it is possible their increase is a result of the partitioning effect. A significant increase in the OA mass after lights on as observed in these experiments could further drive materials into the particulate-phase of the emissions. However it is likely this effect would be undermined by the vapor wall loss also occurring, which has been demonstrated to be significant by other authors (Zhang et al., 2015; La et al., 2016; Trump et al., 2016; Ye et al., 2016). Therefore, the other most sensible hypothesis is the possibility of these compounds forming during the oxidative process. Several experiments have been conducted on the heterogeneous and gas-phase reactivity of methoxyphenols with atmospheric oxidant (OH, NO₃) (Net et al., 2011,

Lauraguais et al., 2012, Yee et al., 2013). Typically, they react to first form intermediate products with a structure akin to the initial methoxyphenol. For example, Liu et al. (2012) reported vanillin and vanillic acid as by-products of the reaction of the methoxyphenol coniferyl aldehyde in the presence of the nitrate radical. A mechanism of the formation of vanillin from larger lignin decomposition product was also described by Wong et al., (2010).

The mean ER of vanillic acid is 2.2 (1.4 – 3.8) (Figure 8). The compound, at its peak concentration, represents 0.1 % to 0.3 % of the OA emissions during aging. This is within the same range of proportions observed before lights on. Similar ER are obtained for vanillin and acetovanillone (respectively 2.1 and 2.2). The syringic acid and tyrosol shows a slightly more moderate mean ER of 1.9 and the mean ER of the pyrogallol is 3.5 (2 and 5).

3.2.3. Secondary compounds

The identified secondary compounds include nitro-aromatic compounds such as 4-nitrocatechol (4-NC) and its methylated derivatives, 4-methyl-5-nitrocatechol (4M5NC) and 3-methylated-5-nitrocatechol (3M5NC), as well as the methylglutaric acid, and vanillylmandelic acid. After 4 -6 hours of atmospheric aging, these compounds contribute 2.5 % of total OA.

Nitrocatechols are the most abundant secondary compounds detected. Iinuma et al. (2010) and Kelly et al., (2010) demonstrated their formation through the oxidation of cresol in the presence of NO_x . The formation potential of the 4-NC varies between 7 and 65 mg kg^{-1} , that of the 4M5NC, between 0.3 and 6 mg kg^{-1} , and that of the 3M5NC between 0.4 and 10 mg kg^{-1} . In the experiments where the 4-NC is detected in the primary emission (< 0.2 % of total OA), the ER averages at 80 (15 - 260). For experiment 8 only, we observe a significant amount of 4-NC in the primary emissions (> 1% of the POA mass concentration). The ER of the compound here is 6. In regard to the alkylated nitrocatechols, five of the eleven experiments present trace level of the 4M5NC in the primary emissions. The ER of these averaged at 17 (3 to 50). The average ER for the 3M5NC is 14 (3 to 45). The concentration of the compounds increases within the first 1 – 2 hours of atmospheric aging, and contribute as high as 5 - 6 % of the total OA mass concentration in the case of the 4-NC (Figure 8), and up to 0.4 % and 0.8 % in the case of the 3M5NC and 4M5NC. The concentration of the 3M5NC soon decrease after the initial peaking (by a factor of 2 to 3 near the end of the experiment),

whereas the concentrations of the 4-NC and 4M5NC remain stable. One can hypothesize that formation and loss processes compete in the case of these two compounds.

Nitro-aromatic compounds have been observed on sites impacted by biomass burning before (Iinuma et al., 2010, Claeys et al., 2012, Kitanovski et al., 2012, Mohr et al., 2013, Kahnt et al., 2013, Kitanovski et al., 2014, Frka et al., 2016, Gaston et al., 2016) at concentration levels typically two orders of magnitude lower than that of levoglucosan (4-NC/LG \approx 0.01 – 0.1, MNC/LG \approx 0.01 - 0.08). Here, 4-NC/LG and MNC/LG ratios vary respectively from 0.06 to 0.15 and 0.25 to 0.5. We assume the higher levels of 4-nitrocatechol emissions found in the chamber are the results of high concentration of NO_x (Table 1) (on a range of 50 to 252 ppb when NO_x concentration in area heavily impacted by biomass burning only rarely overreach 40 – 50 ppb (Brulfert et al., 2005; Sandradewi et al., 2008)). Experiments conducted at higher NO_x conditions (i.e. experiments 9 – 11 with stove C) (see Table 1, THC/NO_x \approx 5, Cresol/ NO_x < 0.005) show the highest contribution of 4-NC to OA mass concentration (3 – 6 %).

The mass spectra (EI, 70eV) of the 4-nitrocatechol and the alkylated nitrocatechols are dominated by the respective ion C₆H₅NO₄⁺ (m/z 155) and C₆H₂NO₄⁺ (m/z 152) which are detected with the HR-ToF-AMS. Figure 10 shows the intensity of the fragments from HR-ToF-AMS measurements (expressed in $\mu\text{g m}^{-3}$ equivalent nitrate) against the concentration of the nitrocatechol compounds measured by TAG-AMS. The best correlation is observed for 4-nitrocatechol ($R^2 = 0.78$). For alkylated nitrocatechols the correlation with their specific ion (m/z 155) is slightly weaker ($R^2 = 64$) most probably due to the contribution of different isomers. While a proper calibration is needed, such relationships indicate that these two ions (C₆H₅NO₄⁺ and C₆H₂NO₄⁺) can potentially be considered as suitable tracer of nitrocatechol compounds in AMS measurements and could offer interesting perspectives for the quantification of secondary BBOA in the ambient. However, and because of possible interferences from other aerosol sources, this assumption must be confirmed with more complex organic matrix.

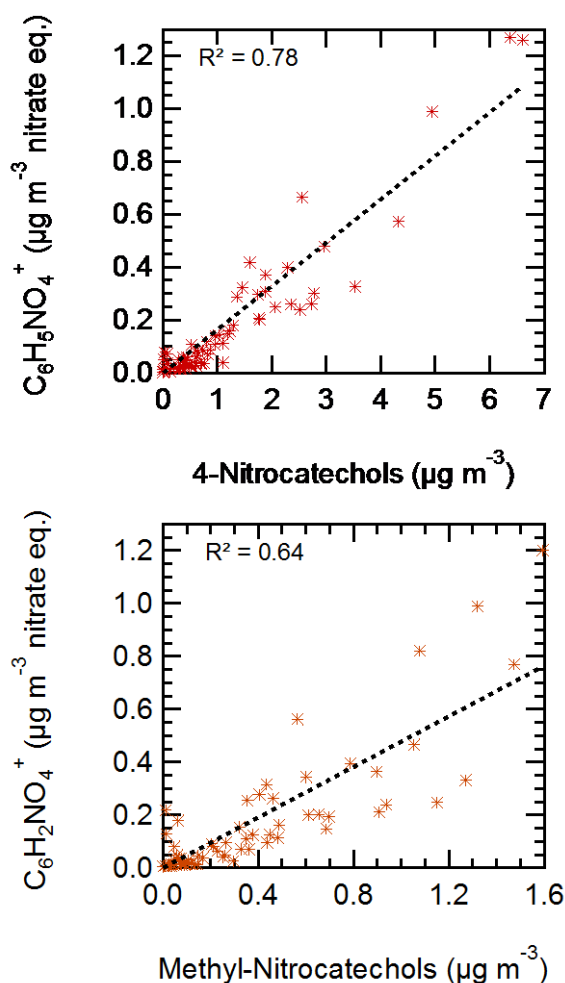


Figure 10: HR-ToF-AMS measurements against TAG-AMS measurements. $C_6H_5NO_4^+$ (m/z 155.022) vs. 4-nitrocatechol during the aging of biomass burning emission (top), and $C_6H_2NO_4^+$ (m/z 151.098) vs. alkylated nitrocatechols (3-methyl-5-nitrocatechol and 4-methyl-5-nitrocatechol) (bottom).

Finally, this third category also includes compounds less often reported. They however represent only a small fraction of the total OA mass concentration. At its peak, the methylglutaric acid contributes less than 0.05 %. The formation potentials vary between 0.01 and 2 $mg kg^{-1}$. For the majority of the experiments, this compound is detected only during aging. Only two experiments show traces of the compound before lights on. Their ER are 9 and 15, respectively. The vanillylmandelic acid contributes as high as 0.2 % of the total OA. The EF for aged emissions vary between 0.04 and 1 $mg kg^{-1}$. The compound is detected in the primary emission of all experiments but its enhancement ratio is > 10 .

4. CONCLUSIONS

We determined by means of a TAG-AMS the impact of burning conditions and atmospheric aging on the chemical fingerprint of the OA emitted by biomass burning. We provide a detailed quantitative analysis of the evolution of the contribution of 71 markers to the OA mass from fresh to aged emission. We draw the following conclusions:

- The relative contribution of compounds to fresh emissions can vary significantly between the different types of stoves used to generate the emission. Differences are mainly due to the quality of combustion (i.e. MCE). Smoldering combustion increases the EF of the reported compounds, but overall decreases their contribution to the total OA mass concentration. This indicates that smoldering combustion induces the emission of OA with a more complex composition.
- The resolved fraction of fresh woodstove emissions by TAG-AMS is on average 52 %, but dramatically decreases with photochemical aging to < 10% after integrated OH exposure of 5×10^6 molecules cm^{-3} hour. The majority of secondary compounds thus remain unidentified.
- The contribution of a variety of tracers to the total OA mass concentration evolves significantly during aging. We establish ratios for all reported compounds as a function of the photo-oxidative processing time. The contribution for levoglucosan for instance whose concentration is found to decrease by approximately 40 % during aging contribute < 10 % to the total OA mass concentration at the end of the experiment against an average contribution of 30 % to the fresh emissions.
- Nitro-aromatic compounds such as 4-nitrocatechol, 4-methyl-5-nitrocatechol (4,5-MNC) and 3-methylated-5-nitrocatechol are formed during aging. They can contribute significantly to the total OA mass concentration (2 – 4 %), and thus could serve as aged biomass burning tracers in future source apportionment studies.

These data will serve to improve our ability to properly apportion the biomass burning source in the ambient atmosphere.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) and the Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA) region. CNJ acknowledges support from NSF AGS Award 1524211. PSI thanks for the financial contribution by the SNF project WOOSHI.

REFERENCES

- Andreae, M.O., Merlet, P., 2001. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Glob. Biogeochem. Cycles* 15, 955–966. <https://doi.org/10.1029/2000GB001382>
- Barmet, P., Dommen, J., DeCarlo, P.F., Tritscher, T., Praplan, A.P., Platt, S.M., Prévôt, A.S.H., Donahue, N.M., Baltensperger, U., 2012. OH clock determination by proton transfer reaction mass spectrometry at an environmental chamber. *Atmospheric Meas. Tech.* 5, 647–656. <https://doi.org/10.5194/amt-5-647-2012>
- Bertrand, A., Stefenelli, G., Bruns, E.A., Pieber, S.M., Temime-Roussel, B., Slowik, J.G., Prévôt, A.S.H., Wortham, H., El Haddad, I., Marchand, N., 2017. Primary emissions and secondary aerosol production potential from woodstoves for residential heating: Influence of the stove technology and combustion efficiency. *Atmos. Environ.* 169, 65–79. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.09.005>
- Bonvalot, L., Tuna, T., Fagault, Y., Jaffrezo, J.-L., Jacob, V., Chevrier, F., Bard, E., 2016. Estimating contributions from biomass burning, fossil fuel combustion, and biogenic carbon to carbonaceous aerosols in the Valley of ChamoniX: a dual approach based on radiocarbon and levoglucosan. *Atmospheric Chem. Phys.* 16, 13753–13772. <https://doi.org/10.5194/acp-16-13753-2016>
- Brulfert, G., Chemel, C., Chaxel, E., Chollet, J.P., 2005. Modelling photochemistry in alpine valleys. *Atmospheric Chem. Phys.* 5, 2341–2355.
- Bruns, E.A., Krapf, M., Orasche, J., Huang, Y., Zimmermann, R., Drinovec, L., Močnik, G., El-Haddad, I., Slowik, J.G., Dommen, J., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2015. Characterization of primary and secondary wood combustion products generated under different burner loads. *Atmospheric Chem. Phys.* 15, 2825–2841. <https://doi.org/10.5194/acp-15-2825-2015>
- Bruns, E.A., Slowik, J.G., El Haddad, I., Kilic, D., Klein, F., Dommen, J., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2017. Characterization of gas-phase organics using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry: fresh and aged residential wood combustion emissions. *Atmospheric Chem. Phys.* 17, 705–720. <https://doi.org/10.5194/acp-17-705-2017>
- Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., Kroll, J.H., Chen, Q., Kessler, S.H., Massoli, P., Hildebrandt Ruiz, L., Fortner, E., Williams, L.R., Wilson, K.R., Surratt, J.D., Donahue, N.M., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., 2015. Elemental ratio measurements of organic compounds using aerosol mass spectrometry: characterization, improved calibration, and implications. *Atmospheric Chem. Phys.* 15, 253–272. <https://doi.org/10.5194/acp-15-253-2015>
- Claeys, M., Vermeylen, R., Yasmeen, F., Gómez-González, Y., Chi, X., Maenhaut, W., Mészáros, T., Salma, I., 2012. Chemical characterisation of humic-like substances from urban, rural and tropical biomass burning environments using liquid chromatography with UV/vis photodiode array detection and electrospray ionisation mass spectrometry. *Environ. Chem.* 9, 273. <https://doi.org/10.1071/EN11163>
- Crippa, M., DeCarlo, P.F., Slowik, J.G., Mohr, C., Heringa, M.F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C.F., Elsasser, M., Nicolas, J.B., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J.-L., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., 2013. Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris. *Atmospheric Chem. Phys.* 13, 961–981. <https://doi.org/10.5194/acp-13-961-2013>
- DeCarlo, P.F., Kimmel, J.R., Trimborn, A., Northway, M.J., Jayne, J.T., Aiken, A.C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K.S., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., 2006. Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer. *Anal. Chem.* 78, 8281–8289. <https://doi.org/10.1021/ac061249n>
- Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A.S.H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., Hansen, A.D.A., 2015. The “dual-spot” Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation. *Atmos Meas Tech* 8, 1965–1979. <https://doi.org/10.5194/amt-8-1965-2015>
- El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo, J.L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J.L., Gille, G., 2009. Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France. *Atmos. Environ.* 43, 6190–6198. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.09.001>

- European Standards, 2012. European Standards EN 15234-2 Solid biofuels - Fuel quality assurance - Part 2: Wood pellets for non-industrial use [WWW Document]. URL <https://www.en-standard.eu/csn-en-15234-2-solid-biofuels-fuel-quality-assurance-part-2-wood-pellets-for-non-industrial-use/> (accessed 7.20.17).
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R., 2004. Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species. *Environ. Eng. Sci.* 21, 705–721.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1442–1451. <https://doi.org/10.1021/es0108988>
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2665–2675. <https://doi.org/10.1021/es001466k>
- Fortenberry, C.F., Walker, M.J., Zhang, Y., Mitroo, D., Brune, W.H., Williams, B.J., 2017. Bulk and Molecular-Level Characterization of Laboratory-Aged Biomass Burning Organic Aerosol from Oak Leaf and Heartwood Fuels. *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.* 1–40. <https://doi.org/10.5194/acp-2017-576>
- Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999. Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere. *Atmos. Environ.* 33, 2715–2724. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00311-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00311-2)
- Frka, S., Šala, M., Kroflič, A., Huš, M., Čusak, A., Grgić, I., 2016. Quantum Chemical Calculations Resolved Identification of Methylnitrocatechols in Atmospheric Aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 50, 5526–5535. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00823>
- Gaston, C.J., Lopez-Hilfiker, F.D., Whybrew, L.E., Hadley, O., McNair, F., Gao, H., Jaffe, D.A., Thornton, J.A., 2016. Online molecular characterization of fine particulate matter in Port Angeles, WA: Evidence for a major impact from residential wood smoke. *Atmos. Environ.* 138, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.013>
- Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., Legrand, M., 2007. Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 112.
- Goldstein, A.H., Galbally, I.E., 2007. Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1514–1521.
- Grieshop, A.P., Logue, J.M., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2009. Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution. *Atmospheric Chem. Phys.* 9, 1263–1277.
- Hennigan, C.J., Miracolo, M.A., Engelhart, G.J., May, A.A., Presto, A.A., Lee, T., Sullivan, A.P., McMeeking, G.R., Coe, H., Wold, C.E., Hao, W.-M., Gilman, J.B., Kuster, W.C., de Gouw, J., Schichtel, B.A., J. L. Collett, Kreidenweis, S.M., Robinson, A.L., 2011. Chemical and physical transformations of organic aerosol from the photo-oxidation of open biomass burning emissions in an environmental chamber. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 7669–7686. <https://doi.org/10.5194/acp-11-7669-2011>
- Hennigan, C.J., Sullivan, A.P., Collett, J.L., Robinson, A.L., 2010. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophys. Res. Lett.* 37, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2010GL043088>
- Hering, M.F., DeCarlo, P.F., Chirico, R., Tritscher, T., Dommen, J., Weingartner, E., Richter, R., Wehrle, G., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., 2011. Investigations of primary and secondary particulate matter of different wood combustion appliances with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 5945–5957. <https://doi.org/10.5194/acp-11-5945-2011>
- Hildebrandt, L., Donahue, N.M., Pandis, S.N., 2009. High formation of secondary organic aerosol from the photo-oxidation of toluene. *Atmospheric Chem. Phys.* 9, 2973–2986.
- Hildemann, L.M., Markowski, G.R., Jones, M.C., Cass, G.R., 1991. Submicrometer Aerosol Mass Distributions of Emissions from Boilers, Fireplaces, Automobiles, Diesel Trucks, and Meat-Cooking Operations. *Aerosol Sci. Technol.* 14, 138–152. <https://doi.org/10.1080/02786829108959478>
- Iinuma, Y., Böge, O., Gräfe, R., Herrmann, H., 2010. Methyl-Nitrocatechols: Atmospheric Tracer Compounds for Biomass Burning Secondary Organic Aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8453–8459. <https://doi.org/10.1021/es102938a>
- Isaacman, G., Kreisberg, N.M., Worton, D.R., Hering, S.V., Goldstein, A.H., 2011. A versatile and reproducible automatic injection system for liquid standard introduction: application to in-situ calibration. *Atmospheric Meas. Tech.* 4, 1937–1942. <https://doi.org/10.5194/amt-4-1937-2011>
- Isaacman, G., Kreisberg, N.M., Yee, L.D., Worton, D.R., Chan, A.W.H., Moss, J.A., Hering, S.V., Goldstein, A.H., 2014. On-line derivatization for hourly measurements of gas- and particle-phase Semi-Volatile oxygenated organic compounds by Thermal desorption Aerosol Gas chromatography (SV-TAG). *Atmospheric Meas. Tech. Discuss.* 7, 7495–7529. <https://doi.org/10.5194/amt-d-7-7495-2014>
- Jolleys, M.D., Coe, H., McFiggans, G., McMeeking, G.R., Lee, T., Kreidenweis, S.M., Collett, J.L., Sullivan, A.P., 2014. Organic aerosol emission ratios from the laboratory combustion of biomass fuels: BBOA emission ratios in chamber studies. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 119, 12,850–12,871. <https://doi.org/10.1002/2014JD021589>
- Kahnt, A., Behrouzi, S., Vermeylen, R., Safi Shalamzari, M., Vercauteren, J., Roekens, E., Claeys, M., Maenhaut, W., 2013. One-year study of nitro-organic compounds and their relation to wood burning in PM₁₀ aerosol from a rural site in Belgium. *Atmos. Environ.* 81, 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.09.041>
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Dingenen, R.V., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., others, 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chem. Phys.* 5, 1053–1123.

- Kelly, J.L., Michelangeli, D.V., Makar, P.A., Hastie, D.R., Mozurkewich, M., Auld, J., 2010. Aerosol speciation and mass prediction from toluene oxidation under high NOx conditions. *Atmos. Environ.* 44, 361–369. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.035>
- Kessler, S.H., Smith, J.D., Che, D.L., Worsnop, D.R., Wilson, K.R., Kroll, J.H., 2010. Chemical Sinks of Organic Aerosol: Kinetics and Products of the Heterogeneous Oxidation of Erythritol and Levoglucosan. *Environ. Sci. Technol.* 44, 7005–7010. <https://doi.org/10.1021/es101465m>
- Kitanovski, Z., Čusak, A., Grgić, I., Claeys, M., 2014. Chemical characterization of the main products formed through aqueous-phase photolysis of guaiacol. *Atmospheric Meas. Tech.* 7, 2457–2470. <https://doi.org/10.5194/amt-7-2457-2014>
- Kitanovski, Z., Grgić, I., Vermeylen, R., Claeys, M., Maenhaut, W., 2012. Liquid chromatography tandem mass spectrometry method for characterization of monoaromatic nitro-compounds in atmospheric particulate matter. *J. Chromatogr. A* 1268, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.10.021>
- Klein, F., Farren, N.J., Bozzetti, C., Daellenbach, K.R., Kilic, D., Kumar, N.K., Pieber, S.M., Slowik, J.G., Tuthill, R.N., Hamilton, J.F., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., El Haddad, I., 2016. Indoor terpene emissions from cooking with herbs and pepper and their secondary organic aerosol production potential. *Sci. Rep.* 6, 36623. <https://doi.org/10.1038/srep36623>
- La, Y.S., Camredon, M., Ziemann, P.J., Valorso, R., Matsunaga, A., Lannuque, V., Lee-Taylor, J., Hodzic, A., Madronich, S., Aumont, B., 2016. Impact of chamber wall loss of gaseous organic compounds on secondary organic aerosol formation: explicit modeling of SOA formation from alkane and alkene oxidation. *Atmospheric Chem. Phys.* 16, 1417–1431. <https://doi.org/10.5194/acp-16-1417-2016>
- Lai, C., Liu, Y., Ma, J., Ma, Q., He, H., 2014. Degradation kinetics of levoglucosan initiated by hydroxyl radical under different environmental conditions. *Atmos. Environ.* 91, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.054>
- Lambe, A.T., Miracolo, M.A., Hennigan, C.J., Robinson, A.L., Donahue, N.M., 2009. Effective Rate Constants and Uptake Coefficients for the Reactions of Organic Molecular Markers (*n*-Alkanes, Hopanes, and Steranes) in Motor Oil and Diesel Primary Organic Aerosols with Hydroxyl Radicals. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8794–8800. <https://doi.org/10.1021/es901745h>
- Lauraguais, A., Coeur-Tourneur, C., Cassez, A., Deboudt, K., Fourmentin, M., Choël, M., 2014. Atmospheric reactivity of hydroxyl radicals with guaiacol (2-methoxyphenol), a biomass burning emitted compound: Secondary organic aerosol formation and gas-phase oxidation products. *Atmos. Environ.* 86, 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.074>
- Lauraguais, A., Coeur-Tourneur, C., Cassez, A., Seydi, A., 2012. Rate constant and secondary organic aerosol yields for the gas-phase reaction of hydroxyl radicals with syringol (2,6-dimethoxyphenol). *Atmos. Environ.* 55, 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.02.027>
- Liu, C., Zhang, P., Wang, Y., Yang, B., Shu, J., 2012. Heterogeneous Reactions of Particulate Methoxyphenols with NO₃ Radicals: Kinetics, Products, and Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 46, 13262–13269. <https://doi.org/10.1021/es303889z>
- Maenhaut, W., Vermeylen, R., Claeys, M., Vercauteren, J., Roekens, E., 2016. Sources of the PM10 aerosol in Flanders, Belgium, and re-assessment of the contribution from wood burning. *Sci. Total Environ.* 562, 550–560. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.074>
- May, A.A., Saleh, R., Hennigan, C.J., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2012. Volatility of Organic Molecular Markers Used for Source Apportionment Analysis: Measurements and Implications for Atmospheric Lifetime. *Environ. Sci. Technol.* 46, 12435–12444. <https://doi.org/10.1021/es302276t>
- Mohr, C., Lopez-Hilfiker, F.D., Zotter, P., Prévôt, A.S.H., Xu, L., Ng, N.L., Herndon, S.C., Williams, L.R., Franklin, J.P., Zahniser, M.S., Worsnop, D.R., Knighton, W.B., Aiken, A.C., Gorkowski, K.J., Dubey, M.K., Allan, J.D., Thornton, J.A., 2013. Contribution of Nitrated Phenols to Wood Burning Brown Carbon Light Absorption in Detling, United Kingdom during Winter Time. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6316–6324. <https://doi.org/10.1021/es400683v>
- Net, S., Alvarez, E.G., Gligorovski, S., Wortham, H., 2011. Heterogeneous reactions of ozone with methoxyphenols, in presence and absence of light. *Atmos. Environ.* 45, 3007–3014. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.03.026>
- Nolte, C.G., Schauer, J.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R., 2001. Highly polar organic compounds present in wood smoke and in the ambient atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1912–1919.
- Nolte, C.G., Schauer, J.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999. Highly Polar Organic Compounds Present in Meat Smoke. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3313–3316. <https://doi.org/10.1021/es990122v>
- Nussbaumer, T., Verenum, Ingenieurbüro für Verfahrens-, Energie- und Umwelttechnik, Hochschule Luzern, Schweiz (Eds.), 2010. Overview on Technologies for Biomass Combustion and Emission Levels of Particulate Matter, 11. Holzenergie-Symposium; 17. September 2010, ETH Zürich. TEMAS AG [u.a.], Arbon.
- Ortega, A.M., Day, D.A., Cubison, M.J., Brune, W.H., Bon, D., de Gouw, J.A., Jimenez, J.L., 2013. Secondary organic aerosol formation and primary organic aerosol oxidation from biomass-burning smoke in a flow reactor during FLAME-3. *Atmospheric Chem. Phys.* 13, 11551–11571. <https://doi.org/10.5194/acp-13-11551-2013>
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C., 2007. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *J. Geophys. Res.* 112. <https://doi.org/10.1029/2006JD008114>
- Robinson, A.L., Subramanian, R., Donahue, N.M., Bernardo-Bricker, A., Rogge, W.F., 2006. Source apportionment of molecular markers and organic aerosol. 2. Biomass smoke. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7811–7819.

- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993a. Sources of fine organic aerosol. 2. Nuncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 636–651. <https://doi.org/10.1021/es00041a007>
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993b. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1892–1904. <https://doi.org/10.1021/es00046a019>
- Sandradewi, J., Prévôt, A.S.H., Weingartner, E., Schmidhauser, R., Gysel, M., Baltensperger, U., 2008. A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmos. Environ.* 42, 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.034>
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C₁–C₃₂ Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1169–1180. <https://doi.org/10.1021/es0108077>
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C₁–C₂₉ Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1716–1728. <https://doi.org/10.1021/es001331e>
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 1. C₁ through C₂₉ Organic Compounds from Meat Charbroiling. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1566–1577. <https://doi.org/10.1021/es980076j>
- Schmidl, C., Bauer, H., Dattler, A., Hitzenberger, R., Weissenboeck, G., Marr, I.L., Puxbaum, H., 2008a. Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves. *Atmos. Environ.* 42, 9070–9079. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.010>
- Schmidl, C., Marr, I.L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., 2008b. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. *Atmos. Environ.* 42, 126–141. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.028>
- Simoneit, B.R., Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Standley, L.J., Hildemann, L.M., Cass, G.R., 1993. Lignin pyrolysis products, lignans, and resin acids as specific tracers of plant classes in emissions from biomass combustion. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2533–2541.
- Stone, E., Schauer, J., Quraishi, T.A., Mahmood, A., 2010. Chemical characterization and source apportionment of fine and coarse particulate matter in Lahore, Pakistan. *Atmos. Environ.* 44, 1062–1070.
- Tiitta, P., Leskinen, A., Hao, L., Yli-Pirilä, P., Kortelainen, M., Grigonyte, J., Tissari, J., Lamberg, H., Hartikainen, A., Kuusalo, K., Kortelainen, A., Virtanen, A., Lehtinen, K.E.J., Komppula, M., Pieber, S., Prévôt, A.S.H., Onasch, T.B., Worsnop, D.R., Czech, H., Zimmermann, R., Jokiniemi, J., Sippula, O., 2016. Transformation of logwood combustion emissions in a smog chamber: formation of secondary organic aerosol and changes in the primary organic aerosol upon daytime and nighttime aging. *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.* 1–38. <https://doi.org/10.5194/acp-2016-339>
- Trump, E.R., Epstein, S.A., Riipinen, I., Donahue, N.M., 2016. Wall effects in smog chamber experiments: A model study. *Aerosol Sci. Technol.* 50, 1180–1200. <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1232858>
- Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., Hering, S.V., 1994. Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the los angeles basin. *Atmos. Environ.* 28, 3061–3071. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00133-6](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00133-6)
- Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmos. Environ.* 34, 2983–3013. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00501-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00501-4)
- Waked, A., Favez, O., Alleman, L.Y., Piot, C., Petit, J.-E., Delaunay, T., Verlinden, E., Golly, B., Besombes, J.-L., Jaffrezo, J.-L., Leoz-Garziandia, E., 2014. Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions. *Atmospheric Chem. Phys.* 14, 3325–3346. <https://doi.org/10.5194/acp-14-3325-2014>
- Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Pierce, J.R., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2007. Organic Aerosol Formation from Photochemical Oxidation of Diesel Exhaust in a Smog Chamber. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6969–6975. <https://doi.org/10.1021/es070193r>
- Williams, B.J., Goldstein, A.H., Kreisberg, N.M., Hering, S.V., 2006. An In-Situ Instrument for Speciated Organic Composition of Atmospheric Aerosols: Thermal Desorption Aerosol GC/MS-FID (TAG). *Aerosol Sci. Technol.* 40, 627–638. <https://doi.org/10.1080/02786820600754631>
- Williams, B.J., Jayne, J.T., Lambe, A.T., Hohaus, T., Kimmel, J.R., Sueper, D., Brooks, W., Williams, L.R., Trimborn, A.M., Martinez, R.E., Hayes, P.L., Jimenez, J.L., Kreisberg, N.M., Hering, S.V., Worton, D.R., Goldstein, A.H., Worsnop, D.R., 2014. The First Combined Thermal Desorption Aerosol Gas Chromatograph—Aerosol Mass Spectrometer (TAG-AMS). *Aerosol Sci. Technol.* 48, 358–370. <https://doi.org/10.1080/02786826.2013.875114>
- Wong, Z., Chen, K., Li, J., 2010. Formation of vanillin and syringaldehyde in an oxygen delignification process. *BioResources* 5, 1509–1516.
- Yang, X.-Y., Igarashi, K., Tang, N., Lin, J.-M., Wang, W., Kameda, T., Toriba, A., Hayakawa, K., 2010. Indirect- and direct-acting mutagenicity of diesel, coal and wood burning-derived particulates and contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons. *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.* 695, 29–34. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.mrgentox.2009.10.010>
- Ye, P., Ding, X., Hakala, J., Hofbauer, V., Robinson, E.S., Donahue, N.M., 2016. Vapor wall loss of semi-volatile organic compounds in a Teflon chamber. *Aerosol Sci. Technol.* 50, 822–834. <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1195905>
- Yee, L.D., Kautzman, K.E., Loza, C.L., Schilling, K.A., Coggon, M.M., Chhabra, P.S., Chan, M.N., Chan, A.W.H., Hersey, S.P., Crouse, J.D., Wennberg, P.O., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2013. Secondary organic aerosol formation from

- biomass burning intermediates: phenol and methoxyphenols. *Atmospheric Chem. Phys.* 13, 8019–8043. <https://doi.org/10.5194/acp-13-8019-2013>
- Yu, H., 2002. ENVIRONMENTAL CARCINOGENIC POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS: PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOTOXICITY. *J. Environ. Sci. Health Part C Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* 20, 10.1081/GNC-120016203. <https://doi.org/10.1081/GNC-120016203>
- Zhang, X., Schwantes, R.H., McVay, R.C., Lignell, H., Coggon, M.M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2015. Vapor wall deposition in Teflon chambers. *Atmospheric Chem. Phys.* 15, 4197–4214. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4197-2015>

3.3. Réactivité et influence des pertes aux parois

3.3.1 Résumé étendu de l'article 3

Comme mis en évidence dans l'article 2 (section 3.2), une forte décroissance est observée au cours du vieillissement pour un grand nombre de marqueurs (*composés primaires*) dont le lévoglucosan. Cette décroissance, après correction de la perte aux parois de la phase particulaire, est classiquement interprétée comme le résultat de la seule réactivité du composé étudié (Hennigan et al. 2010, 2011, Lambe et al. 2009). Dans le cas du lévoglucosan, ce type d'approche a permis de calculer un temps de vie atmosphérique compris entre 0.7 et 2.2 jours selon Hennigan et al (2010, 2011), qui avaient alors estimé une possible sous-estimation de la contribution de la combustion de biomasse dans les études de *source apportionment* de 30 % à 75 %. Cependant ce temps de vie est difficilement compatible, en première approche, avec les très fortes concentrations en lévoglucosan mesurées dans le milieu ambiant, dépassant régulièrement $1 \mu\text{g.m}^{-3}$ en hiver. Depuis, de nouvelles études ont mis en évidence deux éléments fondamentaux remettant potentiellement en question les temps de vie atmosphériques calculés précédemment en chambre de simulation : le caractère semi-volatile du lévoglucosan (May et al., 2012, Ye et al. 2016) et l'importance des pertes aux parois de la phase gazeuse (Matsunaga and Ziemann 2010, Zhang et al. 2014, Trump et al. 2016, La et al. 2016). Ce troisième article revisite et met en perspective les différents processus responsables des décroissances observées en se focalisant entre autres sur le lévoglucosan. Deux approches sont développées :

- La première approche ne considère que la réactivité et les pertes aux parois de la phase particulaire comme processus pouvant influencer l'évolution des concentrations du lévoglucosan. Cette approche est analogue à celle classiquement utilisée et a pour principal objectif de mettre en perspective notre jeu de données avec les études précédemment publiées ;
- La deuxième approche, plus fondamentale, reprend les considérations les plus récentes sur les chambres en Téflon, et intègre en plus de la réactivité et des pertes aux parois de la phase particulaire, les pertes aux parois de la phase gazeuse et le processus de partitionnement entre les phases (Figure 3.4).

Dans la première approche, en se basant sur une hypothèse de cinétique de pseudo-premier ordre, on trace le logarithme du rapport entre concentration du lévoglucosan (corrigée des pertes aux parois de la phase particulaire) à un instant t et sa concentration initiale $[\ln(C/C_0)]$ en fonction de l'*integrated OH exposure*. De cette approche, nous estimons une constante de réactivité du lévoglucosan envers OH de $2.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ globalement comprise entre 6.4×10^{-12} et $5.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$, soit des temps de vie atmosphérique compris entre 0.2 et 1.8 jours. Ces résultats sont très homogènes à ceux déterminés par Hennigan et al. (2010, 2011) utilisant la même approche. Cependant, les données s'écartent significativement du modèle linéaire théorique ($R^2 = 0.19$, $n = 41$)

impliquant que ce modèle simple n'est pas suffisant pour décrire la décroissance du lévoglucosan.

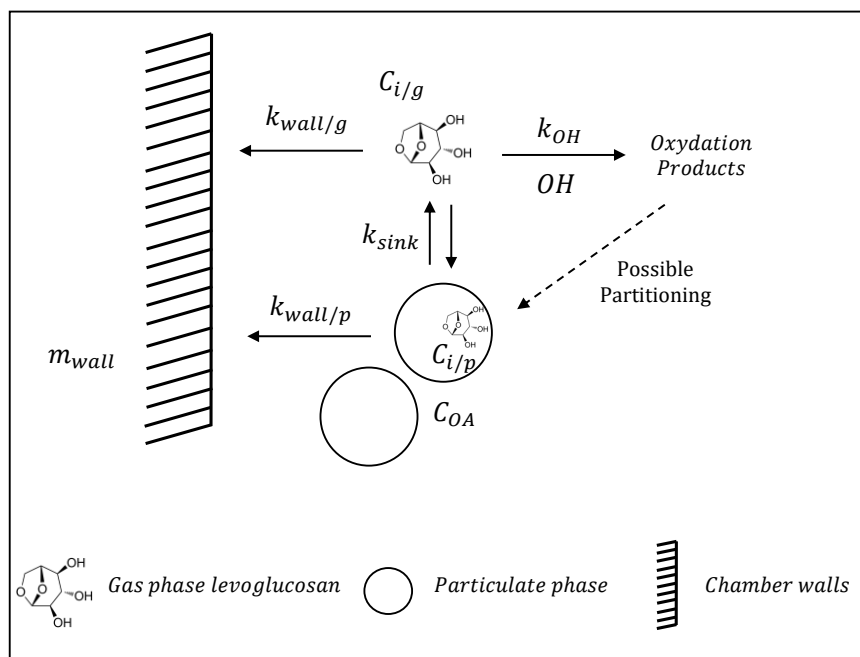


FIGURE 3.4 – Schéma du modèle théorique utilisé pour expliquer l'évolution de la concentration du lévoglucosan dans la chambre de simulation atmosphérique.

Dans la deuxième approche, le modèle développé a pour objectif de calculer de manière dynamique les concentrations du lévoglucosan dans les 2 phases (phase gazeuse, phase particulaire) et la masse déposée aux parois. Le modèle nécessite l'optimisation d'un ensemble de paramètres inconnus ou sujet à une très forte incertitude : la constante de cinétique k_{OH} , la concentration de saturation C^* , le coefficient d'accommodation α , la concentration de matière organique équivalente sur les parois m_{wall} , ainsi que la constante de cinétique de la perte aux parois de la phase gazeuse $k_{wall/g}$. Ce modèle ne peut être résolu de façon simple. Les paramètres sont optimisés de manière empirique par une recherche exhaustive de toutes les solutions possibles (*brute force*). Les performances du modèle pour chaque solution sont évaluées à partir du *Root Mean Square Error* (RMSE) et du *Mean Bias* (MB) entre concentrations en phase particulaire estimées par le modèle et celles mesurées par le TAG-AMS.

Cette approche permet de prédire l'évolution des concentrations en phase particulaire du lévoglucosan ($R^2 = 0.84$, $RMSE = 7.63 \%$, $MB = 0.8 \%$) (Figure 3.5). La concentration de saturation C^* du lévoglucosan est estimée comprise entre 3 et 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ – confirmant son caractère semi-volatil – et le temps de résidence de la phase gazeuse compris entre 10 – 20 min. Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature. L'ensemble des combinaisons testées met clairement en évidence le rôle prépondérant des processus de partitionnement du composé vers la phase gazeuse et la perte aux parois de cette phase gazeuse sur la vitesse et l'amplitude de la décroissance du lévoglucosan. La réactivité n'est en revanche qu'un paramètre extrêmement peu sensible et ne joue qu'un rôle très peu significatif sur ces

cinétiques de décroissance. Ainsi, la constante de réactivité k_{OH} ne peut être déterminée précisément sans une contrainte forte de l'ensemble des paramètres et au premier rang desquels la concentration de saturation C^* .

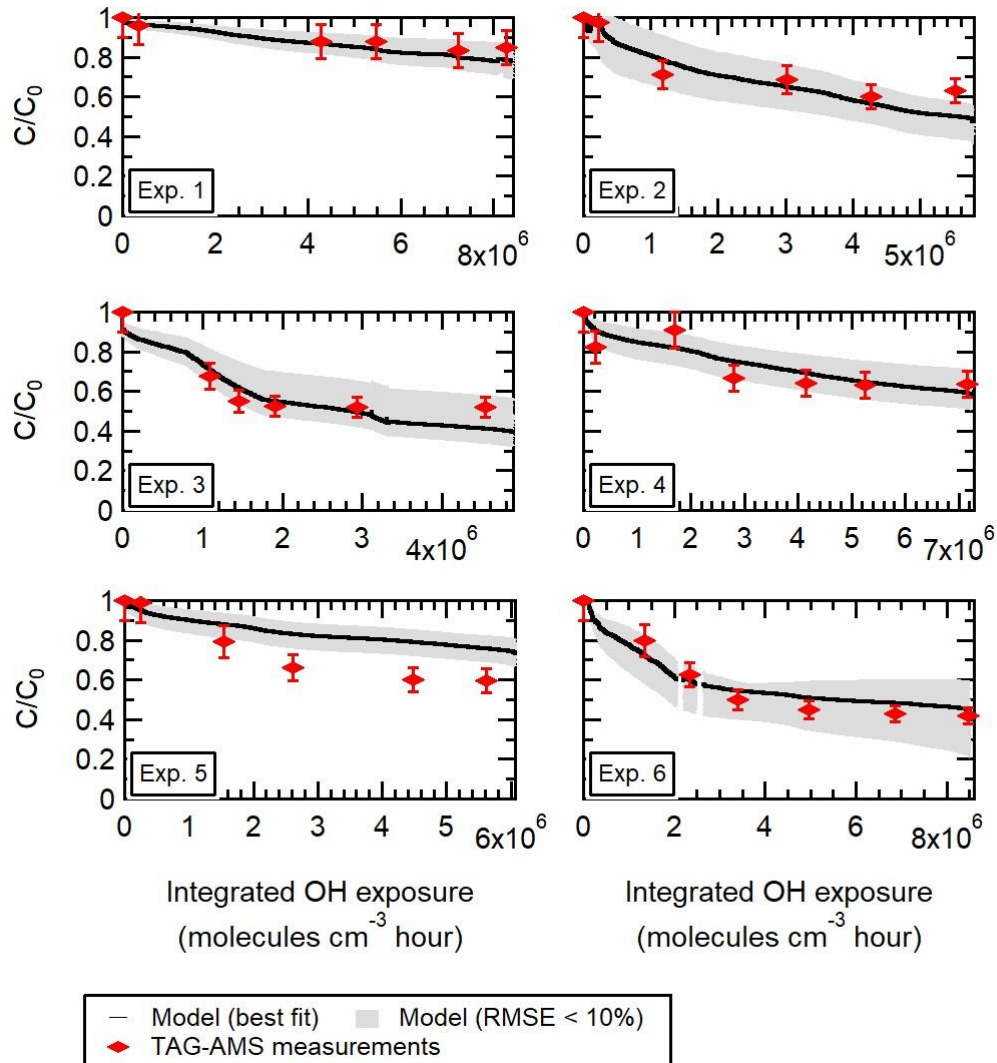


FIGURE 3.5 – Résultat de la modélisation des concentrations du lévoglucosan en phase particulaire mesurées par le TAG-AMS pour plusieurs répliquats. En rouge, les points expérimentaux par le TAG-AMS. En noir, le modèle avec le RMSE minimum (7.63 %). En gris, l'ensemble des solutions du modèle qui présente un résultat satisfaisant (RMSE < 10 %).

A défaut d'estimer la constante cinétique de réactivité vis-à-vis du radical OH, cette étude met en évidence le rôle clé de la volatilisation du lévoglucosan au cours du processus de dilution dans l'atmosphère, et pose clairement la question de la pertinence des constantes cinétiques de dégradation préalablement calculées en chambre de simulation atmosphérique.

3.3.2 Article 3

For Submission in Atmospheric Chemistry and Physics

**INFLUENCE OF THE VAPOR WALL LOSS ON THE DEGRADATION RATE
CONSTANTS IN CHAMBER EXPERIMENTS: CASE STUDY OF THE
LEVOGLUCOSAN AND OTHER BIOMASS BURNING MARKERS**

Supplementary Information en Annexe 3

A. Bertrand^{1,2,*}, G. Stefenelli³, S.M. Pieber³, E.A. Bruns³, B. Temime-Roussel¹, J. Slowik³,
U. Baltensperger³, A.S.H. Prevôt³, H. Wortham¹, I. El Haddad³ and N. Marchand¹

¹Aix Marseille Univ, CNRS, LCE, Marseille, France.

²Agence de l'environnement et de la Maîtrise de l'Energie 20, avenue du Grésillé- BP 90406
49004 Angers Cedex 01 France

³Laboratory of Atmospheric Chemistry, Paul Scherrer Institute, 5333, Villigen,
Switzerland

⁴Department of Environmental Science, Policy, and Management, University of California
at Berkeley, Berkeley, California, United States

**Now at:* Laboratory of Atmospheric Chemistry, Paul Scherrer Institute, 5333, Villigen,
Switzerland

Corresponding author: nicolas.marchand@univ-amu.fr

ABSTRACT

Vapor wall loss have only been recently shown to be an effective bias in smog chamber studies. However the previous works that aimed to determine the degradation rate of semi-volatile organic compounds (SVOCs) did not account for this process. Here we evaluate the influence of vapor wall loss on the determination of the reaction rate k_{OH} of several biomass burning markers, including levoglucosan. Emissions from the combustion of beech wood were injected in a 5.5 m³ Teflon smog chamber, and aged for 4 hours (equivalent to 5 – 8 hours in the atmosphere). The particulate-phase compounds concentration was monitored using a Thermal Desorption Aerosol Gas Chromatograph coupled to a High-Resolution – Time of Flight – Mass Spectrometer (TAG-AMS). The observed depletion of the concentration was later modeled using two different approaches: the previously published approach which does not take into consideration partitioning and vapor wall loss, and an approach with a more complex theoretical framework which integrates the whole of the processes likely to influence the particulate-phase concentration. We find that with the first approach we fail to predict the measured markers concentration. With the second approach, we determine that partitioning and vapor wall loss play a predominant role in the depletion of the compound, while the reactivity with OH has little to no effect. Furthermore we show that the reaction rate k_{OH} cannot be determined precisely without a strong constraint of the whole set of physical parameters necessary to formally describe the various processes involved, and in the first rank of which the saturation mass concentration C^* .

1. INTRODUCTION

Biomass burning is known to emit a significant amount of organic aerosol (OA) (Bruns et al., 2015; Sippula, 2010) in the atmosphere with consequences on our health and climate (Kanakidou et al., 2005; Pope and Dockery, 2006). Much efforts have been made to quantify the contribution of biomass burning organic aerosol (BBOA) to ambient OA concentration. Often, these contributions are estimated using molecular markers, compounds specific to a source and assumed, at least implicitly, to be stable toward atmospheric oxidation and re-volatilization/partitioning processes. The anhydrosugar levoglucosan is a by-product of the pyrolysis of cellulose and is ubiquitous in our environment. It is a commonly accepted marker of biomass burning emissions (Simoneit et al., 1999), however several studies have recently pointed out the apparent lack of stability of the compound toward oxidation by the hydroxyl radical OH, in aqueous solution (Hoffmann et al., 2010), on model particles and with particles generated from nebulization (Kessler et al. 2010, Lai et al. 2014) in a flow reactor, and with calculations based on quantum chemistry (Bai et al., 2013), as well as its overall lack of stability during aging (Bertrand et al. 2017b, Fortenberry et al., 2017). Most pertinent in regards to the work conducted here were the smog chamber experiments performed by Hennigan et al. (2010, 2011) in which biomass burning emissions were aged under relevant atmospheric conditions in Teflon smog chambers, and the atmospheric lifetime of levoglucosan was estimated on a range comprised between 0.7 to 2.2 days. However these considerably short lifetimes raise questions when considering the high concentration of levoglucosan found in the environment, up to several $\mu\text{g m}^{-3}$ (Jordan et al., 2006, Puxbaum et al., 2007, Crippa et al., 2013, Bonvalot et al., 2016, Bozzetti et al., 2017).

Recent studies demonstrated losses at the chamber walls by vapor can be substantial and can contribute to skew our observations toward OA (Matsunaga and Ziemann 2010, Zhang et al. 2014, Trump et al. 2016, La et al. 2016). The walls of the chamber act as a condensation sink for the condensable material and in essence act as a competing reservoir to the suspended material in the chamber. The extent with which the vapors interact with the walls can cause underestimation as much as a factor of 4 of the secondary organic aerosol (SOA) formed, and in a general manner influence the concentration of any semi-volatile organic compounds (SVOCs) present in the chamber by causing a depletion of the compound. Vapor wall loss can thus intrinsically modify the chemical composition of the OA measured in a smog chamber.

In the last few years levoglucosan has been re-visited as a SVOC, and authors have attempted to estimate its saturation mass concentration C^* ($\mu\text{g m}^{-3}$). C^* is a semi-empirical compound property, a key parameter of the partitioning theory (Donahue et al., 2009) which governs the concentration of a compound between the gas and the particulate-phases for a given OA concentration. The saturation mass concentration C^* of SVOCs range between 1×10^{-2} and $1 \times 10^2 \mu\text{g m}^{-3}$ (Pandis et al., 2013). It is a relatively complex parameter to constrain. To determine the C^* of levoglucosan, May et al. (2012) measured the evaporation of single component particles with a thermodenuder. They determined a C^* of $13 \mu\text{g m}^{-3}$ at 298 K. This is consistent with the estimation by the SIMPOL theoretical approach ($8 \mu\text{g m}^{-3}$) (Pankow and Asher, 2008). Following in these results, Ye et al. (2016) investigated the vapor wall loss of levoglucosan in a smog chamber along with other known SVOCs and showed the significant and quasi-irreversible loss of the compounds to the walls (on the order of $3.8 \pm 0.3 \text{ h}^{-1}$). Such behavior can possibly explain the very fast degradation rates of levoglucosan calculated by Hennigan et al. (2010) where no vapor wall loss were considered.

In the present paper we propose to investigate further the impact of vapor wall loss on the apparent depletion kinetic of several biomass burning SVOCs, including levoglucosan, mannosan, coniferyl aldehyde, acetosyringone, and 3-guaiacyl propanol. In a smog chamber, we measured by means of a Thermal Desorption Aerosol Gas Chromatograph coupled to a High-Resolution – Time of Flight – Mass Spectrometer (TAG-AMS) (Williams et al., 2006, 2014) their concentration at different moments during aging. In previous publications, we determined the Primary Organic Aerosol (POA) emission factors and Secondary Aerosol Production Potential (SAPP) and described the overall modification of the molecular fingerprint of BBOA during aging (Bertrand et al., 2017a, 2017b). Here, we model the evolution of the concentration starting with the method without consideration for vapor wall loss, before moving to a more complex theoretical framework in which the partitioning and the vapor wall loss are both considered.

2. METHODOLOGY

Experiments were conducted in the smog chamber of the Paul Scherrer Institute (PSI, Villigen, Switzerland). The full set-up and protocol of the experiments were already described in detail elsewhere (Bertrand et al. 2017a). Emissions originated from the combustion of beech logs in residential woodstoves. The Modified Combustion Efficiency

(MCE) of the combustion varied between 0.83 and 0.95, and was thus considered a mix of flaming and smoldering. The stoves were connected from the chimney to a smog chamber via heated (140 °C) stainless-steel lines. Prior to injection, the emissions were diluted by a factor of 10 by an ejector dilutor (DI-1000, Dekati Ltd). The chamber is a 5.5 m³ Teflon bag mounted on an aluminum frame, set to 2 °C and 50 % relative humidity (RH). A dedicated suite of instruments was integrated to the chamber for the monitoring in real time or near real time of the particulate and associated gaseous phase emissions. This included, but was not limited to, a TAG-AMS (Aerodyne Research Inc.) for the organic speciation of the organic aerosol, an HR-ToF-AMS (Aerodyne Research Inc.) equipped with a PM_{2.5} lens for the bulk chemical composition of the non-refractory fraction of the aerosol and operated under standard conditions (i.e. temperature of the vaporizer set at 600 °C, electronic ionization (EI) at 70 eV) with a temporal resolution of 1 minute), an Aethalometer (Aerosol d.o.o.) with a time resolution of 1 minute for the black carbon (BC), a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, CPC 3022, TSI, and custom built DMA) for particle number size distribution information from 16 - 914 nm (with a time resolution of 5 minutes), and a Proton Transfer Reaction – Time of Flight – Mass Spectrometer (PTR-ToF-MS 8000, Ionicon Analytics) operated under standard conditions (i.e. ion drift pressure at 2.2 mbar and drift field intensity at 125 Td) for the monitoring of the volatile organic compounds (VOCs) (1 minute time resolution). The Teflon lines connecting the gaseous phase instruments to the smog chamber were heated at 60 - 80 °C to limit condensation loss. After injection, emissions were left static for approximately 30 minutes for homogenization. Nitrous acid (HONO) was then injected continuously in the chamber at a flow rate of 1 L min⁻¹ and photolyzed under a set of 40 × 100 W UV lights to initiate the photochemistry. Emissions were left aging for approximately 4 hours. After each experiment, the smog chamber was set to 100 % RH and flushed overnight (≈ 12 hours) with ozone (1000 ppm) at ambient temperature.

The TAG-AMS (Williams et al. 2006, Williams et al. 2014) permits the on-line collection and analysis of the organic aerosol at the molecular level with a high time resolution. This version of the TAG-AMS also included a system for in-situ derivatization of the most polar compounds (Isaacman et al., 2014). An entire experiment allowed for five to seven measurements by TAG-AMS, one always carried out before photo-oxidation. Each time, the sampling time was progressively increased to compensate for the loss of materials to the walls. It ranged between 5 and 25 minutes. The sampling flow rate was set to 2 L min⁻¹. An additional line carrying air filtered from a High-efficiency Particulate Arrestance (HEPA)

filter was installed to make up for the missing flow rate. The total flow rate was 9 L min^{-1} . The sampling line was equipped with a parallel plates charcoal denuder to remove any traces of organic vapor. A series of deuterated standards including adipic acid-D10, phthalic acid-D4, eicosane-D42 and tetracosane-D50 were used for quantification. Authentic standards were injected for positive identification and calibration of the TAG-AMS. Prior to the campaign, tests in the lab allowed us to estimate the uncertainties on the quantification of derivatized compounds at approximately 10 % (based on replicated injection of standards).

One μL of butanol-D9 was added prior to the start of the aging experiment. To account for the dilution by continuous HONO injection, the OH concentration was retrieved based on the differential reactivity of naphthalene ($[\text{C}_{10}\text{H}_8]\text{H}^+$, m/z 129.070) and butanol-D9 ($[\text{C}_4\text{D}_9]^+$, m/z 66.126), measured by PTR-ToF-MS, and using their respective rate constant with OH ($k_{\text{OH, but}} = 3.14 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_{\text{OH, n}} = 2.30 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Bertrand et al. 2017a). After 4 hours of aging, the integrated OH exposure was comprised between $5 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3} \text{ hour}$ and $8 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3} \text{ hour}$. This is equivalent to 5 - 8 hours of atmospheric aging (on the basis of an average constant OH concentration of $1 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$).

3. RESULTS AND DISCUSSION

In aging experiments conducted in smog chambers, SVOCs can undergo different processes, as illustrated in Figure 1 with the example of levoglucosan. The particulate-phase of the emissions is lost to the walls. The magnitude of the loss is dependent on the rate constant $k_{\text{wall}/p}$. According to their saturation mass concentration C^* , compounds in the particulate-phase can also volatilize and react with the hydroxyl radical OH with a rate constant k_{OH} . Finally, vapors can also be adsorbed onto the Teflon walls of the chamber with a rate constant $k_{\text{wall}/g}$.

Because most of the parameters needed to fully describe the various processes occurring during smog chamber experiments are unknown or subjected to large uncertainties, we model, in a first approach, the evolution of the concentration of levoglucosan in the particulate-phase as measured by TAG-AMS with only a consideration for the reactivity towards OH and the particle wall loss (Hennigan et al., 2011, 2010; Kessler et al., 2010; Lambe et al., 2010; Weitkamp et al., 2007). In a second approach we consider all the processes, using a brute-force search approach to determine the unknown parameters.

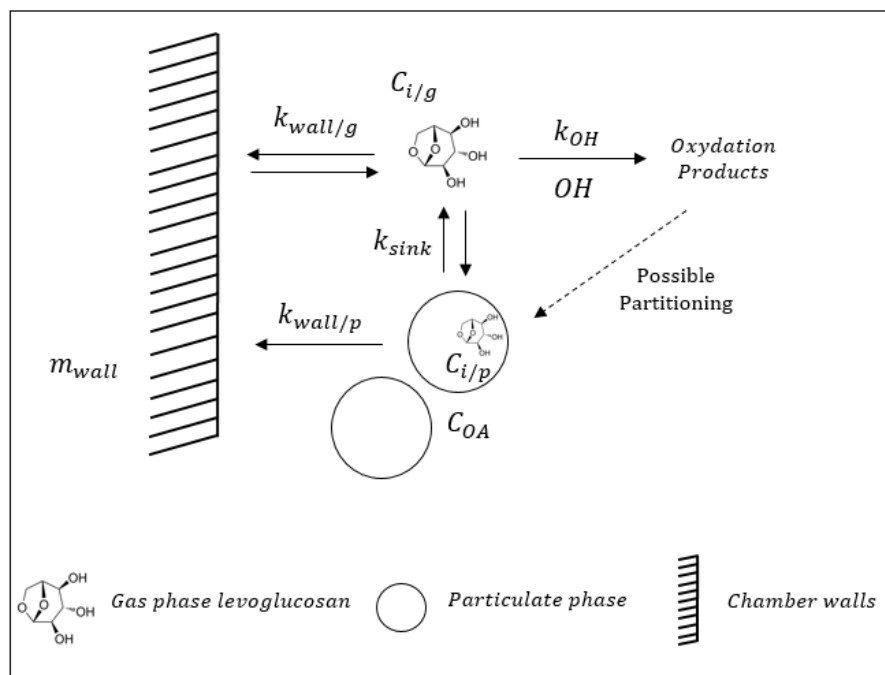


Figure 1: Theoretical framework representing the interactions between the gas-phase, the particulate-phase, and the walls.

b. First approach without consideration for vapor wall loss – Case of the levoglucosan

Exp#	Nb of TAG-AMS samples	BC _{t=0} (μg.m ⁻³)	C _{OA, t=0} (μg.m ⁻³)	*C _{OA, t} (μg.m ⁻³)	OA Enhancement ratio	C _{levoglucosan, t=0} (ng.m ⁻³)
Exp 1	6		122.3	495.4	4.1	22900
Exp 2	8		10.2	72.1	7.1	4900
Exp 3	7		40.7	143.5	3.5	5600
Exp 4	7		37.7	202.1	5.4	11400
Exp 5	6		44.6	289.1	6.5	13900
Exp 6	7		9.3	53.1	5.7	3900

*values are corrected for the particle wall loss and indicated for an integrated OH exposure of 5.10^6 molecules cm⁻³ hour

Table 1: Organic aerosol concentration before and after aging (corrected for particle wall loss), and levoglucosan concentration measured by TAG-AMS before aging.

Table 1 reports the conditions of concentration in the chamber for each experiment. The concentration of primary organic aerosol before lights on in the smog chamber ranges from 10 to 122 μg m⁻³. After aging, the total OA mass concentration is increased by a factor of 3.5

to 7, thus a total OA mass concentration comprised between 53 and 495 $\mu\text{g m}^{-3}$. Levoglucosan contributes 14 - 48 % of the POA mass concentration.

The concentrations measured during aging have been corrected for particle wall loss following in the method developed by Weitkamp et al. (2007) and Hildebrandt et al., (2009). Briefly, the particle loss rate $k_{wall/p}$ is constrained using the decay of an inert particulate tracer, here BC. $k_{wall/p}$ is assumed constant all throughout the experiment and independent from the size of the particles. We determine a rate constant on the order of 2 – 2.5 hours^{-1} depending on the experiments. This is within the range of values reported by Platt et al., (2013) with the same smog chamber. Assuming the limiting case where vapors only condense on the suspended material, one can estimate a lower bound for the wall loss corrected concentration C_{i/p_WLC} using:

$$C_{i/p_WLC}(t) = C_{i,p}(t) + \int_0^t k_{wall/p}(t) \cdot C_{i,p}(t) \cdot dt \quad (1)$$

where $C_{i/p}$ is the concentration of the particulate-phase emissions measured by TAG-AMS in $\mu\text{g m}^{-3}$.

Figure 2a shows the particle wall loss corrected (pWLC) concentration of levoglucosan in the particulate-phase at time t normalized to the initial concentration. After an integrated OH exposure of 5×10^6 molecules cm^{-3} hour, the concentration of levoglucosan had decreased down to 50 – 80 % of its initial concentration. The loss rate was typically higher within the first hour of aging and the concentration tended toward stabilization from this point onward.

As the concentration of OH is in large excess ($1 - 2 \times 10^6$ molecules cm^{-3}), the reaction of an organic marker with OH in smog chamber experiments is often described as a pseudo-first order reaction (Hennigan et al., 2011, 2010; Kessler et al., 2010; Lambe et al., 2010; Weitkamp et al., 2007). With this approach, the degradation rate corresponds to the slope of the relative decay of the organic marker concentration (logarithm form) plotted as a function of the OH exposure (Figure 2b). Our data, in regards to the magnitude of the depletion of levoglucosan, are consistent with those of Hennigan et al. (2010, 2011) with a slope of 2.5×10^{-11} cm^3 molecules $^{-1}$ s $^{-1}$ which is equivalent to an atmospheric lifetime of 0.5 days (considering an average OH concentration of 1×10^6 molecules cm^{-3}) with lower and upper limit of 0.2 and 1.8 days. In comparison, Hennigan et al. (2010, 2011) determined an atmospheric lifetime for levoglucosan ranging from 0.7 to 2.2 days (Figure 2b).

However, we note the weak correlation that exists between the fit and the experimental data ($R^2 = 0.19$, $n = 41$, with n the total number of samples). This indicates that a pseudo first order reaction model fails to explain the effective depletion of levoglucosan within the smog chamber during the aging phase. The experiments show a strong depletion within the first two hours of atmospheric aging, but then the concentration remains at a stable level (Exp 2, 3, 5 and 6). This suggests that a simple approach without considering the whole processes involved cannot fully explain the observed depletion of a compound in the smog chamber.

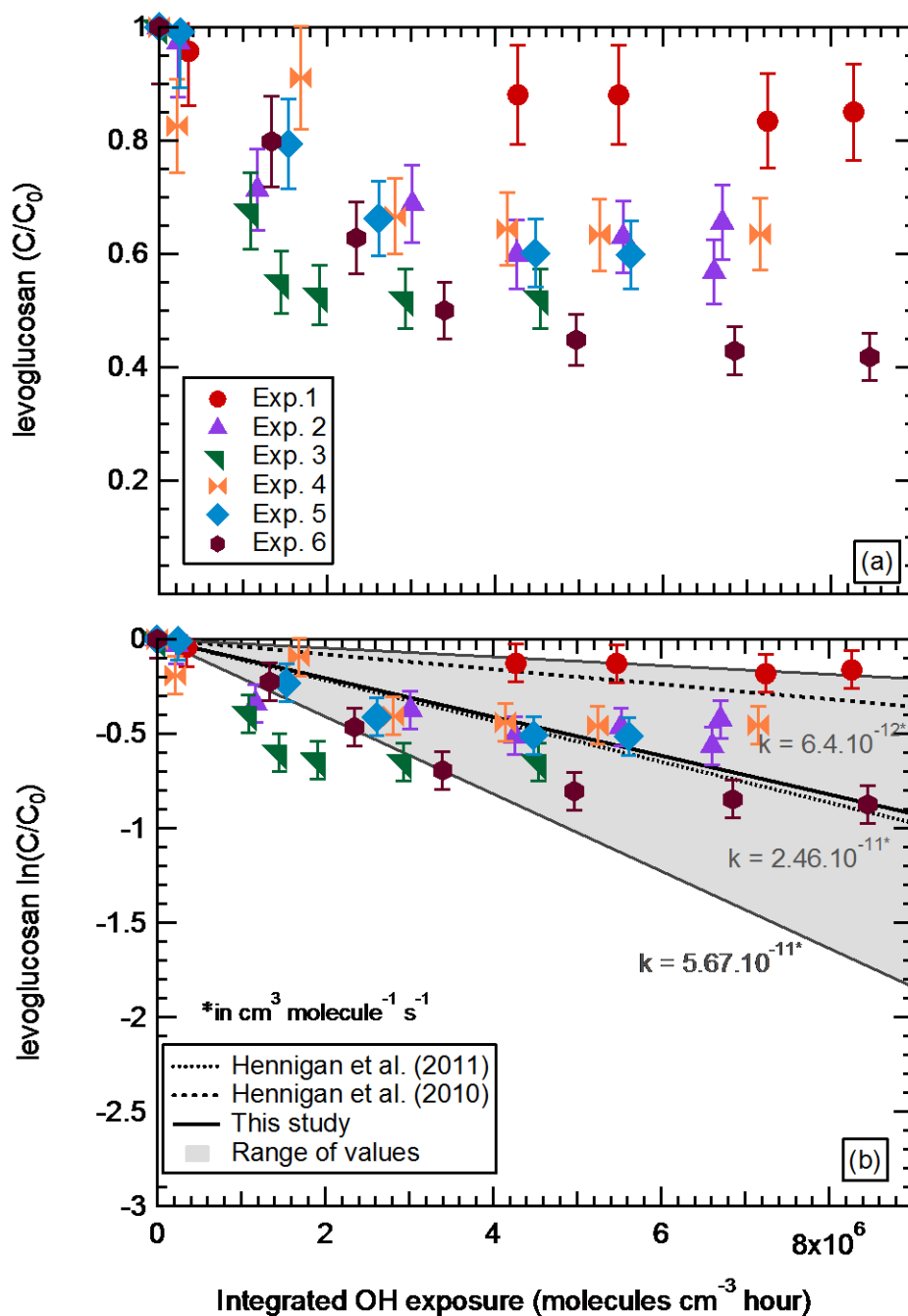


Figure 2: Particle wall loss corrected (pWLC) concentration of levoglucosan (normalized to its initial concentration) as a function of the integrated OH exposure.

c. Dynamic approach with consideration for vapor wall loss

In order to take into account the whole processes occurring in a smog chamber, we developed a more systematic and dynamic approach. The model here aims at predicting the concentration of a marker in the particulate-phase, in the gas-phase, and at the walls, at any time in the smog chamber (from the injection and there on) taking into account the whole processes involved: gas-particle partitioning, particle wall loss, vapor wall loss, and reactivity with the hydroxyl radicals OH. We compare the particulate-phase concentration of the marker calculated with the model to that measured by TAG-AMS.

i. Mathematical formalism of the model

Here, the change in the concentration of a particulate-phase marker i at steady state conditions is expressed using Equation 2:

$$\frac{dC_{i,p}}{dt} = (C_{i,g} - C_{eq_{i,g/p}}) \cdot k_{sink} - C_{i,p} \cdot k_{wall/p} \quad (2)$$

where $C_{i,g}$ is the gas-phase concentration of a compound i at steady state conditions in $\mu\text{g m}^{-3}$, $C_{eq_{i,g/p}}$ is the concentration between gas-phase and particulate-phase at equilibrium in $\mu\text{g.m}^{-3}$, and k_{sink} is the condensation sink in s^{-1} . It describes the ability of the suspended particle to remove vapor by condensation and is related to the particle surface area (Erupe et al., 2010; Kulmala et al., 2001) (Equation 3).

$$k_{sink} = 2 \cdot \pi \cdot D_{gas} \cdot \sum_n N_n \cdot dp_n \cdot F_n \quad (3)$$

where D_{gas} is the gas-phase molecular diffusivity ($10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), N_n is the particle number concentration in m^3 in the size class n as measured by the SMPS, dp_n is the particle diameter of the respective size class, and F_n is the Fuchs-Sutugin transitional correction factor. F_n is given by Fuks and Sutugin, (1971) (Equation 4).

$$F = \frac{1+Kn}{1+0.3773.Kn+1.33.Kn.\left(\frac{1+Kn}{\alpha}\right)} \quad (4)$$

K_n is the dimensionless Knudsen number derived from Equation 5, and α is the particle mass accommodation coefficient.

$$Kn = \frac{2\lambda}{dp} \quad (5)$$

where λ is the gas mean free path (68 nm).

Equation 2 accounts for the gas-particle partitioning and deposition to the wall. On the premise of simplifying the equations we now consider $C_{i,p}$ as the particle wall loss corrected concentration of a compound i in the particulate-phase (see section 3.1). Equation 2 can therefore be re-written in the following manner:

$$\frac{dC_{i,p}}{dt} = (C_{i,g} - Ceq_{i,g/p}) \cdot k_{sink} \quad (6)$$

Gas-phase reactivity of organic compounds with OH radicals has been demonstrated to be significantly larger than heterogeneous reactivity (by two or three orders of magnitude higher) (Esteve et al., 2006; Lambe et al., 2009; Hennigan et al., 2011; Socorro et al., 2016). Therefore we can admit the latter process to be negligible and to only consider reactivity to occur in the gas-phase only. Thus taking into account the reactivity of the compound, its partitioning, and the deposition to the wall of the vapors; we can express the change in the concentration of a gas-phase marker $C_{i,g}$ at steady state conditions using Equation 7:

$$\frac{dC_{i,g}}{dt} = (Ceq_{i,g/p} - C_{i,g}) \cdot k_{sink} + (Ceq_{i,g/w} - C_{i,g}) \cdot k_{wall/g} - C_{i,g} \cdot k_{OH} \cdot [OH] \quad (7)$$

where $Ceq_{i,g/w}$ is the concentration between the gas-phase and the walls at equilibrium in $\mu\text{g m}^{-3}$ and $k_{wall/g}$ is the vapor wall loss rate in s^{-1} . It is assumed constant all throughout the experiment. $1/k_{wall/g}$ is defined as the residence time of the vapors in the smog chamber. $Ceq_{i,g/p}$ and $Ceq_{i,g/w}$ can be formulated using Equations 8 and 9 :

$$Ceq_{i,g/w} = (C_{i,w} + C_{i,g}) \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{C_i^*}{m_{wall}}}\right) \quad (8)$$

and

$$Ceq_{i,g/p} = (C_{i,p} + C_{i,g}) \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{C_i^*}{C_{OA}}}\right) \quad (9)$$

where C_{OA} is the particle wall loss corrected organic aerosol concentration in $\mu\text{g m}^{-3}$ measured by the HR-ToF-AMS, m_{wall} is the equivalent organic mass concentration at the wall in $\mu\text{g m}^{-3}$ and $C_{i,w}$ is the concentration of the marker i at the walls in $\mu\text{g m}^{-3}$. The change in the concentration at steady state conditions is expressed using Equation 10:

$$\frac{dC_{i,g/w}}{dt} = (C_{i,g} - Ceq_{i,g/w}) \cdot k_{wall/g} \quad (10)$$

The rate constant k_{OH} , along with the accommodation coefficient α , the saturation concentration of the marker C_i^* , the equivalent organic mass concentration of the wall m_{wall} and the residence time for the vapors $1/k_{wall/g}$ are virtually unknown parameters. Unlike the particle loss rate $k_{wall/p}$ they cannot be easily constrained by experimental measurements. We determine these parameters by a brute-force search. In a brute-force search, successive conditions out of a predefined range are tested against the observed data in order to determine the optimum conditions. A loop was written in Igor Pro 6.3 (Wave Metrics Inc.) to test for all possible combinations with a set arrangement as shown in Figure 3. While this approach is always likely to yield a solution, it comes with a high computational cost. In order to reduce this computational cost, we initially tested the parameters over a coarse grid. This allowed us to identify the most sensitive parameters. In further iterations, we constrained the range of few parameters on a smaller range and adjusted the resolution of the gridding (Table 2).

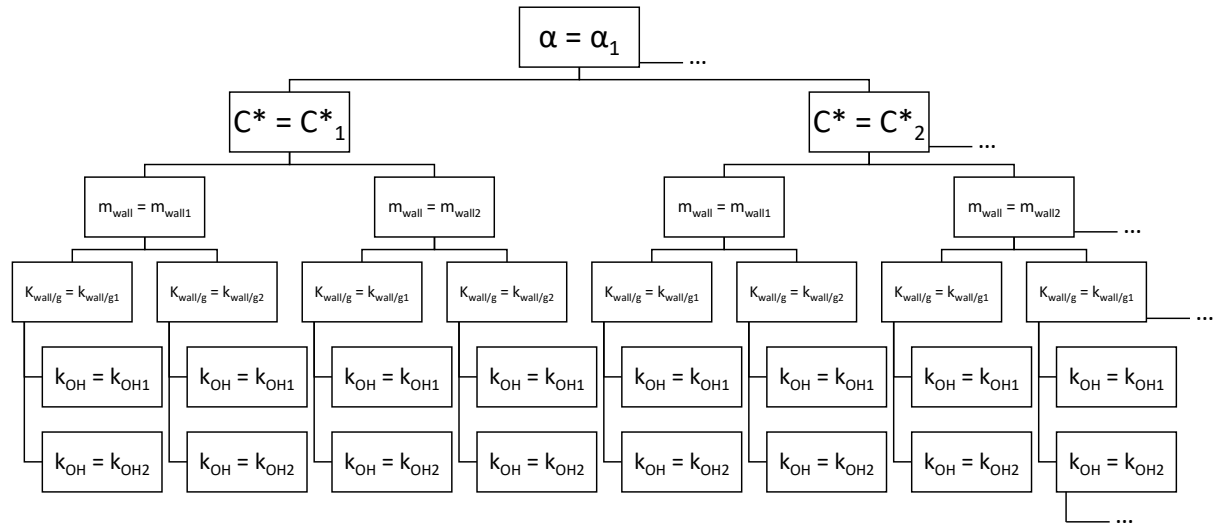


Figure 3: Illustration of the brute-force search approach applied to solve the model.

We use the Root Mean Square Error (RMSE) and mean bias (MB) between predicted and observed value of the particulate-phase concentration (normalized to the concentration before lights on) to evaluate the performance of the model and determine the best solution. The RMSE is the standard deviation of the residuals (difference between the observed and predicted value) and can be expressed as a percentage using Equation 11:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (m - o)^2} \quad (11)$$

where n is the number of samples ($n = 41$), m is the predicted value, and o is the observed value. We calculate a general RMSE that accounts for all the samples from every experiment. A well-fitting model should minimize the RMSE. It is here our most important criterion to evaluate the accuracy of the model. The MB evaluates the tendency of the model to overestimate (negative MB) or underestimate (positive MB) the predicted values compared to the measurements.

$$MB = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (m - o) \quad (12)$$

The upper and lower limits of the range tested for each parameter were defined according to previous contributions made by other groups. The particle mass accommodation coefficient α is generally poorly constrained, although, Julin et al., (2014) determined a

coefficient of near 1, and most authors have typically made use of a particle mass accommodation coefficient α comprised between 0.1 and 1 (Saleh and Khlystov 2009, May et al. 2012, Ye et al. 2016, Platt et al. 2017). In regards to the equivalent organic mass concentration of the wall m_{wall} , studies typically use a m_{wall} on the order of a few $\mu\text{g m}^{-3}$, yet Matsunaga and Ziemann, (2010) determined significantly higher m_{wall} between 2 and 24 mg m^{-3} (2 mg m^{-3} for alkanes, 10 mg m^{-3} for alcohols, 4 mg m^{-3} for alkenes, and 24 mg m^{-3} for ketones). We broaden their values to include in our testing range 1.6 mg m^{-3} and 25 mg m^{-3} also. The residence time $1/k_{wall/g}$ for the vapors is a function of the relative humidity (RH) and smog chamber characteristics. Higher RH and active mixing decrease the residence time (Loza et al., 2010). Authors have determined residence time comprised between several hours and down to a few minutes in the case where the chamber is equipped with an active mixing system (McMurry and Grosjean 1985, Ye et al. 2016). Ye et al. (2016) determined the residence time could also vary in proportion with the saturation concentration and is therefore compound dependent. Here we initially considered a residence time comprised between 5 and 90 minutes. The work by May et al. (2012) was used as a first assumption to constrain the range of the saturation mass concentration. Considering their value of 13 $\mu\text{g m}^{-3}$ at 298 K and an enthalpy of vaporization $\Delta H_{vap,i}$ of 101 kJ mol^{-1} , we calculated a C_i^* of 0.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ at 275 K. This constituted the lower limit of the tested range for the C^* of levoglucosan. The upper limit was set at 25 $\mu\text{g m}^{-3}$. Finally, the rate constant k_{OH} was varied between 5×10^{-12} and an upper limit of $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ as per the collision theory of reaction rates.

ii. Optimization strategy of the parameters – Case of the levoglucosan

1. Coarse grid – Influence of the parameters

Iteration	Grid	Tested conditions	Nb of combinations
<i>levoglucosan</i>			
1	Coarse	α : 0.1, 0.5, 1 C^* ($\mu\text{g m}^{-3}$) : 0.5, 2, 5, 10, 15, 20, 25 m_{wall} (mg m^{-3}) : 1.6, 3.2, 6.4, 12.8, 15, 25 $1/k_{\text{wall/g}}$ (min) : 5, 10, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 95 k_{OH} ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) : 5×10^{-12} , 1×10^{-11} , 3×10^{-11} , 5×10^{-11} , 7×10^{-11} , 1×10^{-10}	8316
2	Fine	α : 0.1 C^* ($\mu\text{g m}^{-3}$) : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 m_{wall} (mg m^{-3}) : 1.6, 3.2, 6.4, 12.8, 15, 25 $1/k_{\text{wall/g}}$ (min) : 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 k_{OH} ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) : 5×10^{-12} , 1×10^{-11} , 3×10^{-11} , 5×10^{-11} , 7×10^{-11} , 1×10^{-10}	2880
3	Ultra-Fine	α : 0.1 C^* ($\mu\text{g m}^{-3}$) : 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 m_{wall} (mg m^{-3}) : 1.6, 3.2, 6.4 $1/k_{\text{wall/g}}$ (min) : 10, 15, 20 k_{OH} ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) : 5×10^{-12} - 1×10^{-10} by increments of 5×10^{-12}	1436
<i>other BBOA markers</i>			
4	Fine	α : 0.1 C^* ($\mu\text{g m}^{-3}$) : 0.5, 2, 5, 10, 15, 20, 25 m_{wall} (mg m^{-3}) : 1.6, 3.2, 6.4, 12.8, 15, 25 $1/k_{\text{wall/g}}$ (min) : 10, 15, 20 k_{OH} ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) : 5×10^{-12} , 1×10^{-11} , 3×10^{-11} , 5×10^{-11} , 7×10^{-11} , 1×10^{-10}	756

Table 2: Conditions tested for each iteration of the model in the case of levoglucosan as well as other BBOA markers (mannosan, coniferyl aldehyde, acetosyringone, and 3-guaiacyl propanol).

In a first iteration for which we consider the case of levoglucosan, the parameters are varied on a coarse grid. Table 2 reports the tested ranges. The particle mass accommodation coefficient α is set to either 0.1, 0.5 or 1. The equivalent organic mass concentration at the wall m_{wall} is set to 1.6, 3.2, 6.4, 12.8, 15 or 25 mg m^{-3} . The residence time $1/k_{\text{wall/g}}$ is set between 5 and 95 minutes with 10 minutes increments. The saturation mass concentration C_i^* is set to either 0.5, 2, 5, 10, 15, 20, or 25 $\mu\text{g m}^{-3}$. Finally, the rate constant k_{OH} is set to either 5×10^{-12} , 1×10^{-11} , 3×10^{-11} , 5×10^{-11} , 7×10^{-11} or $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Over 8 000 combinations are tested in this iteration.

This first iteration permits to yield satisfactory results (RMSE = 8 %, up to 351 %, average = 43.2 %, MB comprised between -35 % and 286 %, average = 25 %). The model is able to correctly predict the observed evolution of the concentration. We investigate the mean effect of each parameter on the performance of the model (RMSE) by means of a design of experiments (DOE) analysis in order to narrow down the ranges of the parameters that best fit the experimental data. The analysis was carried out using a full factorial design within the

statistical tool Minitab (Minitab 17, Minitab, Inc.). Figure 4 shows the average RMSE obtained for each level of each of the parameters to be optimized. While these plots only display an average response and by no means should be considered as the best optimum parameters, they nonetheless serve to narrow the ranges tested and to get a more general understanding of the process involved.

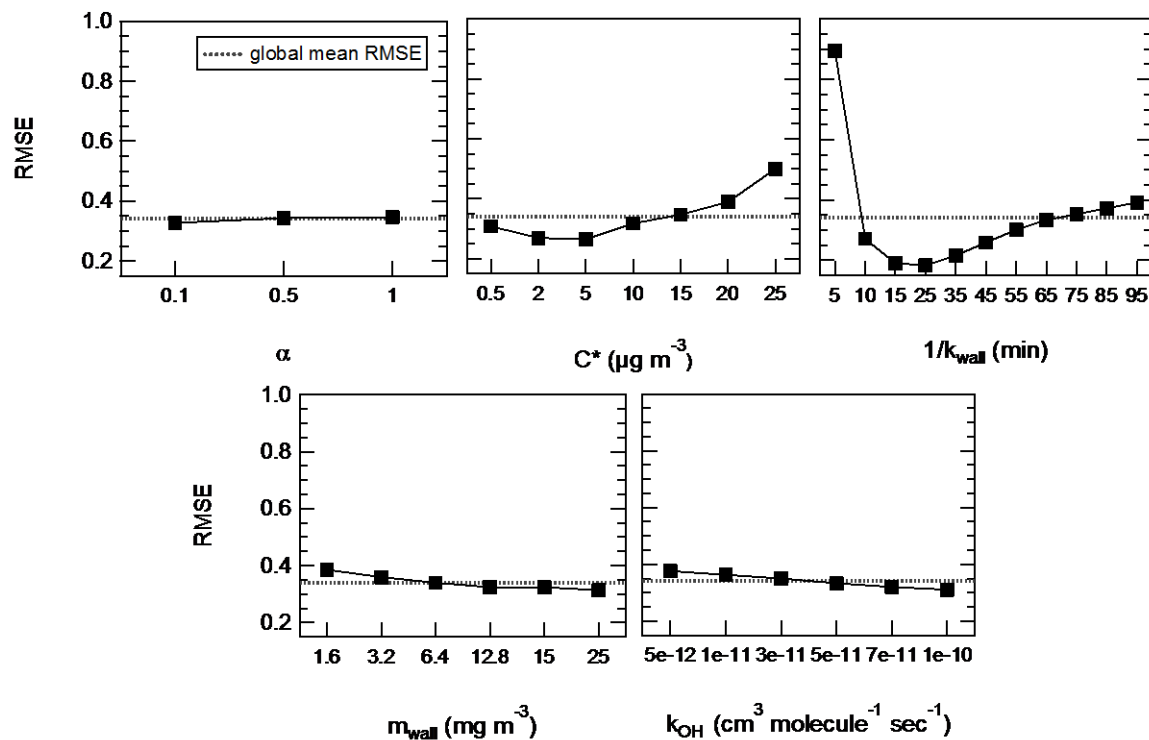


Figure 4: Influence of the factors on the model in the case of levoglucosan – mean effect plots for RMSE.

Overall the model is not sensitive to the particle mass accommodation coefficient α over the range tested. The mean RMSE for each of the three levels, 0.1, 0.5 and 1, are respectively 32.7 %, 34.3 %, and 34.7 %, thus an amplitude between the results of only 2 %. The accommodation coefficient is used to determine the condensation sink k_{sink} . The time scale for the condensation sink is on a few seconds to less than a couple of minutes (See Figure S1 in the supplementary information). It increases by approximately a factor of 2 within the range of accommodation coefficient values tested. The residence time $1/k_{\text{wall}/g}$ and C_i^* has the most influence on the response of the model as they contribute to vary the RMSE between 18.4 % and 89.4 % and between 26.6 % and 50 %, thus amplitudes of 71 % and 23 %. Even without considering a residence time of 5 minutes which appears as an extreme, the RMSE

still varies with the different levels on an amplitude of 21 %. Finally, the equivalent organic mass concentration of the wall m_{wall} and the rate constant k_{OH} has only a moderate impact within the range tested. The mean RMSE varies on an amplitude of 7 % and 6.5 %.

Typically, within the range tested lower saturation mass concentration between 2 and 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ contribute to improve the performances of the model. At $C_i^* = 0.5 \mu\text{g m}^{-3}$, we fail to systematically yield an acceptable result. The model underestimates every time the depletion (MB of 20 % to 30 %). The RMSE varies between 20 % and 35 %. The situation is somewhat more complex in regards to the residence time. A residence time comprised between 10 and 45 minutes increases the performances of the model. Best performances were obtained with a $1/k_{wall/g}$ comprised between 15 and 25 minutes. At $1/k_{wall/g} = 5$ minutes, the model is generally unable to predict the observed data. A look at the effect of the interactions between the parameters (See Figure S1 in the supplementary material) reveals this is especially true with higher saturation mass concentrations C_i^* . With a high C_i^* , thus assuming the compound is more volatile, and with a high vapor loss rate, the initial depletion is overestimated while the particulate-phase concentration of the compound later on increases (Figure S2). The residence time does not influence the response of the model in the case of lower saturation mass concentrations ($< 5 \mu\text{g m}^{-3}$) or as explicitly stated, a compound with a lower volatility have a lesser probability to partition in the gas-phase, thus its concentration in the particulate-phase cannot be driven by the vapor loss rate.

2. Fine grid – Results

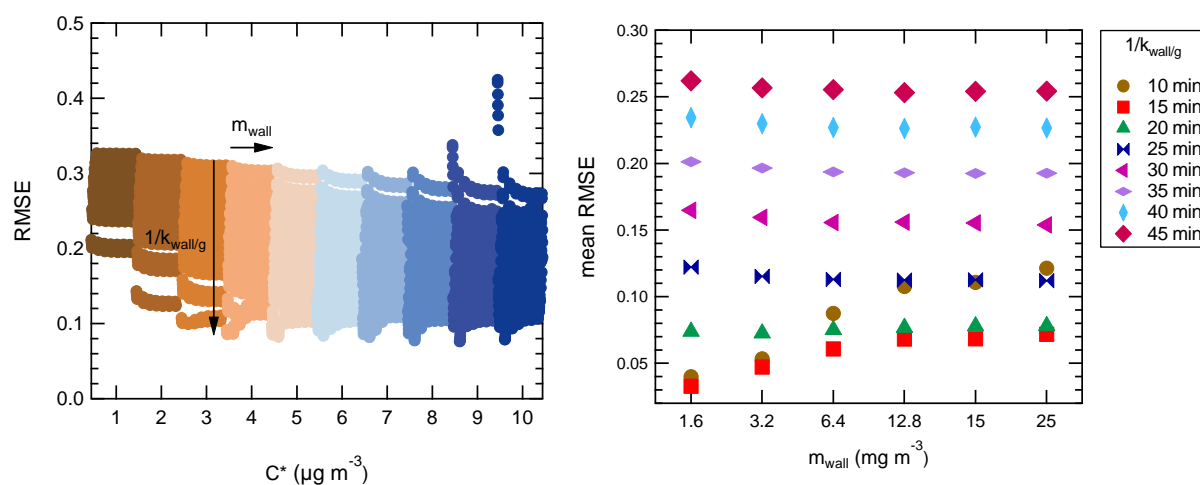


Figure 5: Influence of the different conditions (tested over a fine grid) on the performances (RMSE) of the model. The accommodation coefficient is set at 0.1. On the left, illustration of

the influence of the saturation mass concentration C_i^* parameter. Each condition with a same C_i^* is highlighted a specific color. On the right, illustration of the average influence of the loss rate constant of the vapors $k_{wall/g}$ and equivalent organic mass concentration of the wall m_{wall} on the performances of the model (average over the whole range of C_i^* tested).

In a second iteration, the parameters are varied over a finer grid (Table 2). The ranges are selected based upon the observations made after the first iteration. Considering the model is not sensitive to the particle mass accommodation coefficient α , this parameter is set at a constant value of 0.1. The m_{wall} and k_{OH} parameters are left unchanged as no definite conclusion could be drawn from the first iteration. The saturation concentration C_i^* is tested this time on a narrower range, between 1 and 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ with an increment of 1 $\mu\text{g m}^{-3}$. The residence time of the vapor is further tested between 10 and 45 minutes. These ranges yield over 3 000 combinations. The RMSE for each is plotted in Figure 5. Overall this finer grid allows for a better performance of the model. The RMSE varies between 7.63 % and 32.7 % (average = 19.8 %), and with a MB comprised between -22.2 % and 27.6 % (average = 12.4 %). At this level, the sensitivity of the saturation mass concentration C_i^* and residence time $1/k_{wall/g}$ is lesser than on the coarse grid. The response of the model varies respectively on an amplitude of 10 % (17.5 % to 27.5 %) and 14 % (13.5 % to 27.5 %). The influence of the equivalent organic mass concentration of the wall m_{wall} on the response of the model and the reactivity is decreased as well and is not significant within the studied range (amplitude < 1 % for the m_{wall} and < 3 % for the reactivity).

Parameter	Response of the model	RMSE < 15 %	RMSE < 12 %	RMSE < 10 %
C^* ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	sensitive	2 - 10	3 - 10	3 - 10
m_{wall} (mg.m^{-3})	not sensitive	1.6 - 25	1.6 - 25	1.6 - 6.4
$1/k_{wall/g}$ (min)	sensitive	10 - 30	10 - 25	10 - 20
k_{OH} ($\text{cm}^3.\text{molecules}^{-1}.\text{sec}^{-1}$)	not sensitive	$5 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-10}$	$5 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-10}$	$5 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-10}$

Table 3: Performance of the model for levoglucosan (iteration 2). Initial conditions for this run are presented in Table 2. The accommodation coefficient was set at 0.1. Best fit of the model data with the experimental measurements revealed a RMSE of 7.63 %.

Based on this iteration, we are able to determine the optimized range of parameters that best fit the experimental data (Table 3) and thus allow us to better understand the mechanism behind the observed depletion of levoglucosan. On Figure 7, we show the observed and best fit model (RMSE = 7.63 %, MB = 0.8 %, $R^2 = 0.84$). Overall, and as in the first iteration only the saturation mass concentration C_i^* and residence time explain the depletion of levoglucosan. Typically, considering a RMSE < 15 %, the optimal C_i^* is comprised between 2 and 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ and the $1/k_{wall/g}$ comprised between 10 and 35 minutes. With a higher degree of confidence (RMSE < 12 %), it is possible to narrow the range of acceptable C_i^* between 3 and 10 $\mu\text{g m}^{-3}$. One has to consider a RMSE < 10 % to narrow the range of acceptable values for the residence time $1/k_{wall/g}$ to 10 – 25 minutes. The optimized C_i^* range is higher than the values suggested by May et al. (2014) at 275 K, however as stated in section 3.2.1., a saturation concentration of less than 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ consistently failed to predict the depletion of levoglucosan observed during the experiment. The optimum range for the residence time is somewhat higher to that observed by Ye et al. (2016) on a chamber of about the same proportion (Teflon, 10 m^3 , 5.3 min) for levoglucosan but overall constant with the whole broad of SVOCs tested (15.7 min) (Figure S3). Note, these parameters as evidenced before (Figure S2) are intrinsically linked to one another, and not all combinations within the range proposed will yield satisfactory solutions. For instance in the case of a high C_i^* value, it is only when associated with a high residence time that one might observe a nice fit of the data. Overall, these results are more evidences for the semi-volatile nature of levoglucosan and show the depletion of levoglucosan in the chamber can simply be explained by the significant vapor wall loss occurring during the experiment, rather than the reactivity itself.

While the m_{wall} parameter fail to show a strong influence on the performances of the model at this level, and thus cannot be considered a critic parameter to explain the depletion, we note all solutions with a RMSE < 10 % have a m_{wall} value between 1.6 and 6.4 mg m^{-3} , therefore on the lower end of the tested range. Typically, a higher C_i^* associated with a lower m_{wall} does yield a better RMSE. This optimal range is lower than that expected based on the work by Matsunaga and Ziemman (2010) (10 mg m^{-3} for alcohol), but as mentioned before the residence time and saturation concentration considered here implies that a higher m_{wall} would only degrade the performance of the model by a margin of less than 1 %. Therefore, our results do not challenge the conclusions established by Matsunaga and Ziemman.

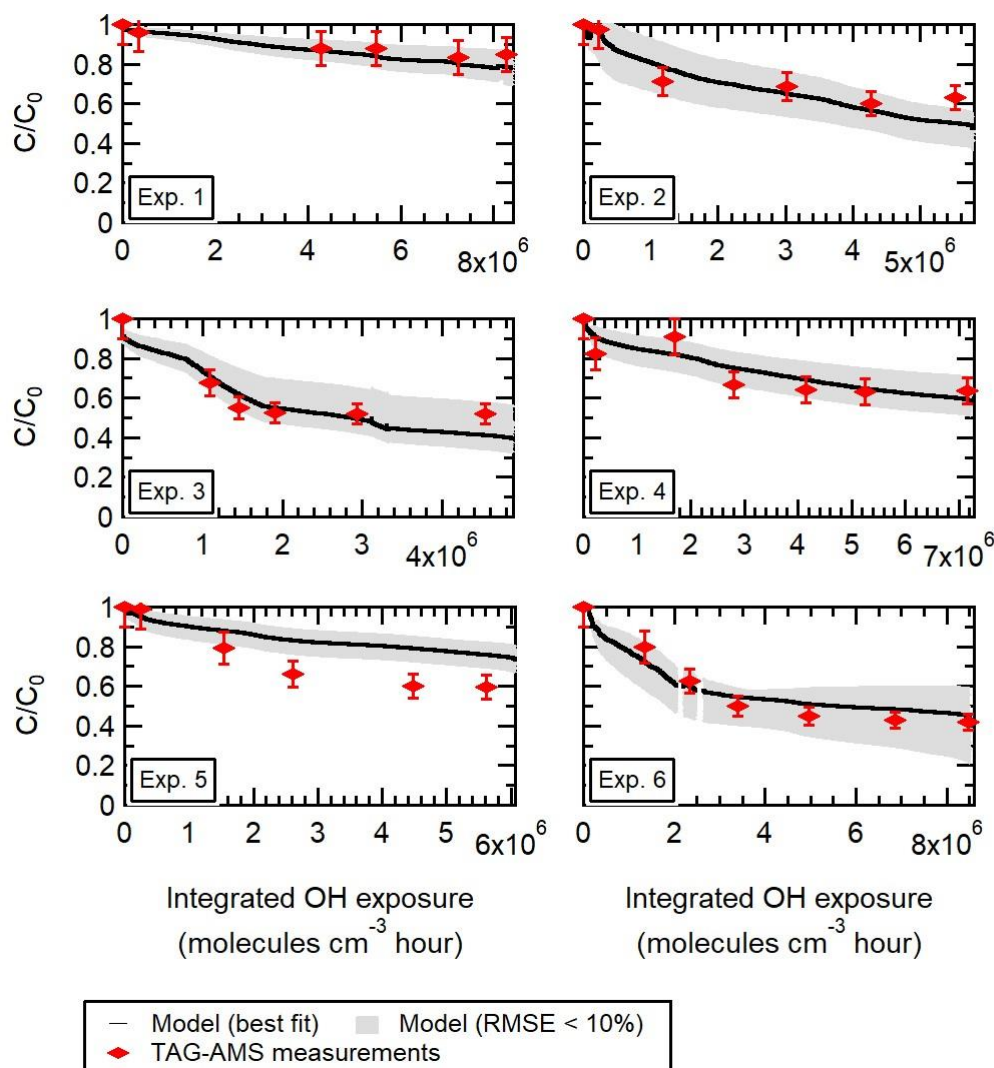


Figure 6: For each replicate, observed and modeled evolution during aging of the particulate-phase concentration of levoglucosan pWLC (and normalized to the initial concentration). The colored markers are the TAG-AMS measurements. The solid black line represents the best fit (with $\alpha = 0.1$, $C_i^* = 9 \mu\text{g.m}^{-3}$, $m_{\text{wall}} = 1600 \mu\text{g.m}^{-3}$, $1/k_{\text{wall}/w} = 15 \text{ min}$, $k_{\text{OH}} = 5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. RMSE = 7.63 %, mean bias = 0.008). The grey area are all the individual combinations with a RMSE < 10 % (see iteration 2).

While k_{OH} has little influence on the overall depletion occurring here, the reactivity remains an important parameter to determine. Atmospheric implications in the evidence of a high reaction rate of levoglucosan towards OH could be significant. Determining a meaningful range for the reaction rate constant k_{OH} is however more complex. While here a higher k_{OH} value appeared to overall improve the performances of the model, the RMSE still

did not vary by a significant range ($< 3\%$ as mentioned before) when varying the k_{OH} parameter. Furthermore, no trend among the best solutions (RMSE $< 10\%$) point toward a narrow range of k_{OH} values. To better illustrate the complexity of the matter, a third iteration is ran (ultrafine grid, Table 2). All the parameters but the reaction rate k_{OH} are varied on a grid with only the assumed optimized range determined in iteration 2. The particle mass accommodation coefficient α is set at 0.1. The saturation mass concentration C_i^* is tested between 3 and 10 $\mu\text{g m}^{-3}$, the equivalent organic mass concentration of the wall m_{wall} is tested between 1.6 – 6.4 mg m^{-3} , and the residence time $1/k_{wall/g}$ between 10 – 20 minutes. The reaction rate constant k_{OH} is varied with a finer resolution, between 5×10^{-12} and 1×10^{-10} $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ by increment of 5×10^{-12} $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Over 1 400 combinations are tested in this iteration. The RMSE varies between 7.63 % and 21 % (average = 12.0 %), with a MB ranging from -17.2 % to 16.2 % (average = 0.3 %). While the performances of the model now appear to be optimized with a reaction rate constant comprised between 5×10^{-12} and 2×10^{-11} $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, this is important to consider the small amplitude of the mean RMSE for this parameter (less than 1 %). This means that within the tested range, all the other parameters influence the response of the model more so than the reactivity does. Furthermore, these other parameters also influence the effect of the reactivity on the performances of the model. Here even a minor change in the conditions impacts the response toward the reactivity, and two sets of conditions relatively similar to one another can generate significant differences in terms of what is a pertinent k_{OH} . For instance, Figure 7 shows the RMSE for different levels of the k_{OH} in the case of two sets of conditions where the only parameter changing is the m_{wall} (1.6 to 3.2 mg m^{-3}). With the first set of conditions, the performances of the model are optimized with higher k_{OH} and with a local minima around 7×10^{-12} $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. With the second set of conditions, we obtained a mirror evolution of the RMSE where the performances of the model were optimized with lower rate constant and a local minimum around 3×10^{-12} $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Note also the range of RMSE at which the solution varied, here, between 10.1 % and 10.9 %, thus an amplitude of less than 1 %. Therefore, not only the reactivity of levoglucosan cannot be considered as the decisive parameter to explain the depletion of levoglucosan observed here, but we also demonstrate that the rate constant cannot be realistically approached with this method without a better constraint on the vapor loss rate and the saturation mass concentration.

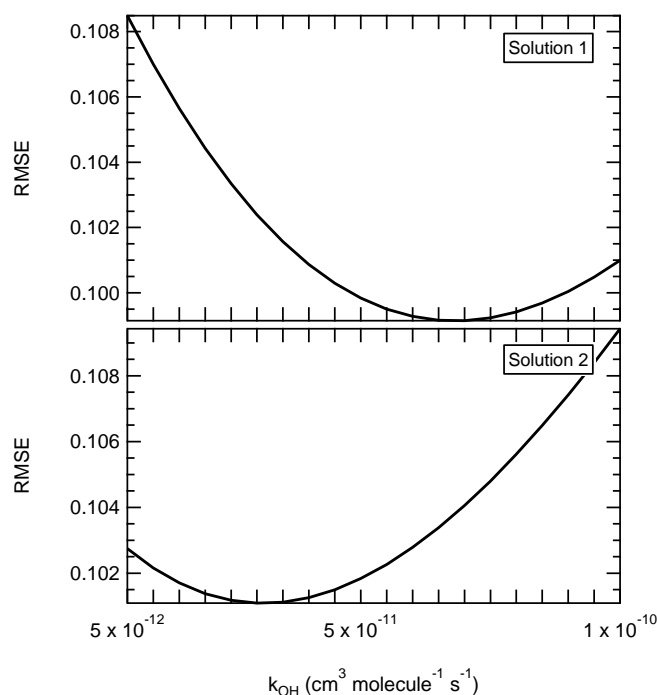


Figure 7: Effect of the reactivity on the performance of the model. The reaction rate constant k_{OH} was varied between 5×10^{-12} and $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ by increment of $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Other parameters were set as follow: solution 1 - $\alpha = 0.1$, $C_i^* = 8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $m_{wall} = 1.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $1/k_{wall/w} = 20 \text{ min}$. solution 2 - $\alpha = 0.1$, $C_i^* = 8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $m_{wall} = 3.2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $1/k_{wall/w} = 20 \text{ min}$.

iii. Extension to other BBOA Markers

Compound	min RMSE (%)	Solutions with a RMSE < 15 %*			
		C^* ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	$1/k_{wall/g}$ (min)	m_{wall} ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	k_{OH} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecules}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
Mannosan*	15.4	3 - 10	15 - 25	1.6 - 25	$5 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-10}$
Coniferyl Aldehyde	12.4	8 - 25	5 - 10	12.8 - 25	$5 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-10}$
3-Guaiacyl Propanol	11.3	4 - 25	5 - 15	3.2 - 25	$5 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-10}$
Acetosyringone	8	2 - 25	5 - 25	1.6 - 25	$5 \times 10^{-12} - 1 \times 10^{-10}$

*For Mannosan, RMSE < 16 %

Table 4: Performances of the model for BBOA markers (iteration 4). Initial conditions for this run are presented in Table 2. The accommodation coefficient was set at 0.1.

The lack of a determining effect by the degradation rate constant k_{OH} on the depletion of the particulate-phase concentration can be illustrated with other BBOA markers. We tested the model for mannosan and 3 methoxyphenols: coniferyl aldehyde, acetosyringone, and 3-guaiacyl propanol. The compounds are among the most abundant compounds after levoglucosan detected in the POA (Bertrand et al. 2017). We observed with the TAG-AMS a depletion of these compounds comprised between 40 % and 70 % (Figure S4). To run the model, we assumed the following parameters (Table 2): the particle mass accommodation coefficient α is set to 0.1. The equivalent organic mass concentration at the wall m_{wall} is set to 1.6, 3.2, 6.4, 12.8, 15 or 25 mg m^{-3} . The residence time $1/k_{wall/g}$ is set between 5 and 95 minutes with 10 minutes increments. The saturation mass concentration C_i^* is set to either 0.5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, or 25 $\mu\text{g m}^{-3}$. Finally, the rate constant k_{OH} is set to either 5×10^{-12} , 1×10^{-11} , 3×10^{-11} , 5×10^{-11} , 7×10^{-11} or 1×10^{-10} $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. A total of 5148 combinations are tested for each compound.

In Table 4 we report the results of the modelling. The RMSE of the best fit for each compound is reported as the minimum RMSE in the table, and is at under 15 % for the methoxyphenols (respectively 12.4, 11.3, and 8 % for coniferyl aldehyde, 3-guaiacyl propanol, and acetosyringone) and at 15.4 % for mannosan. Other than the best fit, and as shown on Figure S4 of the supplementary information, we consider that the combinations with a RMSE < 15 % (< 16 % for mannosan) are acceptable solutions as well. They represent less than 13 % of all combinations. We observe that the saturation mass concentration C_i^* of these sets of combinations range from 3 – 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ for mannosan, 8 – 25, 4 – 25 and 2 – 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ for the coniferyl aldehyde, 3-guaiacyl propanol, and acetosyringone. The residence time $1/k_{wall/g}$ ranges from 15 – 25 minutes for mannosan, 5 - 10, 5 - 15 and 5 – 25 minutes for the coniferyl aldehyde, 3-guaiacyl propanol, and acetosyringone. Thus similar to our observations made with levoglucosan, we find that only the combinations with a higher saturation mass concentration C_i^* associated with a lower residence time $1/k_{wall/g}$ can possibly explain the effective depletion of the compounds. It is not possible however to constrain the range of k_{OH} . All tested values show among the best solutions. We calculate that on average, a change in the rate constant k_{OH} only modifies the performances of the model by < 0.01 %. Here as well, the rate constant k_{OH} is not a determining parameter to explain the effective concentration depletion.

CONCLUSIONS

In light of the new findings regarding the importance of vapor wall loss in smog chambers (Teflon) and the semi-volatile behavior of many biomass burning markers including levoglucosan, we developed a systematic modelling strategy in order to better understand the depletion of the concentration of these compounds as measured by a TAG-AMS during smog chambers experiments. We attempted to model that depletion taking into account the different processes involved: vapor wall loss, particle wall loss, partitioning, and reactivity. As many of the parameters are virtually unknown or subjected to high uncertainties we adopted a brute force search approach. This thorough approach allowed us to predict the observed concentration of levoglucosan with a RMSE of 7.63 %, MB of 0.8 % and a $R^2 = 0.84$ between observed and simulated values. We determined a saturation concentration of the levoglucosan in the range of 3 – 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ and a residence time for the vapors on the order of 10 - 15 minutes. The model also succeeded in predicting the evolution of other markers (RMSE of mannosan = 14.4 %, RMSE of coniferyl aldehyde = 12.4 %, RMSE of 3-guaiacyl propanol = 11.3 % and RMSE of acetosyringone = 8 %). We determined the following C_i^* : 3 – 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ for mannosan, 8 – 25 $\mu\text{g m}^{-3}$, 4 for coniferyl aldehyde, 4 – 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ for 3-guaiacyl propanol, and 2 – 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ for acetosyringone, as well as a residence time $1/k_{wall/g}$ ranging from 15 – 25 minutes for mannosan, 5 – 10 minutes for coniferyl aldehyde, 5 – 15 minutes for 3-guaiacyl propanol and 5 – 25 minutes for acetosyringone. Overall, this approach clearly demonstrates the predominant role of the partitioning processes of the compounds towards the gas-phase and their subsequent loss at the walls, on both speed and magnitude of the depletion of levoglucosan and that of other markers in the smog chamber. Reactivity towards OH is, on the other hand, a non-or poorly sensitive parameter and appears to play only a minor role regarding the effective concentration depletion. Thus, the reaction rate k_{OH} cannot be determined precisely without a strong constraint of the whole set of physical parameters necessary to formally describe the various processes involved, and in the first rank of which the saturation concentration C^* . Therefore previously published levoglucosan-OH and more generally SVOC-OH rates constant inferred from smog chamber experiments must be, at least, considered with caution.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is funded by the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) under the grant 1562C0019 (Project VULCAIN), and the Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA) region. PSI acknowledges support from the SNF project WOOSHI and the Swiss National Science Foundation starting grant BSSGI0_155846. The authors gratefully acknowledge the MASSALYA instrumental platform (Aix Marseille Université, ice.univ-amu.fr).

REFERENCES

- Bai, J., Sun, X., Zhang, C., Xu, Y., Qi, C., 2013. The OH-initiated atmospheric reaction mechanism and kinetics for levoglucosan emitted in biomass burning. *Chemosphere* 93, 2004–2010. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.021
- Bonvalot, L., Tuna, T., Fagault, Y., Jaffrezo, J.-L., Jacob, V., Chevrier, F., Bard, E., 2016. Estimating contributions from biomass burning, fossil fuel combustion, and biogenic carbon to carbonaceous aerosols in the Valley of Chamonix: a dual approach based on radiocarbon and levoglucosan. *Atmospheric Chem. Phys.* 16, 13753–13772. doi:10.5194/acp-16-13753-2016
- Bozzetti, C., El Haddad, I., Salameh, D., Daellenbach, K.R., Fermo, P., Gonzalez, R., Minguillón, M.C., Iinuma, Y., Poulain, L., Müller, E., Slowik, J.G., Jaffrezo, J.-L., Baltensperger, U., Marchand, N., Prévôt, A.S.H., 2017. Organic aerosol source apportionment by offline-AMS over a full year in Marseille. *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.* 1–46. doi:10.5194/acp-2017-54
- Bruns, E.A., Krapf, M., Orasche, J., Huang, Y., Zimmermann, R., Drinovec, L., Močnik, G., El-Haddad, I., Slowik, J.G., Dommen, J., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2015. Characterization of primary and secondary wood combustion products generated under different burner loads. *Atmospheric Chem. Phys.* 15, 2825–2841. doi:10.5194/acp-15-2825-2015
- Crippa, M., DeCarlo, P.F., Slowik, J.G., Mohr, C., Heringa, M.F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C.F., Elsasser, M., Nicolas, J.B., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J.-L., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., 2013. Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris. *Atmospheric Chem. Phys.* 13, 961–981. doi:10.5194/acp-13-961-2013
- Donahue, N.M., Robinson, A.L., Pandis, S.N., 2009. Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. *Atmos. Environ.* 43, 94–106. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.055
- Erupe, M.E., Benson, D.R., Li, J., Young, L.-H., Verheggen, B., Al-Refai, M., Tahboub, O., Cunningham, V., Frimpong, F., Viggiano, A.A., Lee, S.-H., 2010. Correlation of aerosol nucleation rate with sulfuric acid and ammonia in Kent, Ohio: An atmospheric observation. *J. Geophys. Res.* 115. doi:10.1029/2010JD013942
- Esteve, W., Budzinski, H., Villenave, E., 2006. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. *Atmos. Environ.* 40, 201–211. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.07.053
- Fortenberry, C.F., Walker, M.J., Zhang, Y., Mitroo, D., Brune, W.H., Williams, B.J., 2017. Bulk and Molecular-Level Characterization of Laboratory-Aged Biomass Burning Organic Aerosol from Oak Leaf and Heartwood Fuels. *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.* 1–40. doi:10.5194/acp-2017-576
- Fuks, N.A., Sutugin, A.G., 1971. Highly Dispersed Aerosols (Vysokodispersne Aerozoli). DTIC Document.
- Hennigan, C.J., Miracolo, M.A., Engelhart, G.J., May, A.A., Presto, A.A., Lee, T., Sullivan, A.P., McMeeking, G.R., Coe, H., Wold, C.E., Hao, W.-M., Gilman, J.B., Kuster, W.C., de Gouw, J., Schichtel, B.A., J. L. Collett, Kreidenweis, S.M., Robinson, A.L., 2011. Chemical and physical transformations of organic aerosol from the photo-oxidation of open biomass burning emissions in an environmental chamber. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 7669–7686. doi:10.5194/acp-11-7669-2011
- Hennigan, C.J., Sullivan, A.P., Collett, J.L., Robinson, A.L., 2010. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophys. Res. Lett.* 37, n/a-n/a. doi:10.1029/2010GL043088
- Hildebrandt, L., Donahue, N.M., Pandis, S.N., 2009. High formation of secondary organic aerosol from the photo-oxidation of toluene. *Atmospheric Chem. Phys.* 9, 2973–2986.
- Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., Herrmann, H., 2010. Atmospheric Stability of Levoglucosan: A Detailed Laboratory and Modeling Study. *Environ. Sci. Technol.* 44, 694–699. doi:10.1021/es902476f
- Isaacman, G., Kreisberg, N.M., Yee, L.D., Worton, D.R., Chan, A.W.H., Moss, J.A., Hering, S.V., Goldstein, A.H., 2014. On-line derivatization for hourly measurements of gas- and particle-phase Semi-Volatile oxygenated organic

- compounds by Thermal desorption Aerosol Gas chromatography (SV-TAG). *Atmospheric Meas. Tech. Discuss.* 7, 7495–7529. doi:10.5194/amtd-7-7495-2014
- Jordan, T.B., Seen, A.J., Jacobsen, G.E., Gras, J.L., 2006. Radiocarbon determination of woodsmoke contribution to air particulate matter in Launceston, Tasmania. *Atmos. Environ.* 40, 2575–2582. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.024
- Julin, J., Winkler, P.M., Donahue, N.M., Wagner, P.E., Riipinen, I., 2014. Near-Unity Mass Accommodation Coefficient of Organic Molecules of Varying Structure. *Environ. Sci. Technol.* 48, 12083–12089. doi:10.1021/es501816h
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Dingenen, R.V., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., others, 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chem. Phys.* 5, 1053–1123.
- Kessler, S.H., Smith, J.D., Che, D.L., Worsnop, D.R., Wilson, K.R., Kroll, J.H., 2010. Chemical Sinks of Organic Aerosol: Kinetics and Products of the Heterogeneous Oxidation of Erythritol and Levoglucosan. *Environ. Sci. Technol.* 44, 7005–7010. doi:10.1021/es101465m
- Kulmala, M., Maso, M., Mäkelä, J.M., Pirjola, L., Väkevä, M., Aalto, P., Miikkulainen, P., Hämeri, K., O’ Dowd, C.D., 2001. On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Tellus B* 53, 479–490.
- La, Y.S., Camredon, M., Ziemann, P.J., Valorso, R., Matsunaga, A., Lannuque, V., Lee-Taylor, J., Hodzic, A., Madronich, S., Aumont, B., 2016. Impact of chamber wall loss of gaseous organic compounds on secondary organic aerosol formation: explicit modeling of SOA formation from alkane and alkene oxidation. *Atmospheric Chem. Phys.* 16, 1417–1431. doi:10.5194/acp-16-1417-2016
- Lai, C., Liu, Y., Ma, J., Ma, Q., He, H., 2014. Degradation kinetics of levoglucosan initiated by hydroxyl radical under different environmental conditions. *Atmos. Environ.* 91, 32–39. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.03.054
- Lambe, A.T., Chacon-Madrid, H.J., Nguyen, N.T., Weitkamp, E.A., Kreisberg, N.M., Hering, S.V., Goldstein, A.H., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2010. Organic Aerosol Speciation: Intercomparison of Thermal Desorption Aerosol GC/MS (TAG) and Filter-Based Techniques. *Aerosol Sci. Technol.* 44, 141–151. doi:10.1080/02786820903447206
- Lambe, A.T., Miracolo, M.A., Hennigan, C.J., Robinson, A.L., Donahue, N.M., 2009. Effective Rate Constants and Uptake Coefficients for the Reactions of Organic Molecular Markers (*n*-Alkanes, Hopanes, and Steranes) in Motor Oil and Diesel Primary Organic Aerosols with Hydroxyl Radicals. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8794–8800. doi:10.1021/es901745h
- Loza, C.L., Chan, A.W., Galloway, M.M., Keutsch, F.N., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2010. Characterization of vapor wall loss in laboratory chambers. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5074–5078.
- Matsunaga, A., Ziemann ‡, P.J., 2010. Gas-Wall Partitioning of Organic Compounds in a Teflon Film Chamber and Potential Effects on Reaction Product and Aerosol Yield Measurements. *Aerosol Sci. Technol.* 44, 881–892. doi:10.1080/02786826.2010.501044
- May, A.A., Saleh, R., Hennigan, C.J., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2012. Volatility of Organic Molecular Markers Used for Source Apportionment Analysis: Measurements and Implications for Atmospheric Lifetime. *Environ. Sci. Technol.* 46, 12435–12444. doi:10.1021/es302276t
- McMurry, P.H., Grosjean, D., 1985. Gas and aerosol wall losses in Teflon film smog chambers. *Environ. Sci. Technol.* 19, 1176–1182. doi:10.1021/es00142a006
- Pandis, S.N., Donahue, N.M., Murphy, B.N., Riipinen, I., Fountoukis, C., Karnezi, E., Patoulias, D., Skyllakou, K., 2013. Introductory lecture: Atmospheric organic aerosols: insights from the combination of measurements and chemical transport models. *Faraday Discuss.* 165, 9. doi:10.1039/c3fd00108c
- Pankow, J.F., Asher, W.E., 2008. SIMPOL. 1: a simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds. *Atmospheric Chem. Phys.* 8, 2773–2796.
- Platt, S.M., El Haddad, I., Zardini, A.A., Clairotte, M., Astorga, C., Wolf, R., Slowik, J.G., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Ježek, I., Drinovec, L., Močnik, G., Möhler, O., Richter, R., Barmet, P., Bianchi, F., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2013. Secondary organic aerosol formation from gasoline vehicle emissions in a new mobile environmental reaction chamber. *Atmospheric Chem. Phys.* 13, 9141–9158. doi:10.5194/acp-13-9141-2013
- Pope, C.A., Dockery, D.W., 2006. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 56, 709–742. doi:10.1080/10473289.2006.10464485
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C., 2007. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *J. Geophys. Res.* 112. doi:10.1029/2006JD008114
- Saleh, R., Khlystov, A., 2009. Determination of Activity Coefficients of Semi-Volatile Organic Aerosols Using the Integrated Volume Method. *Aerosol Sci. Technol.* 43, 838–846. doi:10.1080/02786820902959474
- Simoneit, B.R., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmos. Environ.* 33, 173–182.
- Sippula, O., 2010. Fine particle formation and emissions in biomass combustion.
- Socorro, J., Durand, A., Temime-Roussel, B., Gligorovski, S., Wortham, H., Quivet, E., 2016. The persistence of pesticides in atmospheric particulate phase: An emerging air quality issue 6, 33456.
- Trump, E.R., Epstein, S.A., Riipinen, I., Donahue, N.M., 2016. Wall effects in smog chamber experiments: A model study. *Aerosol Sci. Technol.* 50, 1180–1200. doi:10.1080/02786826.2016.1232858
- Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Pierce, J.R., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2007. Organic Aerosol Formation from Photochemical Oxidation of Diesel Exhaust in a Smog Chamber. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6969–6975. doi:10.1021/es070193r

- Williams, B.J., Goldstein, A.H., Kreisberg, N.M., Hering, S.V., 2006. An In-Situ Instrument for Speciated Organic Composition of Atmospheric Aerosols: Thermal Desorption Aerosol GC/MS-FID (TAG). *Aerosol Sci. Technol.* 40, 627–638. doi:10.1080/02786820600754631
- Williams, B.J., Jayne, J.T., Lambe, A.T., Hohaus, T., Kimmel, J.R., Sueper, D., Brooks, W., Williams, L.R., Trimborn, A.M., Martinez, R.E., Hayes, P.L., Jimenez, J.L., Kreisberg, N.M., Hering, S.V., Worton, D.R., Goldstein, A.H., Worsnop, D.R., 2014. The First Combined Thermal Desorption Aerosol Gas Chromatograph—Aerosol Mass Spectrometer (TAG-AMS). *Aerosol Sci. Technol.* 48, 358–370. doi:10.1080/02786826.2013.875114
- Ye, P., Ding, X., Hakala, J., Hofbauer, V., Robinson, E.S., Donahue, N.M., 2016. Vapor wall loss of semi-volatile organic compounds in a Teflon chamber. *Aerosol Sci. Technol.* 50, 822–834. doi:10.1080/02786826.2016.1195905
- Zhang, X., Cappa, C.D., Jathar, S.H., McVay, R.C., Ensberg, J.J., Kleeman, M.J., Seinfeld, J.H., 2014. Influence of vapor wall loss in laboratory chambers on yields of secondary organic aerosol. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111, 5802–5807. doi:10.1073/pnas.1404727111

Conclusions

La combustion de biomasse est une des principales sources de l'aérosol organique dans le milieu ambiant, particulièrement en hiver. L'aérosol de combustion de biomasse est un aérosol quasi exclusivement carboné dont la composition chimique très complexe est amenée à être modifiée au cours du processus de vieillissement dans l'atmosphère. Si la fraction primaire de ces émissions est relativement bien décrite dans la littérature, il n'existe que très peu d'informations relatives au potentiel de formation d'aérosol organique secondaire et à la modification de composition chimique de cet aérosol à l'échelle moléculaire une fois émis dans l'atmosphère.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la fraction secondaire de l'aérosol issu de différents appareillages pour le chauffage au bois résidentiel représentatifs de la politique de renouvellement mis en place par l'ADEME. Les expériences de vieillissement des émissions de la combustion de hêtre et de granulés dans trois poêles ont été menées en chambre de simulation atmosphérique au Paul Scherrer Institute. L'évolution des concentrations des émissions a été suivie pendant un temps équivalent à 5 heures dans l'atmosphère. Pour la première fois, le nouvel instrument TAG-AMS développé pour la spéciation en ligne de l'aérosol organique a été intégré au dispositif instrumental d'une chambre de simulation.

En premier lieu, ces expériences ont permis de mettre en évidence le potentiel important de formation d'aérosol organique secondaire par les appareillages de type poêle à bois. En moyenne, les concentrations en aérosol organique total augmentent d'un facteur 5 au cours du vieillissement atmosphérique. En ce sens, l'aérosol organique secondaire formé à partir des émissions primaires de ce type d'appareillage représente la fraction majoritaire des émissions en phase particulaire après vieillissement. La prise en compte du potentiel de formation d'aérosol secondaire apparaît donc cruciale pour appréhender l'impact global des émissions de combustion de biomasse.

De manière générale, les facteurs d'émission moyens de la fraction carbonée de l'aérosol par les trois appareillages testés vont dans le sens des progrès technologiques apportés pour limiter les émissions. Le poêle à bois le plus ancien (5 étoiles) est le plus émetteur (4266 mg.kg^{-1} , en considérant le potentiel de formation d'aérosol secondaire) devant le poêle à bois moderne (7 étoiles, 2833 mg.kg^{-1}), tandis que le poêle à granulés (5 étoiles) est le moins émetteur des trois (1407 mg.kg^{-1}). En se basant sur ces résultats moyens, on estime à 85 % la probabilité de diminuer les émissions de $\text{PM}_{2.5}$ par un facteur 1.5 en utilisant les poêles les plus modernes, et 100 % de diminution par un facteur 2.5 en ne considérant que le poêle à granulés.

Néanmoins, il convient de préciser et de nuancer ces résultats. D'abord, les différents réplicas des tests ont permis de mettre en évidence la grande variabilité entre les facteurs

d'émission des poêles à bois. Les différences entre les facteurs d'émission les plus bas et les facteurs d'émission les plus hauts peuvent atteindre un facteur 8. Il a été montré que cette variabilité était principalement liée à l'efficacité de combustion. Ainsi les facteurs d'émission dépendent plus de l'habileté de l'utilisateur à maintenir la combustion dans des conditions de *flaming* que de la technologie du poêle à bois à proprement parler.

Le poêle à granulés en revanche, automatique, n'a lui montré aucune variabilité significative. A la lumière de ces résultats il apparait que le poêle à granulés est le plus performant, le plus fiable, et le moins polluant des trois appareillages testés au regard des émissions de PM_{2,5}. Il est toutefois important de noter la très large quantité de *black carbon* émise par ce poêle. Avant toute généralisation, ce résultat devra être confirmé sur une plus large gamme de poêle à granulés. Si ce résultat venait à être confirmé, une généralisation des poêles à granulés pourrait entraîner une hausse significative des concentrations en BC dans les centres urbains et ne serait pas sans poser problème d'un point de vue sanitaire et climatique.

Les expériences ont également mis en évidence la formation extrêmement rapide de l'aérosol organique secondaire. Une heure de vieillissement atmosphérique suffit pour atteindre les concentrations maximales observées. Durant ce même temps, la composition chimique de l'aérosol organique est très largement modifiée. Après une heure de vieillissement atmosphérique le spectre de masse de l'aérosol organique primaire n'est plus statistiquement (R^2) différent de celui de l'aérosol organique âgé. Ce comportement permet d'expliquer, dans une certaine mesure, les contributions importantes de la fraction secondaire résolue par les études de *source apportionment* dans les milieux très fortement impactés par la combustion de biomasse.

L'étude de la composition chimique de l'aérosol organique par le TAG-AMS a permis d'identifier et de quantifier près de 70 marqueurs organiques. Ils représentent en moyenne près de 50 % de la concentration en masse de l'aérosol organique primaire. Cependant cette fraction diminue de manière très significative au cours du vieillissement, puisqu'après 5 heures de vieillissement atmosphérique ces marqueurs représentent moins de 10 % de la concentration en masse de l'aérosol organique total.

L'étude de l'évolution des concentrations de ces marqueurs pendant le vieillissement a permis de les classer en 3 catégories :

- Les composés primaires,
- Les composés primaires non-conventionnels,
- Les composés secondaires.

Les composés primaires représentent les composés émis pendant la combustion et dont la concentration diminue au cours du vieillissement. Cette catégorie regroupe les principaux marqueurs de combustion de biomasse, dont le lévoglucosan. Les composés secondaires sont les composés formés au cours du vieillissement, principalement des nitrocatechols et des méthyl-nitrocatechols. Ils peuvent représenter jusqu'à 4 % - 5 % de la concentration en masse de l'aérosol organique au cours du vieillissement. Enfin, la catégorie des composés primaires

non-conventionnels désigne les composés émis lors de la combustion et dont la concentration augmente au cours du vieillissement. Cette catégorie est principalement composée de méthoxyphénols. Deux hypothèses sont posées pour tenter d'expliquer l'évolution inattendue de ces composés. Outre la possibilité qu'ils soient également des produits d'oxydation de précurseurs émis lors de la combustion, on ne peut pas totalement exclure que l'augmentation de leur concentration au cours du temps puisse reposer sur un effet de partitionnement de la fraction gazeuse vers la phase particulaire à mesure que la masse de l'aérosol organique, et donc le puit de condensation, augmente. Compte tenu de l'importance des pertes aux parois de la phase gazeuse, l'hypothèse que ces composés résultent également de processus d'oxydation apparaît comme la plus probable.

Le lévoglucosan est le principal marqueur de combustion de biomasse pour les études de *source apportionment*. Il représente ici près de 30 % en moyenne de la concentration en masse de l'aérosol organique primaire. Après 5 heures de vieillissement atmosphérique, sa concentration a diminué de 20 % - 50 % par rapport à sa concentration initiale. Cette décroissance résulte d'une somme de processus complexes et ne peut être attribuée qu'à sa seule réactivité. La simulation de cette décroissance par un modèle intégrant l'ensemble des différents processus mis en jeu dans les expériences en chambre de simulation (pertes aux parois des phases particulaire et gazeuse, réactivité, partitionnement gaz-particules) a ainsi permis de confirmer la nature semi-volatile du lévoglucosan et de mettre en évidence le rôle significatif des pertes aux parois de la phase gazeuse sur cette évolution. La réactivité, contrairement aux résultats attendus, n'apparaît pas comme le critère déterminant pour expliquer cette diminution des concentrations. En outre, l'exercice de modélisation met en évidence que dans l'état actuel des connaissances où la concentration de saturation du composé et la vitesse de pertes aux parois de la phase gazeuse ne peuvent encore être parfaitement contraints, il est extrêmement difficile de déterminer les constantes cinétiques de dégradation des composés semi-volatils en chambre de simulation. Cette étude pose alors clairement la question de la pertinence des constantes cinétiques préalablement calculés en chambre de simulation atmosphérique.

A la lumière des résultats présentés ici, le travail spécifique sur la détermination des concentrations de saturation doit être poursuivi et intensifié.

Il apparaît également important de reconsidérer les hypothèses sous-jacentes aux modèles de *source apportionment* reposant, soit sur la conservation de la signature chimique de l'aérosol entre le point d'émission et le site récepteur pour les modèles de type CMB, soit sur une signature chimique constante au cours du temps pour les approches PMF. Cette question est éminemment complexe et il ne s'agit pas ici d'en remettre en cause ni le principe ni l'ensemble des progrès accomplis dans le domaine. Toutefois, il apparaît qu'une sélection plus rigoureuse des marqueurs organiques basée particulièrement sur leur volatilité et leur réactivité doit être effectuée. Bien que complexe à mettre en place, contraindre ces modèles avec la concentration totale en PM et la température, principaux paramètres gouvernant la concentration en phase particulaire d'un composé semi-volatile, pourrait constituer une piste pertinente de travail.

Aussi, des mesures plus systématiques du nitrocatéchol et des méthyl-nitrocatéchols constitueraient des appuis précieux permettant d'évaluer l'impact global (primaire et secondaire) des combustions de biomasses sur la charge atmosphérique en particules. Leur implémentation dans les modèles de *source apportionment* constitue également une piste de réflexion pertinente. Se pose dès lors pour ces marqueurs la question de leur volatilité et de leur réactivité atmosphérique. En outre, il convient de rappeler que ces marqueurs sont rapidement formés. Or, une technique instrumentale à faible résolution temporelle ne permettrait pas de mettre en avant leur aspect secondaire et de les distinguer d'autres marqueurs de combustion de biomasse comme le lévoglucosan. Dès lors, leur intégration dans les études de *source apportionment* pourrait ne pas s'avérer pertinente.

Enfin, il faudrait améliorer la caractérisation de l'aérosol organique secondaire qui comme mentionnée ci-dessus représente une fraction significative voire majoritaire de l'aérosol issu des émissions de combustion de biomasse. Ici seule une fraction minoritaire a été identifiée. Or connaître la nature de ces composés est la clé pour préciser et nuancer le travail de la communauté sur l'impact des émissions de la combustion de biomasse sur le climat et sur notre santé. A long terme, il s'agira de ne plus appréhender les particules fines dans les milieux ambiants seulement en termes de concentration massique mais également en termes de toxicité. C'est déjà l'objectif de plusieurs études qui évaluent le potentiel oxydant des émissions et donc la toxicité potentielle de celles-ci.

Bibliographie

- ADEME, 2016. Le bois biomasse [WWW Document]. www.ademe.fr. URL <http://www.ademe.fr/expertises/energies-renouvelables-enr-production-reseaux-stockage/passer-a-l'action/produire-chaleur/dossier/bois-biomasse/chauffage-domestique-bois> (accessed 3.20.17).
- ADEME, 2014. Charte de qualité "Flamme Verte" : Appareils de chauffage indépendants au bois.
- ADEME, 2013. Etude sur le chauffage domestique au bois: marchés et approvisionnement.
- Aiken, A.C., DeCarlo, P.F., Kroll, J.H., Worsnop, D.R., Huffman, J.A., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Mohr, C., Kimmel, J.R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P.J., Canagaratna, M.R., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Prevot, A.S.H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U., Jimenez, J.L., 2008. O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4478–4485. doi:10.1021/es703009q
- Aljawhary, D., Lee, A.K.Y., Abbatt, J.P.D., 2013. High-resolution chemical ionization mass spectrometry (ToF-CIMS): application to study SOA composition and processing. *Atmospheric Meas. Tech.* 6, 3211–3224. doi:10.5194/amt-6-3211-2013
- Allemand, N., 2003. Estimation des émissions de polluants liées à la combustion du bois en France. *Cent. Interprofessionnel Tech. D'Etudes Pollut. Atmos. CITEPA* 40p.
- Alves, C., Gonçalves, C., Fernandes, A.P., Tarelho, L., Pio, C., 2011. Fireplace and woodstove fine particle emissions from combustion of western Mediterranean wood types. *Atmospheric Res.* 101, 692–700. doi:10.1016/j.atmosres.2011.04.015
- Amann, M., Bertok, I., Cofala, J., Gyarmas, F., Heyes, C., Klimont, Z., Schöpp, W., Winiwarter, W., 2005. Baseline scenarios for the clean air for Europe (CAFE) programme. *Final Rep.* 79.
- Anca-Couce, A., 2016. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Prog. Energy Combust. Sci.* 53, 41–79. doi:10.1016/j.pecs.2015.10.002
- Andreae, M.O., Gelencsér, A., 2006. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chem. Phys.* 6, 3131–3148.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmos. Environ.* 37, 197–219. doi:10.1016/S1352-2310(03)00391-1
- Atkinson, R., Tuazon, E.C., Aschmann, S.M., 1995. Products of the Gas-Phase Reactions of O₃ with Alkenes. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1860–1866. doi:10.1021/es00007a025
- Aumont, B., Szopa, S., Madronich, S., 2005. Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach. *Atmospheric Chem. Phys.* 5, 2497–2517.
- Aumont, B., Valorso, R., Mouchel-Vallon, C., Camredon, M., Lee-Taylor, J., Madronich, S., 2012. Modeling SOA formation from the oxidation of intermediate volatility n-alkanes. *Atmospheric Chem. Phys.* 12, 7577–7589. doi:10.5194/acp-12-7577-2012
- Bärfver, L.S., Leckner, B., Tullin, C., Berntsen, M., 2011. Particle emissions from pellets stoves and modern and old-type wood stoves. *Biomass Bioenergy* 35, 3648–3655. doi:10.1016/j.biombioe.2011.05.027
- Bai, J., Sun, X., Zhang, C., Xu, Y., Qi, C., 2013. The OH-initiated atmospheric reaction mechanism and kinetics for levoglucosan emitted in biomass burning. *Chemosphere* 93, 2004–2010. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.021
- Barmet, P., Dommen, J., DeCarlo, P.F., Tritscher, T., Praplan, A.P., Platt, S.M., Prévôt, A.S.H., Donahue, N.M., Baltensperger, U., 2012. OH clock determination by proton transfer reaction mass spectrometry at an environmental chamber. *Atmospheric Meas. Tech.* 5, 647–656. doi:10.5194/amt-5-647-2012
- Beekmann, M., Prévôt, A.S.H., Drewnick, F., Sciare, J., Pandis, S.N., Denier van der Gon, H.A.C., Crippa, M., Freutel, F., Poulain, L., Gherzi, V., Rodriguez, E., Beirle, S., Zotter, P., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Bressi, M., Fountoukis, C., Petetin, H., Szidat, S., Schneider, J., Rosso, A., El Haddad, I., Megaritis, A., Zhang, Q.J., Michoud, V., Slowik, J.G., Moukhtar, S., Kolmonen, P., Stohl, A., Eckhardt, S., Borbon, A., Gros, V., Marchand, N., Jaffrezo, J.L., Schwarzenboeck, A., Colomb, A., Wiedensohler, A., Borrmann, S., Lawrence, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., 2015. In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris megacity. *Atmospheric Chem. Phys.* 15, 9577–9591. doi:10.5194/acp-15-9577-2015
- Belis, C.A., Favez, O., Harrison, R.M., Larsen, B.R., Amato, F., El Haddad, I., Hopke, P.K., Nava, S., Paatero, P., Prévôt, A., Quass, U., Vecchi, R., Viana, M., European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, 2014. European guide on air pollution source apportionment with receptor models. Publications Office, Luxembourg.

- Bertram, T.H., Kimmel, J.R., Crisp, T.A., Ryder, O.S., Yatavelli, R.L.N., Thornton, J.A., Cubison, M.J., Gonin, M., Worsnop, D.R., 2011. A field-deployable, chemical ionization time-of-flight mass spectrometer. *Atmospheric Meas. Tech.* 4, 1471–1479. doi:10.5194/amt-4-1471-2011
- Blanc, P., Connan, J., 1992. Origin and occurrence of 25-norhopanes: a statistical study. *Org. Geochem.* 18, 813–828. doi:10.1016/0146-6380(92)90050-8
- Bond, T.C., 2004. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *J. Geophys. Res.* 109. doi:10.1029/2003JD003697
- Bond, T.C., Bhardwaj, E., Dong, R., Jogani, R., Jung, S., Roden, C., Streets, D.G., Trautmann, N.M., 2007. Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850–2000. *Glob. Biogeochem. Cycles* 21, n/a-n/a. doi:10.1029/2006GB002840
- Bond, T.C., Doherty, S.J., Fahey, D.W., Forster, P.M., Berntsen, T., DeAngelo, B.J., Flanner, M.G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P.K., Sarofim, M.C., Schultz, M.G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S.K., Hopke, P.K., Jacobson, M.Z., Kaiser, J.W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J.P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S.G., Zender, C.S., 2013. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 118, 5380–5552. doi:10.1002/jgrd.50171
- Bonvalot, L., Tuna, T., Fagault, Y., Jaffrezo, J.-L., Jacob, V., Chevrier, F., Bard, E., 2016. Estimating contributions from biomass burning, fossil fuel combustion, and biogenic carbon to carbonaceous aerosols in the Valley of Chamonix: a dual approach based on radiocarbon and levoglucosan. *Atmospheric Chem. Phys.* 16, 13753–13772. doi:10.5194/acp-16-13753-2016
- Boström, C.-E., Gerde, P., Hanberg, A., Jernström, B., Johansson, C., Kyrklund, T., Rannug, A., Törnqvist, M., Victorin, K., Westerholm, R., 2002. Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environ. Health Perspect.* 110, 451–488.
- Bozzetti, C., El Haddad, I., Salameh, D., Daellenbach, K.R., Fermo, P., Gonzalez, R., Minguillón, M.C., Iinuma, Y., Poulain, L., Müller, E., Slowik, J.G., Jaffrezo, J.-L., Baltensperger, U., Marchand, N., Prévôt, A.S.H., 2017. Organic aerosol source apportionment by offline-AMS over a full year in Marseille. *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.* 1–46. doi:10.5194/acp-2017-54
- Brandelet, 2016. Caractérisation physico-chimique des particules issues du chauffage domestique au bois. Thèse de l'Université de Lorraine.
- Bruns, E.A., El Haddad, I., Slowik, J.G., Kilic, D., Klein, F., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2016. Identification of significant precursor gases of secondary organic aerosols from residential wood combustion. *Sci. Rep.* 6. doi:10.1038/srep27881
- Bruns, E.A., Krapf, M., Orasche, J., Huang, Y., Zimmermann, R., Drinovec, L., Močnik, G., El-Haddad, I., Slowik, J.G., Dommen, J., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2015. Characterization of primary and secondary wood combustion products generated under different burner loads. *Atmospheric Chem. Phys.* 15, 2825–2841. doi:10.5194/acp-15-2825-2015
- Budisulistiorini, S.H., Canagaratna, M.R., Croteau, P.L., Marth, W.J., Baumann, K., Edgerton, E.S., Shaw, S.L., Knipping, E.M., Worsnop, D.R., Jayne, J.T., Gold, A., Surratt, J.D., 2013. Real-Time Continuous Characterization of Secondary Organic Aerosol Derived from Isoprene Epoxydiols in Downtown Atlanta, Georgia, Using the Aerodyne Aerosol Chemical Speciation Monitor. *Environ. Sci. Technol.* 47, 5686–5694. doi:10.1021/es400023n
- Cappellin, L., Karl, T., Probst, M., Ismailova, O., Winkler, P.M., Soukoulis, C., Aprea, E., Märk, T.D., Gasperi, F., Biasioli, F., 2012. On Quantitative Determination of Volatile Organic Compound Concentrations Using Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2283–2290. doi:10.1021/es203985t
- Carbone, S., Aurela, M., Saarnio, K., Saarikoski, S., Timonen, H., Frey, A., Sueper, D., Ulbrich, I.M., Jimenez, J.L., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Hillamo, R.E., 2014. Wintertime Aerosol Chemistry in Sub-Arctic Urban Air. *Aerosol Sci. Technol.* 48, 313–323. doi:10.1080/02786826.2013.875115
- Carlton, A.G., Wiedinmyer, C., Kroll, J.H., 2009. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmospheric Chem. Phys.* 9, 4987–5005.
- Chacon-Madrid, H.J., Donahue, N.M., 2011. Fragmentation vs. functionalization: chemical aging and organic aerosol formation. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 10553–10563. doi:10.5194/acp-11-10553-2011
- Chang, R.Y.-W., Slowik, J.G., Shantz, N.C., Vlasenko, A., Liggio, J., Sjostedt, S.J., Leitch, W.R., Abbatt, J.P.D., 2010. The hygroscopicity parameter (κ) of ambient organic aerosol at a field site subject to biogenic and anthropogenic influences: relationship to degree of aerosol oxidation. *Atmospheric Chem. Phys.* 10, 5047–5064. doi:10.5194/acp-10-5047-2010
- Corbin, J.C., Keller, A., Lohmann, U., Burtscher, H., Sierau, B., Mensah, A.A., 2015. Organic Emissions from a Wood Stove and a Pellet Stove Before and After Simulated Atmospheric Aging. *Aerosol Sci. Technol.* 49, 1037–1050. doi:10.1080/02786826.2015.1079586
- Crenn, V., Sciare, J., Croteau, P.L., Verlhac, S., Fröhlich, R., Belis, C.A., Aas, W., Äijälä, M., Alastuey, A., Artiñano, B., Baisnée, D., Bonnaire, N., Bressi, M., Canagaratna, M., Canonaco, F., Carbone, C., Cavalli, F., Coz, E., Cubison, M.J., Esser-Gietl, J.K., Green, D.C., Gros, V., Heikkinen, L., Herrmann, H., Lunder, C.,

- Minguillón, M.C., Močnik, G., O'Dowd, C.D., Ovadnevaite, J., Petit, J.-E., Petralia, E., Poulain, L., Priestman, M., Riffault, V., Ripoll, A., Sarda-Estève, R., Slowik, J.G., Setyan, A., Wiedensohler, A., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., Jayne, J.T., Favez, O., 2015. ACTRIS ACSM intercomparison – Part I: Reproducibility of concentration and fragment results from 13 individual Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitors (Q-ACSM) and consistency with Time-of-Flight ACSM (ToF-ACSM), High Resolution ToF Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) and other co-located instruments. *Atmospheric Meas. Tech. Discuss.* 8, 7239–7302. doi:10.5194/amtd-8-7239-2015
- Crippa, M., Canonaco, F., Lanz, V.A., Äijälä, M., Allan, J.D., Carbone, S., Capes, G., Ceburnis, D., Dall'Osto, M., Day, D.A., DeCarlo, P.F., Ehn, M., Eriksson, A., Freney, E., Hildebrandt Ruiz, L., Hillamo, R., Jimenez, J.L., Junninen, H., Kiendler-Scharr, A., Kortelainen, A.-M., Kulmala, M., Laaksonen, A., Mensah, A.A., Mohr, C., Nemitz, E., O'Dowd, C., Ovadnevaite, J., Pandis, S.N., Petäjä, T., Poulain, L., Saarikoski, S., Sellegri, K., Swietlicki, E., Tiitta, P., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2014. Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach. *Atmospheric Chem. Phys.* 14, 6159–6176. doi:10.5194/acp-14-6159-2014
- Crippa, M., DeCarlo, P.F., Slowik, J.G., Mohr, C., Heringa, M.F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C.F., Elsassner, M., Nicolas, J.B., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J.-L., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., 2013. Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris. *Atmospheric Chem. Phys.* 13, 961–981. doi:10.5194/acp-13-961-2013
- Crump, J.G., Seinfeld, J.H., 1981. Turbulent deposition and gravitational sedimentation of an aerosol in a vessel of arbitrary shape. *J. Aerosol Sci.* 12, 405–415. doi:10.1016/0021-8502(81)90036-7
- Cubison, M.J., Ortega, A.M., Hayes, P.L., Farmer, D.K., Day, D., Lechner, M.J., Brune, W.H., Apel, E., Diskin, G.S., Fisher, J.A., Fuelberg, H.E., Hecobian, A., Knapp, D.J., Mikoviny, T., Riemer, D., Sachse, G.W., Sessions, W., Weber, R.J., Weinheimer, A.J., Wisthaler, A., Jimenez, J.L., 2011. Effects of aging on organic aerosol from open biomass burning smoke in aircraft and laboratory studies. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 12049–12064. doi:10.5194/acp-11-12049-2011
- Cutler, R.G., 1991. Human longevity and aging: possible role of reactive oxygen species. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 621, 1–28.
- Daellenbach, K.R., Stefenelli, G., Bozzetti, C., Vlachou, A., Fermo, P., Gonzalez, R., Piazzalunga, A., Colombi, C., Canonaco, F., Hueglin, C., Kasper-Giebl, A., Jaffrezo, J.-L., Bianchi, F., Slowik, J.G., Baltensperger, U., El Haddad, I., Prévôt, A.S.H., 2017. Long-term chemical analysis and organic aerosol source apportionment at 9 sites in Central Europe: Source identification and uncertainty assessment. *Atmos Chem Phys Discuss* 2017, 1–36. doi:10.5194/acp-2017-124
- Dales, R.E., Cakmak, S., Vidal, C.B., 2009. Air Pollution and Hospitalization for Headache in Chile. *Am. J. Epidemiol.* 170, 1057–1066. doi:10.1093/aje/kwp217
- de Gouw, J.A., 2005. Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002. *J. Geophys. Res.* 110. doi:10.1029/2004JD005623
- de Gouw, J.A., 2003. Validation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002. *J. Geophys. Res.* 108. doi:10.1029/2003JD003863
- de Gouw, J.A., Brock, C.A., Atlas, E.L., Bates, T.S., Fehsenfeld, F.C., Goldan, P.D., Holloway, J.S., Kuster, W.C., Lerner, B.M., Matthew, B.M., Middlebrook, A.M., Onasch, T.B., Peltier, R.E., Quinn, P.K., Senff, C.J., Stohl, A., Sullivan, A.P., Trainer, M., Warneke, C., Weber, R.J., Williams, E.J., 2008. Sources of particulate matter in the northeastern United States in summer: 1. Direct emissions and secondary formation of organic matter in urban plumes. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 113, n/a-n/a. doi:10.1029/2007JD009243
- DeCarlo, P.F., Kimmel, J.R., Trimborn, A., Northway, M.J., Jayne, J.T., Aiken, A.C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K.S., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., 2006. Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer. *Anal. Chem.* 78, 8281–8289. doi:10.1021/ac061249n
- DeCarlo, P.F., Ulbrich, I.M., Crouse, J., de Foy, B., Dunlea, E.J., Aiken, A.C., Knapp, D., Weinheimer, A.J., Campos, T., Wennberg, P.O., Jimenez, J.L., 2010. Investigation of the sources and processing of organic aerosol over the Central Mexican Plateau from aircraft measurements during MILAGRO. *Atmospheric Chem. Phys.* 10, 5257–5280. doi:10.5194/acp-10-5257-2010
- Delmas, R., 2005. *Physique et chimie de l'atmosphère*. Belin.
- Dentener, F., Kinne, S., Bond, T., Boucher, O., Cofala, J., Generoso, S., Ginoux, P., Gong, S., Hoelzemann, J.J., Ito, A., Marelli, L., Penner, J.E., Putaud, J.-P., Textor, C., Schulz, M., van der Werf, G.R., Wilson, J., 2006. Emissions of primary aerosol and precursor gases in the years 2000 and 1750 prescribed data-sets for AeroCom. *Atmos Chem Phys* 6, 4321–4344. doi:10.5194/acp-6-4321-2006
- DeWitt, H.L., Hellebust, S., Temime-Roussel, B., Ravier, S., Polo, L., Jacob, V., Buisson, C., Charron, A., André, M., Pasquier, A., Besombes, J.L., Jaffrezo, J.L., Wortham, H., Marchand, N., 2015. Near-highway aerosol and gas-phase measurements in a high-diesel environment. *Atmospheric Chem. Phys.* 15, 4373–4387. doi:10.5194/acp-15-4373-2015

- Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.E., 1993. An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities. *N. Engl. J. Med.* 329, 1753–1759. doi:10.1056/NEJM199312093292401
- Donahue, N.M., Epstein, S.A., Pandis, S.N., Robinson, A.L., 2011. A two-dimensional volatility basis set: 1. organic-aerosol mixing thermodynamics. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 3303–3318. doi:10.5194/acp-11-3303-2011
- Donahue, N.M., Hartz, K.E.H., Chuong, B., Presto, A.A., Stanier, C.O., Rosenhörn, T., Robinson, A.L., Pandis, S.N., 2005. Critical factors determining the variation in SOA yields from terpene ozonolysis: A combined experimental and computational study. *Faraday Discuss.* 130, 295–309.
- Donahue, Neil M., Henry, K.M., Mentel, T.F., Kiendler-Scharr, A., Spindler, C., Bohn, B., Brauers, T., Dorn, H.P., Fuchs, H., Tillmann, R., others, 2012b. Aging of biogenic secondary organic aerosol via gas-phase OH radical reactions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109, 13503–13508.
- Donahue, N. M., Kroll, J.H., Pandis, S.N., Robinson, A.L., 2012a. A two-dimensional volatility basis set – Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution. *Atmospheric Chem. Phys.* 12, 615–634. doi:10.5194/acp-12-615-2012
- Donahue, N.M., Robinson, A.L., Pandis, S.N., 2009. Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. *Atmos. Environ.* 43, 94–106. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.055
- Duplissy, J., DeCarlo, P.F., Dommen, J., Alfarra, M.R., Metzger, A., Barmapadimos, I., Prevot, A.S.H., Weingartner, E., Tritscher, T., Gysel, M., Aiken, A.C., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Worsnop, D.R., Collins, D.R., Tomlinson, J., Baltensperger, U., 2011. Relating hygroscopicity and composition of organic aerosol particulate matter. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 1155–1165. doi:10.5194/acp-11-1155-2011
- Eatough, D.J., Aghdaie, N., Cottam, M., Gammon, T., Hansen, L.D., Lewis, E.A., Farber, R.J., 1990. Loss of semi-volatile organic compounds from particles during sampling on filters.
- Eichler, P., Müller, M., D’Anna, B., Wisthaler, A., 2015. A novel inlet system for online chemical analysis of semi-volatile submicron particulate matter. *Atmospheric Meas. Tech.* 8, 1353–1360. doi:10.5194/amt-8-1353-2015
- Eisenbud, M., 1978. *Environment, technology, and health; human ecology in historical perspective*, in: *Environment, Technology, and Health; Human Ecology in Historical Perspective*. New York University Press.
- Ek, M., Gellerstedt, G., Henriksson, G., 2009. *Wood Chemistry and Biotechnology*. Walter de Gruyter.
- El Haddad, I., 2011. *Fractions primaire et secondaire de l’aérosol organique: Méthodologies et application à un environnement urbain méditerranéen, Marseille*. Thèse de l’Université de Provence-Aix-Marseille I.
- El Haddad, I., D’Anna, B., Temime-Roussel, B., Nicolas, M., Boreave, A., Favez, O., Voisin, D., Sciare, J., George, C., Jaffrezo, J.-L., Wortham, H., Marchand, N., 2013. Towards a better understanding of the origins, chemical composition and aging of oxygenated organic aerosols: case study of a Mediterranean industrialized environment, Marseille. *Atmospheric Chem. Phys.* 13, 7875–7894. doi:10.5194/acp-13-7875-2013
- El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo, J.L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J.L., Gille, G., 2009. Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France. *Atmos. Environ.* 43, 6190–6198. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.001
- Elshorbanly, Y.F., Kurtenbach, R., Wiesen, P., Lissi, E., Rubio, M., Villena, G., Gramsch, E., Rickard, A.R., Pilling, M.J., Kleffmann, J., 2009. Oxidation capacity of the city air of Santiago, Chile. *Atmos Chem Phys* 9, 2257–2273. doi:10.5194/acp-9-2257-2009
- Farrington, J.W., Quinn, J.G., 2015. “Unresolved Complex Mixture” (UCM): A brief history of the term and moving beyond it. *Mar. Pollut. Bull.* 96, 29–31. doi:10.1016/j.marpolbul.2015.04.039
- Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., Besombes, J.-L., Personnaz, M.-B., Sciare, J., Wortham, H., George, C., D’Anna, B., 2010. Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *Atmospheric Chem. Phys.* 10, 5295–5314. doi:10.5194/acp-10-5295-2010
- Fernandes, U., Costa, M., 2012. Particle emissions from a domestic pellets-fired boiler. *Fuel Process. Technol.* 103, 51–56. doi:10.1016/j.fuproc.2011.08.020
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R., 2004. Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species. *Environ. Eng. Sci.* 21, 705–721.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1442–1451. doi:10.1021/es0108988
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2665–2675. doi:10.1021/es001466k
- Franze, T., Weller, M.G., Niessner, R., Pöschl, U., 2005. Protein Nitration by Polluted Air. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1673–1678. doi:10.1021/es0488737
- Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999. Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere. *Atmos. Environ.* 33, 2715–2724. doi:10.1016/S1352-2310(98)00311-2
- Fraser, M.P., Lakshmanan, K., 2000. Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4560–4564.

- Frka, S., Šala, M., Kroflič, A., Huš, M., Čusak, A., Grgić, I., 2016. Quantum Chemical Calculations Resolved Identification of Methylnitrocatechols in Atmospheric Aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 50, 5526–5535. doi:10.1021/acs.est.6b00823
- Gaie-Levrel, F., Perrier, S., Perraudin, E., Stoll, C., Grand, N., Schwell, M., 2012. Development and characterization of a single particle laser ablation mass spectrometer (SPLAM) for organic aerosol studies. *Atmos Meas Tech* 5, 225–241. doi:10.5194/amt-5-225-2012
- Gallimore, P.J., Mahon, B.M., Wragg, F.P.H., Fuller, S.J., Giorio, C., Kourtchev, I., Kalberer, M., 2017. Multiphase composition changes and reactive oxygen species formation during limonene oxidation in the new Cambridge Atmospheric Simulation Chamber (CASC). *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.* 1–30. doi:10.5194/acp-2017-186
- Gard, E., Mayer, J.E., Morrical, B.D., Dienes, T., Ferguson, D.P., Prather, K.A., 1997. Real-Time Analysis of Individual Atmospheric Aerosol Particles: Design and Performance of a Portable ATOFMS. *Anal. Chem.* 69, 4083–4091. doi:10.1021/ac970540n
- Gaston, C.J., Lopez-Hilfiker, F.D., Whybrew, L.E., Hadley, O., McNair, F., Gao, H., Jaffe, D.A., Thornton, J.A., 2016. Online molecular characterization of fine particulate matter in Port Angeles, WA: Evidence for a major impact from residential wood smoke. *Atmos. Environ.* 138, 99–107. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.05.013
- Gehring, U., Wijga, A.H., Brauer, M., Fischer, P., de Jongste, J.C., Kerkhof, M., Oldenwening, M., Smit, H.A., Brunekreef, B., 2010. Traffic-related air pollution and the development of asthma and allergies during the first 8 years of life. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 181, 596–603. doi:10.1164/rccm.200906-0858OC
- Gemayel, R., Hellebust, S., Temime-Roussel, B., Hayeck, N., Van Elteren, J.T., Wortham, H., Gligorovski, S., 2016. The performance and the characterization of laser ablation aerosol particle time-of-flight mass spectrometry (LAAP-ToF-MS). *Atmos Meas Tech* 9, 1947–1959. doi:10.5194/amt-9-1947-2016
- Gemayel, R., Temime-Roussel, B., Hellebust, S., Gligorovski, S., Wortham, H., 2014. Development of an Analytical Method for Quantitative Determination of Atmospheric Particles By Laap-ToF Instrument. AGU Fall Meet. Abstr.
- Gligorovski, S., Strekowski, R., Barbati, S., Vione, D., 2015. Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (\cdot OH). *Chem. Rev.* 115, 13051–13092. doi:10.1021/cr500310b
- Goldstein, A.H., Galbally, I.E., 2007. Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1514–1521.
- Goldstein, A.H., Worton, D.R., Williams, B.J., Hering, S.V., Kreisberg, N.M., Panić, O., Górecki, T., 2008. Thermal desorption comprehensive two-dimensional gas chromatography for in-situ measurements of organic aerosols. *J. Chromatogr. A* 1186, 340–347. doi:10.1016/j.chroma.2007.09.094
- Golly, B., 2014. Etudes des sources et de la dynamique atmosphérique de polluants organiques particulaires en vallées alpines: apport de nouveau traceurs organiques aux modèles récepteurs. Thèse de l'Université de Grenoble.
- Gonçalves, C., Alves, C., Fernandes, A.P., Monteiro, C., Tarelho, L., Evtyugina, M., Pio, C., 2011. Organic compounds in PM_{2.5} emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species. *Atmos. Environ.* 45, 4533–4545. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.05.071
- Grieshop, A.P., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2009a. Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 2: analysis of aerosol mass spectrometer data. *Atmospheric Chem. Phys.* 9, 2227–2240.
- Grieshop, A.P., Logue, J.M., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2009b. Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution. *Atmospheric Chem. Phys.* 9, 1263–1277.
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 100, 8873–8892. doi:10.1029/94JD02950
- Guenther, C.C., 2006. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chem. Phys.* 6.
- Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., George, C., Goldstein, A.H., Hamilton, J.F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M.E., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T.F., Monod, A., Prevot, A.S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R., Wildt, J., 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chem. Phys.* 9, 5155–5236.
- Hays, M.D., Lavrich, R.J., 2007. Developments in direct thermal extraction gas chromatography-mass spectrometry of fine aerosols. *TrAC Trends Anal. Chem.* 26, 88–102. doi:10.1016/j.trac.2006.08.007
- Hennigan, C.J., Miracolo, M.A., Engelhart, G.J., May, A.A., Presto, A.A., Lee, T., Sullivan, A.P., McMeeking, G.R., Coe, H., Wold, C.E., Hao, W.-M., Gilman, J.B., Kuster, W.C., de Gouw, J., Schichtel, B.A., J. L. Collett, Kreidenweis, S.M., Robinson, A.L., 2011. Chemical and physical transformations of organic aerosol from the photo-oxidation of open biomass burning emissions in an environmental chamber. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 7669–7686. doi:10.5194/acp-11-7669-2011

- Hennigan, C.J., Sullivan, A.P., Collett, J.L., Robinson, A.L., 2010. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophys. Res. Lett.* 37, n/a-n/a. doi:10.1029/2010GL043088
- Herich, H., Gianini, M.F.D., Piot, C., Močnik, G., Jaffrezou, J.-L., Besombes, J.-L., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., 2014. Overview of the impact of wood burning emissions on carbonaceous aerosols and PM in large parts of the Alpine region. *Atmos. Environ.* 89, 64–75. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.02.008
- Heringa, M.F., DeCarlo, P.F., Chirico, R., Tritscher, T., Dommen, J., Weingartner, E., Richter, R., Wehrle, G., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., 2011. Investigations of primary and secondary particulate matter of different wood combustion appliances with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 5945–5957. doi:10.5194/acp-11-5945-2011
- Hildebrandt, L., Donahue, N.M., Pandis, S.N., 2009. High formation of secondary organic aerosol from the photo-oxidation of toluene. *Atmospheric Chem. Phys.* 9, 2973–2986.
- Hildemann, L.M., Markowski, G.R., Jones, M.C., Cass, G.R., 1991. Submicrometer Aerosol Mass Distributions of Emissions from Boilers, Fireplaces, Automobiles, Diesel Trucks, and Meat-Cooking Operations. *Aerosol Sci. Technol.* 14, 138–152. doi:10.1080/02786829108959478
- Hildemann, L.M., Rogge, W.F., Cass, G.R., Mazurek, M.A., Simoneit, B.R., 1996. Contribution of primary aerosol emissions from vegetation-derived sources to fine particle concentrations in Los Angeles.
- Hodzic, A., Kasibhatla, P.S., Jo, D.S., Cappa, C.D., Jimenez, J.L., Madronich, S., Park, R.J., 2016. Rethinking the global secondary organic aerosol (SOA) budget: stronger production, faster removal, shorter lifetime. *Atmospheric Chem. Phys.* 16, 7917–7941. doi:10.5194/acp-16-7917-2016
- Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., Herrmann, H., 2010. Atmospheric Stability of Levoglucosan: A Detailed Laboratory and Modeling Study. *Environ. Sci. Technol.* 44, 694–699. doi:10.1021/es902476f
- Holloway, A.M., Wayne, R.P., 2010. Atmospheric chemistry. Royal Society of Chemistry.
- Holmes, B.J., Petrucci, G.A., 2007. Oligomerization of levoglucosan by Fenton chemistry in proxies of biomass burning aerosols. *J. Atmospheric Chem.* 58, 151–166.
- Hornig, J.F., 1985. Wood smoke analysis: vaporization losses of PAH from filters and levoglucosan as a distinctive marker for wood smoke, in: *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Mechanisms, Methods, and Metabolism*. Battelle Press, Columbus, pp. 561–568.
- Hosseini, S., Li, Q., Cocker, D., Weise, D., Miller, A., Shrivastava, M., Miller, J.W., Mahalingam, S., Princevac, M., Jung, H., 2010. Particle size distributions from laboratory-scale biomass fires using fast response instruments. *Atmospheric Chem. Phys.* 10, 8065–8076. doi:10.5194/acp-10-8065-2010
- Hu, W.W., Campuzano-Jost, P., Palm, B.B., Day, D.A., Ortega, A.M., Hayes, P.L., Krechmer, J.E., Chen, Q., Kuwata, M., Liu, Y.J., de Sá, S.S., McKinney, K., Martin, S.T., Hu, M., Budisulistiorini, S.H., Riva, M., Surratt, J.D., St. Clair, J.M., Isaacman-Van Wertz, G., Yee, L.D., Goldstein, A.H., Carbone, S., Brito, J., Artaxo, P., de Gouw, J.A., Koss, A., Wisthaler, A., Mikoviny, T., Karl, T., Kaser, L., Jud, W., Hansel, A., Docherty, K.S., Alexander, M.L., Robinson, N.H., Coe, H., Allan, J.D., Canagaratna, M.R., Paulot, F., Jimenez, J.L., 2015. Characterization of a real-time tracer for isoprene epoxydiols-derived secondary organic aerosol (IEPOX-SOA) from aerosol mass spectrometer measurements. *Atmospheric Chem. Phys.* 15, 11807–11833. doi:10.5194/acp-15-11807-2015
- Iinuma, Y., Böge, O., Gräfe, R., Herrmann, H., 2010. Methyl-Nitrocatechols: Atmospheric Tracer Compounds for Biomass Burning Secondary Organic Aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8453–8459. doi:10.1021/es102938a
- Isaacman, G., Kreisberg, N.M., Worton, D.R., Hering, S.V., Goldstein, A.H., 2011. A versatile and reproducible automatic injection system for liquid standard introduction: application to in-situ calibration. *Atmospheric Meas. Tech.* 4, 1937–1942. doi:10.5194/amt-4-1937-2011
- Isaacman, G., Kreisberg, N.M., Yee, L.D., Worton, D.R., Chan, A.W.H., Moss, J.A., Hering, S.V., Goldstein, A.H., 2014. On-line derivatization for hourly measurements of gas- and particle-phase Semi-Volatile oxygenated organic compounds by Thermal desorption Aerosol Gas chromatography (SV-TAG). *Atmospheric Meas. Tech. Discuss.* 7, 7495–7529. doi:10.5194/amtd-7-7495-2014
- Isaacman, G., Wilson, K.R., Chan, A.W.H., Worton, D.R., Kimmel, J.R., Nah, T., Hohaus, T., Gonin, M., Kroll, J.H., Worsnop, D.R., Goldstein, A.H., 2012. Improved Resolution of Hydrocarbon Structures and Constitutional Isomers in Complex Mixtures Using Gas Chromatography-Vacuum Ultraviolet-Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 84, 2335–2342. doi:10.1021/ac2030464
- Jacobson, M.C., Hansson, H.C., Noone, K.J., Charlson, R.J., 2000. Organic Atmospheric Science : Review and State of the Science. *Rev. Geophys.* 38, 267–294.
- Jain, V., Phillips, J.B., 1995. Fast temperature programming on fused-silica open-tubular capillary columns by direct resistive heating. *J. Chromatogr. Sci.* 33, 55–59.
- Jathar, S.H., Gordon, T.D., Hennigan, C.J., Pye, H.O.T., Pouliot, G., Adams, P.J., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2014. Unspeciated organic emissions from combustion sources and their influence on the secondary organic aerosol budget in the United States. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111, 10473–10478. doi:10.1073/pnas.1323740111
- Jayne, J.T., Leard, D.C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K.A., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., 2000. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Sci. Technol.* 33, 49–70.

- Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Donahue, N.M., Prevot, A.S.H., Zhang, Q., Kroll, J.H., DeCarlo, P.F., Allan, J.D., Coe, H., Ng, N.L., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Grieshop, A.P., Robinson, A.L., Duplissy, J., Smith, J.D., Wilson, K.R., Lanz, V.A., Hueglin, C., Sun, Y.L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J.M., Collins, D.R., Cubison, M.J., E., Dunlea, J., Huffman, J.A., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Williams, P.I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimojo, A., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Dzepina, K., Kimmel, J.R., Sueper, D., Jayne, J.T., Herndon, S.C., Trimborn, A.M., Williams, L.R., Wood, E.C., Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., 2009. Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science* 326, 1525–1529. doi:10.1126/science.1180353
- Johansson, L.S., Leckner, B., Gustavsson, L., Cooper, D., Tullin, C., Potter, A., 2004. Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets. *Atmos. Environ.* 38, 4183–4195. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.04.020
- Jordan, T.B., Seen, A.J., Jacobsen, G.E., Gras, J.L., 2006. Radiocarbon determination of woodsmoke contribution to air particulate matter in Launceston, Tasmania. *Atmos. Environ.* 40, 2575–2582. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.024
- Kahnt, A., Behrouzi, S., Vermeylen, R., Safi Shalamzari, M., Vercauteren, J., Roekens, E., Claeys, M., Maenhaut, W., 2013. One-year study of nitro-organic compounds and their relation to wood burning in PM₁₀ aerosol from a rural site in Belgium. *Atmos. Environ.* 81, 561–568. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.09.041
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Dingenen, R.V., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., others, 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chem. Phys.* 5, 1053–1123.
- Karl, T., Guenther, A., Turnipseed, A., Tyndall, G., Artaxo, P., Martin, S., 2009. Rapid formation of isoprene photo-oxidation products observed in Amazonia. *Atmospheric Chem. Phys.* 9, 7753–7767.
- Keith, L.H., 2015. The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants. *Polycycl. Aromat. Compd.* 35, 147–160. doi:10.1080/10406638.2014.892886
- Keller, A., Burtscher, H., 2012. A continuous photo-oxidation flow reactor for a defined measurement of the SOA formation potential of wood burning emissions. *J. Aerosol Sci.* 49, 9–20. doi:10.1016/j.jaerosci.2012.02.007
- Kessler, S.H., Smith, J.D., Che, D.L., Worsnop, D.R., Wilson, K.R., Kroll, J.H., 2010. Chemical Sinks of Organic Aerosol: Kinetics and Products of the Heterogeneous Oxidation of Erythritol and Levoglucosan. *Environ. Sci. Technol.* 44, 7005–7010. doi:10.1021/es101465m
- Kiehl, J.T., Rodhe, H., 1995. Modeling geographical and seasonal forcing due to aerosols. *Aerosol Forcing Clim.* 281–296.
- Kirchstetter, T.W., Novakov, T., Hobbs, P.V., 2004. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 109, n/a-n/a. doi:10.1029/2004JD004999
- Kitanovski, Z., Čusak, A., Grgić, I., Claeys, M., 2014. Chemical characterization of the main products formed through aqueous-phase photonitration of guaiaicol. *Atmospheric Meas. Tech.* 7, 2457–2470. doi:10.5194/amt-7-2457-2014
- Kitanovski, Z., Grgić, I., Vermeylen, R., Claeys, M., Maenhaut, W., 2012. Liquid chromatography tandem mass spectrometry method for characterization of monoaromatic nitro-compounds in atmospheric particulate matter. *J. Chromatogr. A* 1268, 35–43. doi:10.1016/j.chroma.2012.10.021
- Klein, F., Farren, N.J., Bozzetti, C., Daellenbach, K.R., Kilic, D., Kumar, N.K., Pieber, S.M., Slowik, J.G., Tuthill, R.N., Hamilton, J.F., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., El Haddad, I., 2016. Indoor terpene emissions from cooking with herbs and pepper and their secondary organic aerosol production potential. *Sci. Rep.* 6, 36623. doi:10.1038/srep36623
- Kreisberg, N.M., Hering, S.V., Williams, B.J., Worton, D.R., Goldstein, A.H., 2009. Quantification of Hourly Speciated Organic Compounds in Atmospheric Aerosols, Measured by an In-Situ Thermal Desorption Aerosol Gas Chromatograph (TAG). *Aerosol Sci. Technol.* 43, 38–52. doi:10.1080/02786820802459583
- Kreisberg, N.M., Worton, D.R., Zhao, Y., Isaacman, G., Goldstein, A.H., Hering, S.V., 2014. Development of an automated high temperature valveless injection system for on-line gas chromatography. *Atmospheric Meas. Tech. Discuss.* 7, 7531–7567. doi:10.5194/amtd-7-7531-2014
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 42, 3593–3624. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.01.003
- La, Y.S., Camredon, M., Ziemann, P.J., Valorso, R., Matsunaga, A., Lannuque, V., Lee-Taylor, J., Hodzic, A., Madronich, S., Aumont, B., 2016. Impact of chamber wall loss of gaseous organic compounds on secondary organic aerosol formation: explicit modeling of SOA formation from alkane and alkene oxidation. *Atmospheric Chem. Phys.* 16, 1417–1431. doi:10.5194/acp-16-1417-2016
- Labouze, E., Le Guern, Y., 2005. Bilan environnemental du chauffage domestique au bois. *Rapp. Tech. ADEME*.
- Lai, C., Liu, Y., Ma, J., Ma, Q., He, H., 2014. Degradation kinetics of levoglucosan initiated by hydroxyl radical under different environmental conditions. *Atmos. Environ.* 91, 32–39. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.03.054

- Lake, D.A., Tolocka, M.P., Johnston, M.V., Wexler, A.S., 2003. Mass Spectrometry of Individual Particles between 50 and 750 nm in Diameter at the Baltimore Supersite. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3268–3274. doi:10.1021/es026270u
- Lambe, A.T., Cappa, C.D., Massoli, P., Onasch, T.B., Forestieri, S.D., Martin, A.T., Cummings, M.J., Croasdale, D.R., Brune, W.H., Worsnop, D.R., Davidovits, P., 2013. Relationship between Oxidation Level and Optical Properties of Secondary Organic Aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6349–6357. doi:10.1021/es401043j
- Lambe, A.T., Miracolo, M.A., Hennigan, C.J., Robinson, A.L., Donahue, N.M., 2009. Effective Rate Constants and Uptake Coefficients for the Reactions of Organic Molecular Markers (*n*-Alkanes, Hopanes, and Steranes) in Motor Oil and Diesel Primary Organic Aerosols with Hydroxyl Radicals. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8794–8800. doi:10.1021/es901745h
- Lamberg, H., Nuutinen, K., Tissari, J., Ruusunen, J., Yli-Pirilä, P., Sippula, O., Tapanainen, M., Jalava, P., Makkonen, U., Teinilä, K., Saarnio, K., Hillamo, R., Hirvonen, M.-R., Jokiniemi, J., 2011. Physicochemical characterization of fine particles from small-scale wood combustion. *Atmos. Environ.* 45, 7635–7643. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.02.072
- Lanz, V.A., Alfara, M.R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Prévôt, A.S.H., 2007. Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. *Atmospheric Chem. Phys.* 7, 1503–1522.
- Lanz, V.A., Prévôt, A.S.H., Alfara, M.R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P.F., Gianini, M.F.D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C., Baltensperger, U., 2010. Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview. *Atmospheric Chem. Phys.* 10, 10453–10471. doi:10.5194/acp-10-10453-2010
- Lee, A.K.Y., Abbatt, J.P.D., Leaitch, W.R., Li, S.-M., Sjostedt, S.J., Wentzell, J.J.B., Liggio, J., Macdonald, A.M., 2016. Substantial secondary organic aerosol formation in a coniferous forest: observations of both day- and nighttime chemistry. *Atmospheric Chem. Phys.* 16, 6721–6733. doi:10.5194/acp-16-6721-2016
- Lee-Taylor, J., Madronich, S., Aumont, B., Baker, A., Camredon, M., Hodzic, A., Tyndall, G.S., Apel, E., Zaveri, R.A., 2011. Explicit modeling of organic chemistry and secondary organic aerosol partitioning for Mexico City and its outflow plume. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 13219–13241. doi:10.5194/acp-11-13219-2011
- Lelieveld, J., Evans, J.S., Fnais, M., Giannadaki, D., Pozzer, A., 2015. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature* 525, 367–371.
- Lighty, J.S., Veranth, J.M., Sarofim, A.F., 2000. Combustion Aerosols: Factors Governing Their Size and Composition and Implications to Human Health. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 50, 1565–1618. doi:10.1080/10473289.2000.10464197
- Liousse, C., Penner, J.E., Chuang, C., Walton, J.J., Eddleman, H., Cachier, H., 1996. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 101, 19411–19432. doi:10.1029/95JD03426
- Lipsky, E.M., Robinson, A.L., 2006. Effects of dilution on fine particle mass and partitioning of semivolatile organics in diesel exhaust and wood smoke. *Environ. Sci. Technol.* 40, 155–162.
- Liu, C., Wen, X., Wu, B., 2017a. Heterogeneous reaction of coniferyl alcohol adsorbed on silica particles with NO₃ radicals. *Atmospheric Pollut. Res.* 8, 514–520. doi:10.1016/j.apr.2016.12.008
- Liu, C., Zhang, P., Wang, Y., Yang, B., Shu, J., 2012. Heterogeneous Reactions of Particulate Methoxyphenols with NO₃ Radicals: Kinetics, Products, and Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 46, 13262–13269. doi:10.1021/es303889z
- Liu, C., Zhang, P., Wen, X., Wu, B., 2017b. Heterogeneous kinetics, products, and mechanisms of ferulic acid particles in the reaction with NO₃ radicals. *Atmos. Environ.* 152, 172–179. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.12.036
- Locker, H.B., 1988. The use of levoglucosan to assess the environmental impact of residential wood-burning on air quality. Thèse de Dartmouth College, Hanover, NH.
- Loomis, D., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Baan, R., Mattock, H., Straif, K., 2013. The carcinogenicity of outdoor air pollution. *Lancet Oncol.* 14, 1262.
- Lopez-Hilfiker, F.D., Mohr, C., Ehn, M., Rubach, F., Kleist, E., Wildt, J., Mentel, T.F., Lutz, A., Hallquist, M., Worsnop, D., Thornton, J.A., 2014. A novel method for online analysis of gas and particle composition: description and evaluation of a Filter Inlet for Gases and AEROSols (FIGAERO). *Atmospheric Meas. Tech.* 7, 983–1001. doi:10.5194/amt-7-983-2014
- Matsunaga, A., Ziemann, P.J., 2010. Gas-Wall Partitioning of Organic Compounds in a Teflon Film Chamber and Potential Effects on Reaction Product and Aerosol Yield Measurements. *Aerosol Sci. Technol.* 44, 881–892. doi:10.1080/02786826.2010.501044
- May, A.A., Saleh, R., Hennigan, C.J., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2012. Volatility of Organic Molecular Markers Used for Source Apportionment Analysis: Measurements and Implications for Atmospheric Lifetime. *Environ. Sci. Technol.* 46, 12435–12444. doi:10.1021/es302276t
- McMurry, P.H., Grosjean, D., 1985. Gas and aerosol wall losses in Teflon film smog chambers. *Environ. Sci. Technol.* 19, 1176–1182. doi:10.1021/es00142a006
- Minguillón, M.C., Pérez, N., Marchand, N., Bertrand, A., Temime-Roussel, B., Agrios, K., Szidat, S., van Drooge, B., Sylvestre, A., Alastuey, A., Reche, C., Ripoll, A., Marco, E., Grimalt, J.O., Querol, X., 2016. Secondary

- organic aerosol origin in an urban environment: influence of biogenic and fuel combustion precursors. *Faraday Discuss* 189, 337–359. doi:10.1039/C5FD00182J
- Mohr, C., DeCarlo, P.F., Heringa, M.F., Chirico, R., Slowik, J.G., Richter, R., Reche, C., Alastuey, A., Querol, X., Seco, R., Peñuelas, J., Jiménez, J.L., Crippa, M., Zimmermann, R., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2012. Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources in Barcelona using aerosol mass spectrometer data. *Atmospheric Chem. Phys.* 12, 1649–1665. doi:10.5194/acp-12-1649-2012
- Net, S., Alvarez, E.G., Gligorovski, S., Wortham, H., 2011. Heterogeneous reactions of ozone with methoxyphenols, in presence and absence of light. *Atmos. Environ.* 45, 3007–3014. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.03.026
- Net, S., Gomez Alvarez, E., Balzer, N., Wortham, H., Zetzsch, C., Gligorovski, S., 2010. Photolysis and heterogeneous reaction of coniferyl aldehyde adsorbed on silica particles with ozone. *Chemphyschem Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.* 11, 4019–4027. doi:10.1002/cphc.201000446
- Ng, N.L., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., Chhabra, P.S., Seinfeld, J.H., Worsnop, D.R., 2011. Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 6465–6474. doi:10.5194/acp-11-6465-2011
- Ng, N.L., Chhabra, P.S., Chan, A.W.H., Surratt, J.D., Kroll, J.H., Kwan, A.J., McCabe, D.C., Wennberg, P.O., Sorooshian, A., Murphy, S.M., 2007. Effect of NO_x level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes. *Atmospheric Chem. Phys.* 7, 5159–5174.
- Nolte, C.G., Schauer, J.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R., 2001. Highly polar organic compounds present in wood smoke and in the ambient atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1912–1919.
- Nolte, C.G., Schauer, J.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999. Highly Polar Organic Compounds Present in Meat Smoke. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3313–3316. doi:10.1021/es990122v
- Novakov, T., Penner, J.E., 1993. Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature* 365, 823–826. doi:10.1038/365823a0
- Nozière, B., Kalberer, M., Claeys, M., Allan, J., D'Anna, B., Decesari, S., Finessi, E., Glasius, M., Grgić, I., Hamilton, J.F., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jaoui, M., Kahnt, A., Kampf, C.J., Kourtev, I., Maenhaut, W., Marsden, N., Saarikoski, S., Schnelle-Kreis, J., Surratt, J.D., Szidat, S., Szmigielski, R., Wisthaler, A., 2015. The Molecular Identification of Organic Compounds in the Atmosphere: State of the Art and Challenges. *Chem. Rev.* 115, 3919–3983. doi:10.1021/cr5003485
- Nussbaumer, T., Verenum, Ingenieurbüro für Verfahrens-, Energie- und Umwelttechnik, Hochschule Luzern, Schweiz (Eds.), 2010. Overview on Technologies for Biomass Combustion and Emission Levels of Particulate Matter, 11. Holzenergie-Symposium ; 17. September 2010, ETH Zürich. TEMAS AG [u.a.], Arbon.
- Observ'ER, 2016. Suivi du marché 2015 des appareils domestiques de chauffage au bois.
- Odum, J.R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1996. Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2580–2585. doi:10.1021/es950943+
- O'Neill, E.M., Kawam, A.Z., Van Ry, D.A., Hinrichs, R.Z., 2014. Ozonolysis of surface-adsorbed methoxyphenols: kinetics of aromatic ring cleavage vs. alkene side-chain oxidation. *Atmos Chem Phys* 14, 47–60. doi:10.5194/acp-14-47-2014
- ONF, 2016. Les chiffres clés de la forêt française [WWW Document]. Off. Natl. For. URL http://www.onf.fr/gestion_durable/++oid++9b1/@@display_advise.html
- Orata, F., 2012. Derivatization reactions and reagents for gas chromatography analysis. INTECH Open Access Publisher.
- Ortega, A.M., Day, D.A., Cubison, M.J., Brune, W.H., Bon, D., de Gouw, J.A., Jimenez, J.L., 2013. Secondary organic aerosol formation and primary organic aerosol oxidation from biomass-burning smoke in a flow reactor during FLAME-3. *Atmospheric Chem. Phys.* 13, 11551–11571. doi:10.5194/acp-13-11551-2013
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111–126. doi:10.1002/env.3170050203
- Pandis, S.N., Donahue, N.M., Murphy, B.N., Riipinen, I., Fountoukis, C., Karnezi, E., Patoulias, D., Skyllakou, K., 2013. Introductory lecture: Atmospheric organic aerosols: insights from the combination of measurements and chemical transport models. *Faraday Discuss.* 165, 9. doi:10.1039/c3fd00108c
- Pankow, J.F., 1994. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 28, 185–188.
- Pankow, J.F., Asher, W.E., 2008. SIMPOL. 1: a simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds. *Atmospheric Chem. Phys.* 8, 2773–2796.
- Pascal, M., Corso, M., Chanel, O., Declercq, C., Badaloni, C., Cesaroni, G., Henschel, S., Meister, K., Haluza, D., Martin-Olmedo, P., Medina, S., 2013. Assessing the public health impacts of urban air pollution in 25 European cities: Results of the Aphekom project. *Sci. Total Environ.* 449, 390–400. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.01.077
- Pascal, M., de Crouy Chanel, P., Corso, M., Medina, S., Wagner, V., Gorla, S., 2016. Impacts de l'exposition chronique aux particules fines sur la mortalité en France continentale et analyse des gains en santé de plusieurs scénarios de réduction de la pollution atmosphérique. *Santé Publique France, Saint Maurice.*
- Penner, J.E., Chuang, C.C., Grant, K., 1998. Climate forcing by carbonaceous and sulfate aerosols. *Clim. Dyn.* 14, 839–851.

- Petit, J.-E., Favez, O., Sciare, J., Canonaco, F., Croteau, P., Močnik, G., Jayne, J., Worsnop, D., Leoz-Garziandia, E., 2014. Submicron aerosol source apportionment of wintertime pollution in Paris, France by double positive matrix factorization (PMF) using an aerosol chemical speciation monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer. *Atmospheric Chem. Phys.* 14, 13773–13787. doi:10.5194/acp-14-13773-2014
- Pieber, S.M., El Haddad, I., Slowik, J.G., Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Platt, S.M., Bozzetti, C., Daellenbach, K.R., Fröhlich, R., Vlachou, A., Klein, F., Dommen, J., Miljevic, B., Jiménez, J.L., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2016. Inorganic Salt Interference on CO₂⁺ in Aerodyne AMS and ACSM Organic Aerosol Composition Studies. *Environ. Sci. Technol.* 50, 10494–10503. doi:10.1021/acs.est.6b01035
- Pierce, J.R., Engelhart, G.J., Hildebrandt, L., Weitkamp, E.A., Pathak, R.K., Donahue, N.M., Robinson, A.L., Adams, P.J., Pandis, S.N., 2008. Constraining Particle Evolution from Wall Losses, Coagulation, and Condensation-Evaporation in Smog-Chamber Experiments: Optimal Estimation Based on Size Distribution Measurements. *Aerosol Sci. Technol.* 42, 1001–1015. doi:10.1080/02786820802389251
- Platt, S.M., El Haddad, I., Pieber, S.M., Zardini, A.A., Suarez-Bertoa, R., Clairotte, M., Daellenbach, K.R., Huang, R.-J., Slowik, J.G., Hellebust, S., Temime-Roussel, B., Marchand, N., de Gouw, J., Jimenez, J.L., Hayes, P.L., Robinson, A.L., Baltensperger, U., Astorga, C., Prévôt, A.S.H., 2017. Gasoline cars produce more carbonaceous particulate matter than modern filter-equipped diesel cars. *Sci. Rep.* 7, 4926. doi:10.1038/s41598-017-03714-9
- Platt, S.M., El Haddad, I., Zardini, A.A., Clairotte, M., Astorga, C., Wolf, R., Slowik, J.G., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Ježek, I., Drinovec, L., Močnik, G., Möhler, O., Richter, R., Barmet, P., Bianchi, F., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2013. Secondary organic aerosol formation from gasoline vehicle emissions in a new mobile environmental reaction chamber. *Atmospheric Chem. Phys.* 13, 9141–9158. doi:10.5194/acp-13-9141-2013
- Poschl, U., 2002. Formation and decomposition of hazardous chemical components contained in atmospheric aerosol particles. *J. Aerosol Med. Off. J. Int. Soc. Aerosols Med.* 15, 203–212. doi:10.1089/089426802320282329
- Pourkhesalian, A.M., Stevanovic, S., Rahman, M.M., Faghihi, E.M., Bottle, S.E., Masri, A.R., Brown, R.J., Ristovski, Z.D., 2015. Effect of atmospheric aging on volatility and reactive oxygen species of biodiesel exhaust nanoparticles. *Atmospheric Chem. Phys.* 15, 9099–9108. doi:10.5194/acp-15-9099-2015
- Préfecture de Haute-Savoie, 2012. Plan de Protection de l'Atmosphère pour la Vallée de l'Arve.
- Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrus, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.-C., others, 2010. A European aerosol phenomenology-3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmos. Environ.* 44, 1308–1320.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C., 2007. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *J. Geophys. Res.* 112. doi:10.1029/2006JD008114
- REN21, 2016. Renewables 2016 Global Status Report. REN21:Renewable Energy Policy Network for the 21st century.
- Richter, H., Howard, J.B., 2000. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Prog. Energy Combust. Sci.* 26, 565–608.
- Riva, G., Pedretti, E.F., Toscano, G., Duca, D., Pizzi, A., 2011. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in domestic pellet stove emissions. *Biomass Bioenergy* 35, 4261–4267. doi:10.1016/j.biombioe.2011.07.014
- Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M.K., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Grieshop, A.P., Lane, T.E., Pierce, J.R., Pandis, S.N., 2007. Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging. *Science* 315, 1259–1262. doi:10.1126/science.1133061
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R., 1993a. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2700–2711.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R., 1991. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1112–1125.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993b. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 636–651. doi:10.1021/es00041a007
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993c. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1892–1904. doi:10.1021/es00046a019
- Rohrer, F., Berresheim, H., 2006. Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation. *Nature* 442, 184–187. doi:10.1038/nature04924
- Saarikoski, S., Carbone, S., Decesari, S., Giulianelli, L., Angelini, F., Canagaratna, M., Ng, N.L., Trimborn, A., Facchini, M.C., Fuzzi, S., Hillamo, R., Worsnop, D., 2012. Chemical characterization of springtime submicrometer aerosol in Po Valley, Italy. *Atmospheric Chem. Phys.* 12, 8401–8421. doi:10.5194/acp-12-8401-2012
- Salameh, D., 2015. Impacts atmosphériques des activités portuaires et industrielles sur les particules fines (PM_{2.5}) à Marseille. Thèse de l'Université Aix-Marseille.

- Sareen, N., Moussa, S.G., McNeill, V.F., 2013. Photochemical Aging of Light-Absorbing Secondary Organic Aerosol Material. *J. Phys. Chem. A* 117, 2987–2996. doi:10.1021/jp309413j
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C₁–C₃₂ Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1169–1180. doi:10.1021/es0108077
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C₁–C₂₉ Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1716–1728. doi:10.1021/es001331e
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 1. C₁ through C₂₉ Organic Compounds from Meat Charbroiling. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1566–1577. doi:10.1021/es980076j
- Schmidl, C., Marr, I.L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., 2008. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. *Atmos. Environ.* 42, 126–141. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.028
- Seinfeld, J.H., Bretherton, C., Carslaw, K.S., Coe, H., DeMott, P.J., Dunlea, E.J., Feingold, G., Ghan, S., Guenther, A.B., Kahn, R., others, 2016. Improving our fundamental understanding of the role of aerosol–cloud interactions in the climate system. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 113, 5781–5790.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, 2nd ed. ed. J. Wiley, Hoboken, N.J.
- Shapiro, E.L., Szprengiel, J., Sareen, N., Jen, C.N., Giordano, M.R., McNeill, V.F., 2009. Light-absorbing secondary organic material formed by glyoxal in aqueous aerosol mimics. *Atmospheric Chem. Phys.* 9, 2289–2300. doi:10.5194/acp-9-2289-2009
- Shilling, J.E., Chen, Q., King, S.M., Rosenoern, T., Kroll, J.H., Worsnop, D.R., DeCarlo, P.F., Aiken, A.C., Sueper, D., Jimenez, J.L., others, 2009. Loading-dependent elemental composition of α -pinene SOA particles. *Atmospheric Chem. Phys.* 9, 771–782.
- Shiraiwa, M., Pöschl, U., Knopf, D.A., 2012. Multiphase Chemical Kinetics of NO₃ Radicals Reacting with Organic Aerosol Components from Biomass Burning. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6630–6636. doi:10.1021/es300677a
- Silverman, D.T., Samanic, C.M., Lubin, J.H., Blair, A.E., Stewart, P.A., Vermeulen, R., Coble, J.B., Rothman, N., Schleiff, P.L., Travis, W.D., Ziegler, R.G., Wacholder, S., Attfield, M.D., 2012. The Diesel Exhaust in Miners Study: A Nested Case-Control Study of Lung Cancer and Diesel Exhaust. *JNCI J. Natl. Cancer Inst.* 104, 855–868. doi:10.1093/jnci/djs034
- Simoneit, B.R., Elias, V.O., 2001. Detecting organic tracers from biomass burning in the atmosphere. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 805–810.
- Simoneit, B.R., Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Standley, L.J., Hildemann, L.M., Cass, G.R., 1993. Lignin pyrolysis products, lignans, and resin acids as specific tracers of plant classes in emissions from biomass combustion. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2533–2541.
- Simoneit, B.R., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmos. Environ.* 33, 173–182.
- Sippula, O., Hytönen, K., Tissari, J., Raunemaa, T., Jokiniemi, J., 2007. Effect of Wood Fuel on the Emissions from a Top-Feed Pellet Stove. *Energy Fuels* 21, 1151–1160. doi:10.1021/ef060286e
- Spracklen, D.V., Jimenez, J.L., Carslaw, K.S., Worsnop, D.R., Evans, M.J., Mann, G.W., Zhang, Q., Canagaratna, M.R., Allan, J., Coe, H., McFiggans, G., Rap, A., Forster, P., 2011. Aerosol mass spectrometer constraint on the global secondary organic aerosol budget. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 12109–12136. doi:10.5194/acp-11-12109-2011
- Stevens, B., Feingold, G., 2009. Untangling aerosol effects on clouds and precipitation in a buffered system. *Nature* 461, 607–613. doi:10.1038/nature08281
- Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, B., Midgley, B.M., 2013. *IPCC, 2013: climate change 2013: the physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change.* Cambridge University Press.
- Strickland, M.J., Klein, M., Correa, A., Reller, M.D., Mahle, W.T., Riehle-Colarusso, T.J., Botto, L.D., Flanders, W.D., Mulholland, J.A., Siffel, C., Marcus, M., Tolbert, P.E., 2009. Ambient air pollution and cardiovascular malformations in Atlanta, Georgia. *Am. J. Epidemiol.* 169, 1004–1014. doi:10.1093/aje/kwp011
- Sylvestre, A., Mizzi, A., Mathiot, S., Masson, F., Jaffrezo, J.L., Dron, J., Mesbah, B., Wortham, H., Marchand, N., 2017. Comprehensive chemical characterization of industrial PM_{2.5} from steel industry activities. *Atmos. Environ.* 152, 180–190.
- Szidat, S., Bench, G., Bernardoni, V., Calzolari, G., Czimczik, C., Derendorp, L., Dusek, U., Elder, K., Fedi, M., Genberg, J., 2013. Intercomparison of ¹⁴C analysis of carbonaceous aerosols: Exercise 2009. *Radiocarbon* 55.
- Taira, M., Kanda, Y., 1990. Continuous generation system for low-concentration gaseous nitrous acid. *Anal. Chem.* 62, 630–633. doi:10.1021/aco0205a018

- Terzano, C., Di Stefano, F., Conti, V., Graziani, E., Petroianni, A., 2010. Air pollution ultrafine particles: toxicity beyond the lung. *Eur. Rev. Med. Pharmacol. Sci.* 14, 809–821.
- Tiitta, P., Leskinen, A., Hao, L., Yli-Pirilä, P., Kortelainen, M., Grigonyte, J., Tissari, J., Lamberg, H., Hartikainen, A., Kuuspallo, K., Kortelainen, A., Virtanen, A., Lehtinen, K.E.J., Komppula, M., Pieber, S., Prévôt, A.S.H., Onasch, T.B., Worsnop, D.R., Czech, H., Zimmermann, R., Jokiniemi, J., Sippula, O., 2016. Transformation of logwood combustion emissions in a smog chamber: formation of secondary organic aerosol and changes in the primary organic aerosol upon daytime and nighttime aging. *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.* 1–38. doi:10.5194/acp-2016-339
- Tong, H., Lakey, P., Arangio, A., Socorro, J., Kampf, C.J., Berkemeier, T., Brune, W.H., Poschl, U., Shiraiwa, M., 2017. Reactive oxygen species formed in aqueous mixtures of secondary organic aerosols and mineral dust influencing cloud chemistry and public health in the Anthropocene. *Faraday Discuss.* doi:10.1039/C7FD00023E
- Tritscher, T., Dommen, J., DeCarlo, P.F., Gysel, M., Barmet, P.B., Praplan, A.P., Weingartner, E., Prévôt, A.S.H., Riipinen, I., Donahue, N.M., Baltensperger, U., 2011. Volatility and hygroscopicity of aging secondary organic aerosol in a smog chamber. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 11477–11496. doi:10.5194/acp-11-11477-2011
- Trump, E.R., Epstein, S.A., Riipinen, I., Donahue, N.M., 2016. Wall effects in smog chamber experiments: A model study. *Aerosol Sci. Technol.* 50, 1180–1200. doi:10.1080/02786826.2016.1232858
- Tsigrasidis, K., Daskalakis, N., Kanakidou, M., Adams, P.J., Artaxo, P., Bahadur, R., Balkanski, Y., Bauer, S.E., Bellouin, N., Benedetti, A., Bergman, T., Berntsen, T.K., Beukes, J.P., Bian, H., Carslaw, K.S., Chin, M., Curci, G., Diehl, T., Easter, R.C., Ghan, S.J., Gong, S.L., Hodzic, A., Hoyle, C.R., Iversen, T., Jathar, S., Jimenez, J.L., Kaiser, J.W., Kirkevåg, A., Koch, D., Kokkola, H., Lee, Y.H., Lin, G., Liu, X., Luo, G., Ma, X., Mann, G.W., Mihalopoulos, N., Morcrette, J.-J., Müller, J.-F., Myhre, G., Myriokefalitakis, S., Ng, N.L., O'Donnell, D., Penner, J.E., Pozzoli, L., Pringle, K.J., Russell, L.M., Schulz, M., Sciare, J., Seland, Ø., Shindell, D.T., Sillman, S., Skeie, R.B., Spracklen, D., Stavrou, T., Steenrod, S.D., Takemura, T., Tiitta, P., Tilmes, S., Tost, H., van Noije, T., van Zyl, P.G., von Salzen, K., Yu, F., Wang, Z., Wang, Z., Zaveri, R.A., Zhang, H., Zhang, K., Zhang, Q., Zhang, X., 2014. The AeroCom evaluation and intercomparison of organic aerosol in global models. *Atmospheric Chem. Phys.* 14, 10845–10895. doi:10.5194/acp-14-10845-2014
- Tuet, W.Y., Chen, Y., Xu, L., Fok, S., Gao, D., Weber, R.J., Ng, N.L., 2017. Chemical oxidative potential of secondary organic aerosol (SOA) generated from the photooxidation of biogenic and anthropogenic volatile organic compounds. *Atmospheric Chem. Phys.* 17, 839–853. doi:10.5194/acp-17-839-2017
- Turco, R.P., Toon, O.B., Whitten, R.C., Pollack, J.B., Hamill, P. (Eds.), 1983. *Precipitation Scavenging, Dry Deposition, and Resuspension*. Elsevier Science, New York.
- Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., Hering, S.V., 1994. Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles basin. *Atmos. Environ.* 28, 3061–3071. doi:10.1016/1352-2310(94)00133-6
- Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmos. Environ.* 34, 2983–3013. doi:10.1016/S1352-2310(99)00501-4
- US-Environmental Protection Agency, 2012. Report to Congress on Black Carbon.
- Van Loo, S., Koppejan, J. (Eds.), 2008. *The handbook of biomass combustion and co-firing*. Earthscan, London ; Sterling, VA.
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 89, 913–933. doi:10.1016/j.fuel.2009.10.022
- Verma, V., Fang, T., Xu, L., Peltier, R.E., Russell, A.G., Ng, N.L., Weber, R.J., 2015. Organic Aerosols Associated with the Generation of Reactive Oxygen Species (ROS) by Water-Soluble PM_{2.5}. *Environ. Sci. Technol.* 49, 4646–4656. doi:10.1021/es50577w
- Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hittenberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *J. Aerosol Sci.* 39, 827–849. doi:10.1016/j.jaerosci.2008.05.007
- Volkamer, R., Jimenez, J.L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L.T., Worsnop, D.R., Molina, M.J., 2006. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophys. Res. Lett.* 33, n/a–n/a. doi:10.1029/2006GL026899
- Waked, A., Favez, O., Alleman, L.Y., Piot, C., Petit, J.-E., Delaunay, T., Verlinden, E., Golly, B., Besombes, J.-L., Jaffrezo, J.-L., Leoz-Garziandia, E., 2014. Source apportionment of PM_{2.5} in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions. *Atmospheric Chem. Phys.* 14, 3325–3346. doi:10.5194/acp-14-3325-2014
- Wang, H., 2011. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames. *Proc. Combust. Inst.* 33, 41–67. doi:10.1016/j.proci.2010.09.009
- Ward, D.E., Hardy, C.C., 1991. Smoke emissions from wildland fires. *Environ. Int.* 17, 117–134.
- Washenfelder, R.A., Attwood, A.R., Brock, C.A., Guo, H., Xu, L., Weber, R.J., Ng, N.L., Allen, H.M., Ayres, B.R., Baumann, K., Cohen, R.C., Draper, D.C., Duffey, K.C., Edgerton, E., Fry, J.L., Hu, W.W., Jimenez, J.L., Palm, B.B., Romer, P., Stone, E.A., Wooldridge, P.J., Brown, S.S., 2015. Biomass burning dominates brown

- carbon absorption in the rural southeastern United States: Biomass burning dominates brown carbon. *Geophys. Res. Lett.* 42, 653–664. doi:10.1002/2014GL062444
- Watson, J., 1997. Chemical Mass Balance Receptor Model version 8 (CMB8) - User's manual. US-Environmental Protection Agency.
- Weimer, S., Alfarra, M.R., Schreiber, D., Mohr, M., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., 2008. Organic aerosol mass spectral signatures from wood-burning emissions: Influence of burning conditions and wood type. *J. Geophys. Res.* 113. doi:10.1029/2007JD009309
- Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Pierce, J.R., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2007. Organic Aerosol Formation from Photochemical Oxidation of Diesel Exhaust in a Smog Chamber. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6969–6975. doi:10.1021/es070193r
- Williams, B.J., Goldstein, A.H., Kreisberg, N.M., Hering, S.V., 2006. An In-Situ Instrument for Speciated Organic Composition of Atmospheric Aerosols: Thermal Desorption Aerosol GC/MS-FID (TAG). *Aerosol Sci. Technol.* 40, 627–638. doi:10.1080/02786820600754631
- Williams, B.J., Goldstein, A.H., Kreisberg, N.M., Hering, S.V., Worsnop, D.R., Ulbrich, I.M., Docherty, K.S., Jimenez, J.L., 2010. Major components of atmospheric organic aerosol in southern California as determined by hourly measurements of source marker compounds. *Atmospheric Chem. Phys.* 10, 11577–11603. doi:10.5194/acp-10-11577-2010
- Williams, B.J., Goldstein, A.H., Millet, D.B., Holzinger, R., Kreisberg, N.M., Hering, S.V., White, A.B., Worsnop, D.R., Allan, J.D., Jimenez, J.L., 2007. Chemical speciation of organic aerosol during the International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004: Results from in situ measurements. *J. Geophys. Res.* 112. doi:10.1029/2006JD007601
- Williams, B.J., Jayne, J.T., Lambe, A.T., Hohaus, T., Kimmel, J.R., Sueper, D., Brooks, W., Williams, L.R., Trimborn, A.M., Martinez, R.E., Hayes, P.L., Jimenez, J.L., Kreisberg, N.M., Hering, S.V., Worton, D.R., Goldstein, A.H., Worsnop, D.R., 2014. The First Combined Thermal Desorption Aerosol Gas Chromatograph—Aerosol Mass Spectrometer (TAG-AMS). *Aerosol Sci. Technol.* 48, 358–370. doi:10.1080/02786826.2013.875114
- Williams, B.J., Zhang, Y., Zuo, X., Martinez, R.E., Walker, M.J., Kreisberg, N.M., Goldstein, A.H., Docherty, K.S., Jimenez, J.L., 2015. Organic and inorganic decomposition products from the thermal desorption of atmospheric particles. *Atmospheric Meas. Tech. Discuss.* 8, 13377–13421. doi:10.5194/amtd-8-13377-2015
- Win, K.M., Persson, T., Bales, C., 2012. Particles and gaseous emissions from realistic operation of residential wood pellet heating systems. *Atmos. Environ.* 59, 320–327. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.05.016
- Worton, D.R., Kreisberg, N.M., Isaacman, G., Teng, A.P., McNeish, C., Górecki, T., Hering, S.V., Goldstein, A.H., 2012. Thermal Desorption Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: An Improved Instrument for In-Situ Speciated Measurements of Organic Aerosols. *Aerosol Sci. Technol.* 46, 380–393. doi:10.1080/02786826.2011.634452
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 1781–1788. doi:10.1016/j.fuel.2006.12.013
- Yatavelli, R.L.N., Lopez-Hilfiker, F., Wargo, J.D., Kimmel, J.R., Cubison, M.J., Bertram, T.H., Jimenez, J.L., Gonin, M., Worsnop, D.R., Thornton, J.A., 2012. A Chemical Ionization High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometer Coupled to a Micro Orifice Volatilization Impactor (MOVI-HRToF-CIMS) for Analysis of Gas and Particle-Phase Organic Species. *Aerosol Sci. Technol.* 46, 1313–1327. doi:10.1080/02786826.2012.712236
- Ye, P., Ding, X., Hakala, J., Hofbauer, V., Robinson, E.S., Donahue, N.M., 2016. Vapor wall loss of semi-volatile organic compounds in a Teflon chamber. *Aerosol Sci. Technol.* 50, 822–834. doi:10.1080/02786826.2016.1195905
- Yi, O., Kim, H., Ha, E., 2010. Does area level socioeconomic status modify the effects of PM(10) on preterm delivery? *Environ. Res.* 110, 55–61. doi:10.1016/j.envres.2009.10.004
- Yu, J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1998. Identification of products containing-COOH,-OH, and-CO in atmospheric oxidation of hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2357–2370.
- Zaikin, V., Halket, J.M., 2009. A handbook of derivatives for mass spectrometry. IM Publications.
- Zhang, Q., Alfarra, M.R., Worsnop, D.R., Allan, J.D., Coe, H., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., 2005. Deconvolution and Quantification of Hydrocarbon-like and Oxygenated Organic Aerosols Based on Aerosol Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4938–4952. doi:10.1021/es048568l
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M.R., Takami, A., Middlebrook, A.M., Sun, Y.L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P.F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J.T., Miyoshi, T., Shimojo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R.J., Rautiainen, J., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Worsnop, D.R., 2007. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophys. Res. Lett.* 34, n/a-n/a. doi:10.1029/2007GL029979

- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Ulbrich, I.M., Ng, N.L., Worsnop, D.R., Sun, Y., 2011. Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 401, 3045–3067. doi:10.1007/s00216-011-5355-y
- Zhang, X., Cappa, C.D., Jathar, S.H., McVay, R.C., Ensberg, J.J., Kleeman, M.J., Seinfeld, J.H., 2014. Influence of vapor wall loss in laboratory chambers on yields of secondary organic aerosol. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111, 5802–5807. doi:10.1073/pnas.1404727111
- Zhao, Y., Kreisberg, N.M., Worton, D.R., Teng, A.P., Hering, S.V., Goldstein, A.H., 2013. Development of an *In Situ* Thermal Desorption Gas Chromatography Instrument for Quantifying Atmospheric Semi-Volatile Organic Compounds. *Aerosol Sci. Technol.* 47, 258–266. doi:10.1080/02786826.2012.747673
- Ziemann, P.J., Atkinson, R., 2012. Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation. *Chem. Soc. Rev.* 41, 6582. doi:10.1039/c2cs35122f
- Zotter, P., Ciobanu, V.G., Zhang, Y.L., El-Haddad, I., Macchia, M., Daellenbach, K.R., Salazar, G.A., Huang, R.-J., Wacker, L., Hueglin, C., Piazzalunga, A., Fermo, P., Schwikowski, M., Baltensperger, U., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., 2014. Radiocarbon analysis of elemental and organic carbon in Switzerland during winter-smog episodes from 2008 to 2012 – Part 1: Source apportionment and spatial variability. *Atmospheric Chem. Phys.* 14, 13551–13570. doi:10.5194/acp-14-13551-2014

Glossaire

ADEME	Agence De l'Environnement Et de la Maîtrise de l'Energie
AMS	Aerosol Mass Spectrometer
ARI	Aerodyne Research Inc.
BBOA	Biomass Burning Organic Aerosol
BC	Black Carbon
CAFE	Clean Air for Europe
CCN	Cloud Condensation Nuclei
CHARON	Chemical Analysis of AeROSOL ONline
CIMS	Chemical Ionisation Mass Spectrometry
CIS	Cooled Injection System
CMB	Chemical Mass Balance
COA	Cooking Organic Aerosol
COC	Condensable Organic Carbon
CTD	Collection Thermal-Desorption
DVZ	Derivatization
EC	Elemental Carbon
EDGAR	Emission Database for Global Atmospheric Research
EF	Emission Factor
EI	Electron Impact
FIGAERO	Filter Inlet for Gases and AEROSols
GC	Gas Chromatography
HACA	Hydrogen abstraction acetylene addition
HEPA	High Efficiency Particulate Air
HOA	Hydrocarbon Organic Aerosol
HR-ToF-AMS	High Resolution - Time of Flight - Aerosol Mass Spectrometer
HULIS	Humic Like Substances
IEPOX	Isoprene EPOXydiols
INDOA	INDustry related Organic Aerosol
IPCC	Inter-governmental Panel on Climate Change
IVOC	Intermediate Volatile Organic Compounds
LAAP-TOF	Laser Ablation Aerosol Particle - Time of Flight - Mass Spectrometry
LCE	Laboratoire Chimie de l'Environnement
LO-OOA	Low Oxydized - Oxygenated Organic Aerosol
LV-OOA	Low-Volatility - Oxygenated Organic Aerosol
MB	Mean Bias
MCE	Modified Combustion Efficiency
MNC	Methyl Nitrocatechols
MO-OOA	More Oxydized - Oxygenated Organic Aerosol
MOVI	Micro Orifice Volatilization Impactor
MSTFA	N-trimethylsilyl-N-methyl trifluoroacetamide

NIST	National Institute of Standards and Technology
NMHC	Non-Methanic Hydrocarbons
NOA	Nitrogen Organic Aerosol
OC	Organic Carbon
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
OOA	Oxygenated Organic Aerosol
OTC	Octal Temperature Controller
PACA	Provence-Alpes-Côte d'Azur
PAHs	Poly-Aromatic Hydrocarbons
PCB	Polychlorobiphenyls
PCDD/F	polychlorodibenzo-p-dioxine et furanes
PEEK	Polyétheréthercétone
PID	Proportional Integral Derivative
PMF	Positive Matrix Factorization
POA	Primary Organic Aerosol
POC	Primary Organic Carbon
POP	Persistent Organic Pollutant
PSI	Paul Scherrer Institute
PTR-ToF-MS	Proton Transfer Reaction - Time of Flight - Mass Spectrometer
RF	Radiative Forcing
RH	Relative Humidity
RMSE	Root Mean Square Error
ROS	Reactive Oxygenated Species
SAPP	Secondary Aerosol Production Potential
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SOA	Secondary Organic Aerosol
SPLAM	Single Particle Laser Ablation Mass Spectrometer
SPLAT	Single Particle Laser Ablation – Time of Flight - Mass Spectrometer
SVOC	Semi-Volatile Organic Compounds
SV-OOA	Semi-Volatile - Oxygenated Organic Aerosol
TAG	Thermal desorption Aerosol Gas chromatograph
TAG-AMS	Thermal desorption Aerosol Gas chromatograph - Aerosol Mass Spectrometer
TALO	Time After Lights On
TC	Total Carbon
TD	Thermal-desorption
TEQ	Toxic Equivalent Factor
THC	Total Hydrocarbon
TMS	Triméthylsilyle
US-EPA	United States Environmental Protection Agency
VBS	Volatility Basis Set
VOC	Volatile Organic Compounds
VULCAIN	Viellissement atmosphérique des émissions liées à la combustion de biomasse et de ces principaux marqueurs organiques
VUV	Vacuum Ultra Violet
WLC	Wall Loss Corrected

Liste des Figures

CHAPITRE 1

FIGURE 1.1 – DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE EN NOMBRE ET EN VOLUME D'UNE MEME POPULATION DE PARTICULES ATMOSPHERIQUES.....	20
FIGURE 1.2 – COMPOSITION CHIMIQUE RELATIVE DES PM _{2,5} POUR UNE MULTITUDE DE SITES EN EUROPE.	21
FIGURE 1.3 – FORÇAGE RADIATIF (RF) DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DE L'ATMOSPHERE.....	22
FIGURE 1.4 – ILLUSTRATION DES DIFFERENTES SOUS-FRACTIONS DE LA FRACTION CARBONÉE DE L'AÉROSOL.....	23
FIGURE 1.5 – EMISSIONS ANTHROPIQUES ANNUELLES DE POC PAR SECTEUR ET PAR REGION DU MONDE.	26
FIGURE 1.6 – SCHEMA SIMPLIFIE DE LA FORMATION DES PAHS ET DES PARTICULES FINES LORS D'UNE COMBUSTION.....	26
FIGURE 1.7 – INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE COMBUSTION SUR L'EMISSION DE PAHS LORS D'UNE COMBUSTION. L'EMISSION MAXIMALE DE PAHS SE SITUE AUX ALENTOURS DE 750 °C.	27
FIGURE 1.8 – IMPACT DE LA DILUTION SUR LA VOLATILISATION DES EMISSIONS PRIMAIRES D'UN VEHICULE DIESEL – ETUDE EN CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHERIQUE.	28
FIGURE 1.9 – PARTITIONNEMENT ENTRE LA PHASE GAZEUSE ET LA PHASE PARTICULAIRE SELON LA CONCENTRATION SATURANTE C*.....	29
FIGURE 1.10 – COMPARAISON ENTRE SOA FORME ET SOA PREDIT A PARTIR DES RENDEMENTS DE PRECURSEURS AROMATIQUES TRADITIONNELS POUR DES EMISSIONS D'UN VEHICULE ESSENCE. ...	31
FIGURE 1.11 – ILLUSTRATION DU PROCESSUS MULTIGENERATIONNEL MIS EN JEU DANS LA FORMATION DE SOA (POUR L'IVOC HEXADECANE).	33
FIGURE 1.12 – SCHEMA REACTIONNEL DES VOCS DANS L'ATMOSPHERE.....	34
FIGURE 1.13 – CYCLE DE VIE DES PARTICULES ATMOSPHERIQUES.....	35
FIGURE 1.14 – EFFET DES DIFFERENTS MECANISMES DE VIEILLISSEMENT DES EMISSIONS.....	36
FIGURE 1.15 – CHROMATOGRAMME PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (GC) 2D-GC-TOF-MS (TOTAL ION CURRENT) D'UN ECHANTILLON D'AÉROSOL ORGANIQUE URBAIN.....	38
FIGURE 1.16 – MODELES RECEPTEURS UTILISES DANS LES METHODES DE SOURCE APPORTIONMENTS.	41
FIGURE 1.17 – EVOLUTIONS TEMPORELLES DES CONTRIBUTIONS AUX PM _{2,5} DE 7 SOURCES RESOLUES PAR APPROCHE ME-2.....	42

FIGURE 1.18 – SPECTRE DE MASSE D'UN AEROSOL AMBIANT VU PAR LE HIGH RESOLUTION – TIME OF FLIGHT – AEROSOL MASS SPECTROMETER (HR-TOF-AMS).....	44
FIGURE 1.19 – COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DE LA FRACTION NON-REFRACTAIRE DE L'AEROSOL SUBMICRONIQUE VUE PAR UN <i>AEROSOL MASS SPECTROMETER</i> (AMS) SUR UNE DIVERSITE DE SITES URBAINS ET RURAUX.....	44
FIGURE 1.20 – CONCENTRATIONS MOYENNES ($\mu\text{G.M}^{-3}$) DES FACTEURS HOA ET OOA POUR PLUSIEURS SITES URBAINS ET RURAUX DE L'HEMISPHERE NORD.	45
FIGURE 1.21 – COMPOSITION CHIMIQUE DE LA FRACTION NON-REFRACTAIRE DE L'AEROSOL SUBMICRONIQUE. L'AEROSOL ORGANIQUE EST SUBDIVISE EN PLUSIEURS TYPOLOGIES D'AEROSOL.	46
FIGURE 1.22 – REPRESENTATION DES FRACTIONS LV-OOA ET SV-OOA SUR UNE ECHELLE DE VOLATILITE ET DE DEGRE D'OXYDATION AINSI QUE L'EVOLUTION MODELE DU PRECURSEUR A-PINENE ET DE SES PRODUITS D'OXYDATION.	47
FIGURE 1.23 - F_{44} VS F_{43} POUR DIFFERENTES TYPOLOGIES D'AEROSOL. AU COURS DU VIEILLISSEMENT, LE F_{43} TEND A DIMINUER TANDIS QUE LE F_{44} AUGMENTE.	47
FIGURE 1.24 – CARACTERISTIQUES DE QUELQUES FACTEURS MAJEURS RESOLUS PAR PMF SUR DES DONNEES AMS.....	48
FIGURE 1.25 – PROFILS DIURNES DES FACTEURS RESOLUS PAR APPROCHE PMF MENEES SUR 141 MARQUEURS SPECIFIQUES QUANTIFIES PAR LE TAG.	50
FIGURE 1.26 – RESULTATS DE <i>SOURCE APPORTIONMENT</i> DE L'AEROSOL ORGANIQUE SUBMICRONIQUE EN HIVER A PARTIR DE DONNEES COLLECTEES AVEC L'AEROSOL MASS SPECTROMETER (AMS).	52
FIGURE 1.27 - RESULTATS COMBINES D'ANALYSES AMS, DU CARBONE ELEMENTAIRE, ET DE RADIOCARBONE ^{14}C DE L'AEROSOL SUBMICRONIQUE POUR LA VILLE DE PARIS DURANT L'HIVER. .	53
FIGURE 1.28 – EVOLUTION DES VENTES DE POELES A BOIS ET A GRANULES EN FRANCE DEPUIS 2005.....	55
FIGURE 1.29 – STRUCTURE DE LA CELLULOSE COMPOSES DU MONOMERE D-GLUCOSE.	56
FIGURE 1.30 – EXEMPLE DE LA STRUCTURE DE LA LIGNINE ET DE SES CONSTITUANTS.	57
FIGURE 1.31 – CARACTERISTIQUE DE L'AEROSOL ORGANIQUE SELON LES CONDITIONS DE COMBUSTION.	60
FIGURE 1.32 – PRINCIPE DE LA DOUBLE COMBUSTION POUR UN APPAREILLAGE DE CHAUFFAGE AU BOIS RESIDENTIEL.....	60
FIGURE 1.33 – STRUCTURES DE SACCHARIDES ANHYDRIDES ISSUS DE LA REACTION DE PYROLYSE DE LA CELLULOSE.....	62
FIGURE 1.34 – STRUCTURES CHIMIQUES DES COMPOSES DERIVES DU GUAÏACOL ET ISSUS DE LA DEGRADATION DU CONYFERYL ALCOOL.	63
FIGURE 1.35 – STRUCTURES CHIMIQUES DES COMPOSES DERIVES DU SYRINGYL ET ISSUS DE LA DEGRADATION DU SYNAPYL ALCOOL.	63

FIGURE 1.36 – EXEMPLE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE LA PHASE PARTICULAIRE D'EMISSIONS DE COMBUSTION DE BOIS (FRENE).....	65
---	----

FIGURE 1.37 – OA (OU OM) <i>ENHANCEMENT RATIO</i> POUR UNE VARIETE D'ESSENCES DE BOIS A DIFFERENTES CONDITIONS..	66
---	----

CHAPITRE 2

FIGURE 2.1 – SCHEMA GENERAL SIMPLIFIE DU SYSTEME TAG-AMS DU LCE.....	73
---	----

FIGURE 2.2 – SCHEMA DU SYSTEME <i>AUTOINJECT</i>	75
---	----

FIGURE 2.3 – SCHEMA (A GAUCHE) DE LA CTD <i>CELL</i> ET EVALUATION DE L'EFFICACITE DE COLLECTION DE L'INSTRUMENT.....	75
--	----

FIGURE 2.4 – SCHEMA DU SYSTEME D'INJECTION <i>VALVELESS VALVE</i>	76
--	----

FIGURE 2.5 – PHOTO PRISE DU <i>FASTGC</i> ET DU VENTILATEUR DU SYSTEME TAG DU LCE.....	77
---	----

FIGURE 2.6 – SCHEMA DE LA LIGNE DE TRANSFERT ENTRE LE TAG ET L'HR-TOF-AMS.....	78
---	----

FIGURE 2.7 – PHOTO PRISE DE LA CONNEXION ENTRE LA COLONNE DE CHROMATOGRAPHIE DU TAG ET LA LIGNE DE TRANSFERT.....	78
--	----

FIGURE 2.8 – CHEMINEMENT VIA LA <i>VALVELESS VALVE</i> DES ANALYTES (EN ROUGE) ET D'HELIUM PUR (EN BLEU, DIFFERENT DU <i>PURGE FLOW</i>).....	79
---	----

FIGURE 2.9 – REPOSE DE PLUSIEURS COMPOSES POSSEDANT UN OU PLUSIEURS GROUPEMENTS -OH EN FONCTION DE LA QUANTITE DE MSTFA INTRODUITE DANS LE SYSTEME TAG (ISAACMAN ET AL., 2014).....	80
--	----

FIGURE 2.10 – CHROMATOGRAMME D'UNE SERIE DE STANDARDS UTILISES POUR LA CALIBRATION DU TAG-AMS.....	81
---	----

FIGURE 2.13 – ILLUSTRATION DE LA PROBLEMATIQUE DES POINTS FROIDS SUR LE TAG. CHROMATOGRAMMES D'UNE SERIE D'ALCANES LINEAIRES (A 5 μ M) VUS PAR LE TAG-AMS (EN HAUT) ET PAR UNE GC/MS.....	87
--	----

FIGURE 2.14 – PHOTO PRISE DE LA PIECE D'ALUMINIUM INCURVEE QUI CONDUIT LA CHALEUR AUTOUR DE LA LIGNE ENTRE LE TRAP ET LA <i>VALVELESS VALVE</i>	88
--	----

FIGURE 2.15 – REPRODUCTION A PARTIR DE STANDARDS DES EFFETS D'UNE MATRICE TRES CONCENTREE SUR LA FORME DES PICS DES CHROMATOGRAMMES.....	88
---	----

FIGURE 2.16 – SPECTRE DE MASSE DU BRUIT DE FOND DE L'ORGANIQUE TOTAL DE L'HR-TOF-MS. DANS LES ZONES ORANGE SONT PRECISEES LES CONTAMINATIONS DUES A LA LIGNE DE TRANSFERT.....	90
---	----

FIGURE 2.18 – PHOTO PRISE DES TROIS POELES A BOIS UTILISES.....	92
--	----

FIGURE 2.19 – PHOTO PRISE DE LA CHAMBRE MOBILE DE SIMULATION ATMOSPHERIQUE DU PSI.....	93
---	----

FIGURE 2.20 – EXEMPLE DE MISE EN PLACE TYPE DU FOYER DANS LE CAS DU MODELE DE POELE A BUCHES ANCIEN CHEMINEES GAUDIN.96

FIGURE 2.21 – (A) SIGNAL DU NAPHTALENE ET DU BUTANOL-D₉ DANS LA CHAMBRE DE SIMULATION, ET (B) OH EXPOSURE ET VECTEUR DE DILUTION DETERMINE A PARTIR DE CES MESURES, POUR L'EXPERIENCE 7.98

FIGURE 2.22 – SIGNAL DU *BLACK CARBON* CORRIGE DE LA DILUTION, ET EFFET DE LA CORRECTION DES PERTES AUX PAROIS DE LA PHASE PARTICULAIRE SUR LA CONCENTRATION EN AEROSOL ORGANIQUE..... 101

CHAPITRE 3

FIGURE 3.1 – FACTEURS D'EMISSION MOYENS DE LA FRACTION CARBONEE DE L'AEROSOL EMIS PAR DES APPAREILLAGES POUR LE CHAUFFAGE AU BOIS RESIDENTIEL ET LEUR POTENTIEL DE FORMATION D'AEROSOL SECONDAIRE.....107

FIGURE 3.2 – EVOLUTION AU COURS DU VIEILLISSEMENT DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE L'AEROSOL ORGANIQUE EMIS PAR LA COMBUSTION DE BIOMASSE (EXP # 2 – POELE A).....128

FIGURE 3.3 – *ENHANCEMENT RATIO* MOYEN DES MARQUEURS ORGANIQUES QUANTIFIES AVEC LE TAG-AMS DURANT LE VIEILLISSEMENT EN CHAMBRE DE SIMULATION DES EMISSIONS DE COMBUSTION DE BIOMASSE.....129

FIGURE 3.4 – SCHEMA DU MODELE THEORIQUE UTILISE POUR EXPLIQUER L'EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU LEVOGLUCOSAN DANS LA CHAMBRE DE SIMULATION ATMOSPHERIQUE... 164

FIGURE 3.5 – RESULTAT DE LA MODELISATION DES CONCENTRATIONS DU LEVOGLUCOSAN EN PHASE PARTICULAIRE MESUREES PAR LE TAG-AMS POUR PLUSIEURS REPLICATS.....165

Liste des Tableaux

CHAPITRE 1

TABLEAU 1.1 – FLUX D’EMISSIONS GLOBAL EN TG.AN ⁻¹ DE LA FRACTION CARBONÉE DE L’AÉROSOL PRIMAIRE.....	25
TABLEAU 1.2 – FLUX D’EMISSIONS GLOBAL EN TG.AN ⁻¹ DE L’AÉROSOL ORGANIQUE PRIMAIRE ET SECONDAIRE.....	31
TABLEAU 1.3 – EFFET DE L’ADDITION D’UN GROUPEMENT FONCTIONNALISÉ SUR LA TENSION DE VAPEUR D’UN COMPOSÉ).....	34
TABLEAU 1.4 – NORMES EN VIGUEUR POUR LA LABELLISATION FLAMME VERTE DES APPAREILLAGES DE CHAUFFAGE AU BOIS RESIDENTIEL (UNIQUEMENT).....	56
TABLEAU 1.5 – FACTEURS D’EMISSION EN MG KG ⁻¹ DE QUELQUES PAHS POUR UN POÊLE À BOIS ET UN VÉHICULE DIESEL.....	64
TABLEAU 1.6 – CONSTANTES DE REACTIVITÉ DU LEVOGLUCOSAN AVEC LE RADICAL OH TIRES DE PLUSIEURS TRAVAUX.....	68

CHAPITRE 2

TABLEAU 2.1 – COMPOSÉS (DÉRIVÉS) DE L’AÉROSOL ORGANIQUE ISSUS DE LA COMBUSTION DE BIOMASSE ANALYSÉS PAR LE TAG-AMS.....	82
TABLEAU 2.2 – COMPOSÉS (NON-DÉRIVÉS) DE L’AÉROSOL ORGANIQUE ISSUS DE LA COMBUSTION DE BIOMASSE ANALYSÉS PAR LE TAG-AMS.....	83
TABLEAU 2.3 – LIMITES DE DÉTECTION MOYENNES DU TAG-AMS POUR QUELQUES COMPOSÉS DÉRIVÉS ET NON-DÉRIVÉS POUR UN DÉBIT THÉORIQUE DE PRÉLEVEMENT DE 9 L.MIN ⁻¹	86
TABLEAU 2.4 – COURANT DES POMPES TURBO-MOLÉCULAIRES (MAMP) DU HR-TOF-AMS AVEC ET SANS LE TAG.....	90

Annexe 1

Supplementary information for
**PRIMARY EMISSIONS AND SECONDARY AEROSOL PRODUCTION
POTENTIAL FROM WOODSTOVES FOR RESIDENTIAL HEATING:
INFLUENCE OF THE STOVE TECHNOLOGY AND COMBUSTION EFFICIENCY**



Figure S1: Set-up of the logs in the combustion chamber of the old logwood stove (stove A).

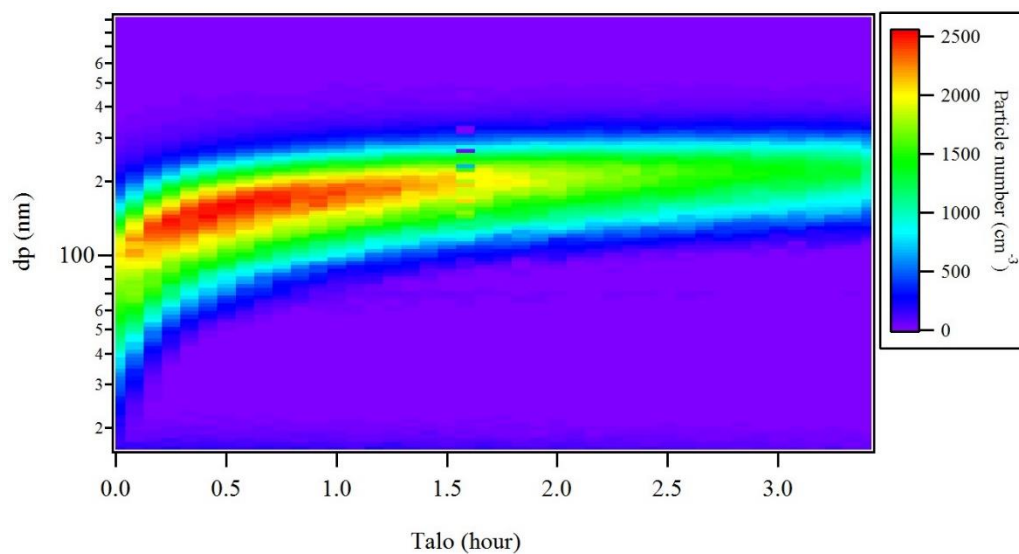


Figure S2: Particle growth during ageing (Exp. 7, Stove B)

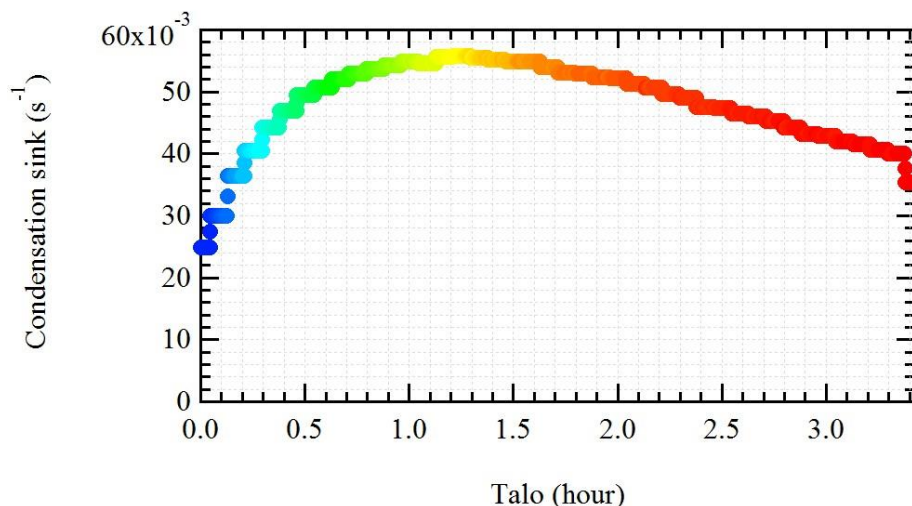


Figure S3: Condensation sink k_{sink} (s^{-1}) during ageing (Exp. 7, Stove B). Color code refers to the OH exposure.

The condensation sink k_{sink} is given by Kulmala et al., (2001) and Erupe et al., (2010)

$$k_{sink} = 2 \cdot \pi \cdot D_{gas} \cdot \sum_n N_n \cdot dp_n \cdot F_n$$

where D_{gas} is the gas-phase molecular diffusivity ($10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), N_n is the particle number concentration in m^3 in the size class n , dp_n is the particle diameter of the respective size class, and F_n is the Fuchs-Sutugin transitional correction factor. F_n is given by Fuchs and Sutugin, (1971)

$$F = \frac{1 + Kn}{1 + 0.3773 \cdot Kn + 1.33 \cdot Kn \cdot \left(\frac{1 + Kn}{\alpha}\right)}$$

α is the particle mass accommodation coefficient (0.1) and Kn is the dimensionless Knudsen number derived from the following equation:

$$Kn = \frac{2\lambda}{dp_n}$$

where λ is the gas mean free path (68 nm).

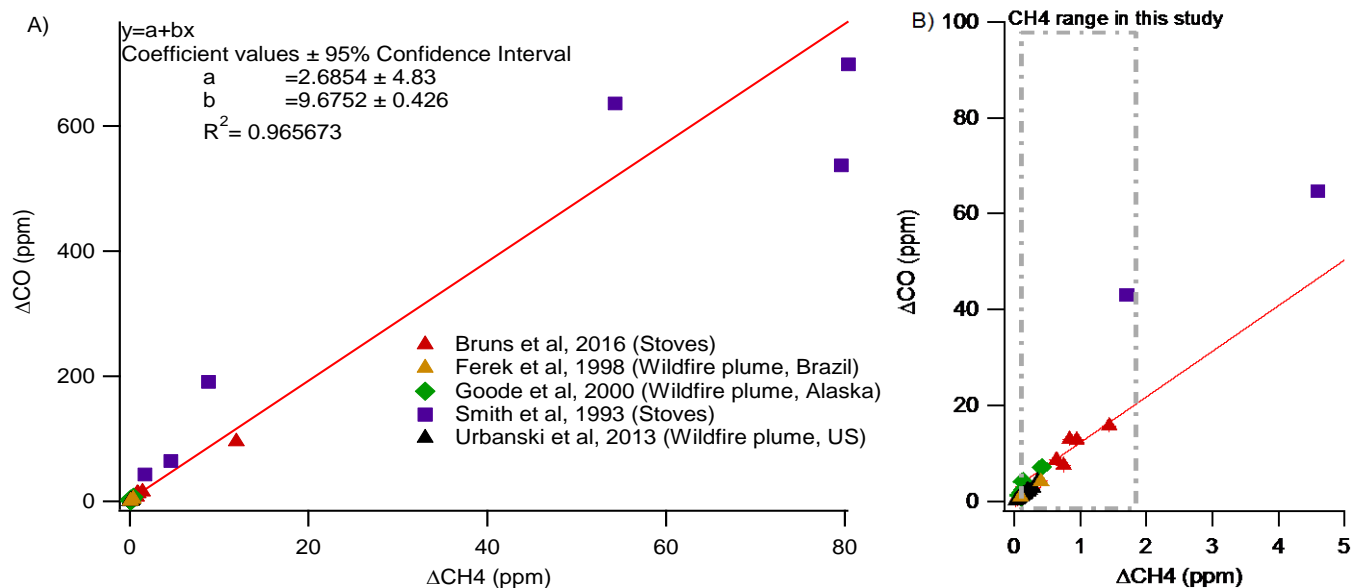


Figure S4: ΔCO as a function of ΔCH_4 for a variety of open fire and woodstoves emissions. A) whole range of data B) zoom for $\Delta\text{CH}_4 < 5$ ppm (Smith et al., 1993; Ferek et al., 1998; Goode et al., 2000; Urbanski, 2013; Bruns et al., 2016).

Replicate	EF	MCE
Exp 1	12%	13%
Exp 2	8%	9%
Exp 3	13%	14%
Exp 4	18%	18%
Exp 5	22%	23%
Exp 6	16%	16%
Exp 7	16%	17%
Exp 8	14%	14%
Exp 9	9%	9%
Exp 10	7%	7%
Exp 11	7%	7%

Table S1: Relative uncertainties on the calculated EF and MCE for each replicate associated with the linear fit of ΔCO as a function of ΔCH_4 for a variety of open fire and woodstoves emissions (Figure S4).

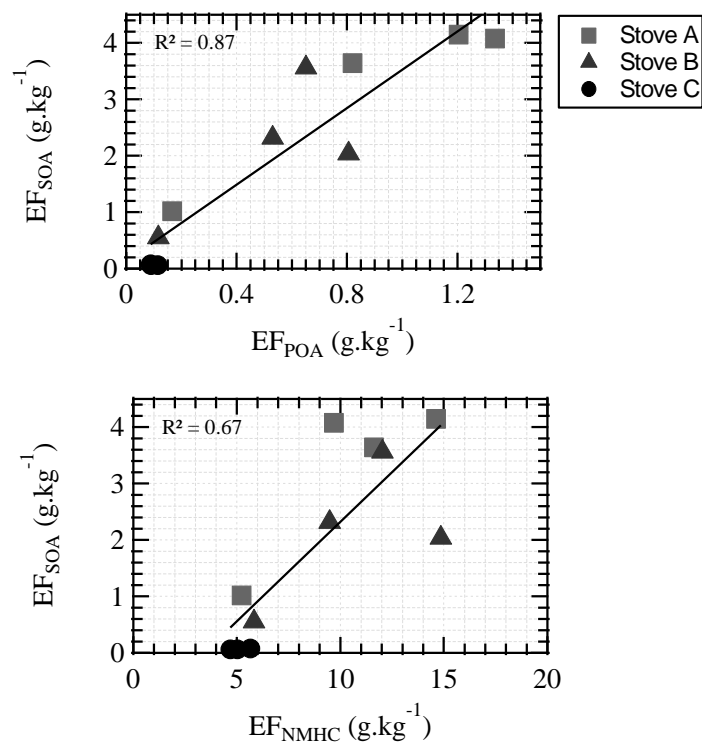


Figure S5: Secondary aerosol production potential (SAPP) as a function of primary organic aerosol (POA) and non-methane hydrocarbons (NMHC) emissions.

Exp	Compound	Protonated m/z	Raw Formula	VOC:NMHC (ppb/ppm)				Avg	Std Dev.
				1	2	3	4		
				Replicate					
Stove A	Phenol	95.05	C6H7O+	6.01	6.51	5.14	6.73	6.10	0.61
	Benzene	79.055	C6H7+	4.60	6.59	5.56	8.25	6.05	1.35
	2-Methoxyphenol	125.06	C7H9O2+	11.11	9.43	8.66	7.68	9.47	1.25
	Benzenediol	111.045	C6H7O2+	13.23	10.65	10.61	9.18	11.07	1.46
	Naphtalene	129.07	C10H9+	2.19	1.89	1.54	2.28	1.89	0.29
Stove B	Phenol	95.05	C6H7O+	4.84	4.91	6.05	4.57	5.18	0.57
	Benzene	79.055	C6H7+	14.09	4.42	5.86	9.52	8.39	3.74
	2-Methoxyphenol	125.06	C7H9O2+	4.40	7.16	10.15	5.34	7.01	2.19
	Benzenediol	111.045	C6H7O2+	6.10	9.65	11.09	7.79	8.80	1.89
	Naphtalene	129.07	C10H9+	2.19	1.40	1.86	1.64	1.80	0.29
Stove C	Phenol	95.05	C6H7O+		0.54	0.32	0.35	0.38	0.10
	Benzene	79.055	C6H7+		1.93	1.82	3.07	2.34	0.56
	2-Methoxyphenol	125.06	C7H9O2+		0.32	0.22	0.17	0.22	0.06
	Benzenediol	111.045	C6H7O2+		0.44	0.32	0.24	0.32	0.08
	Naphtalene	129.07	C10H9+		0.00	0.00	0.00	0.00	0.0004

Table S2: Contributions of the main SOA precursors from biomass burning emissions (Bruns et al., 2016) to the NMHC concentrations.

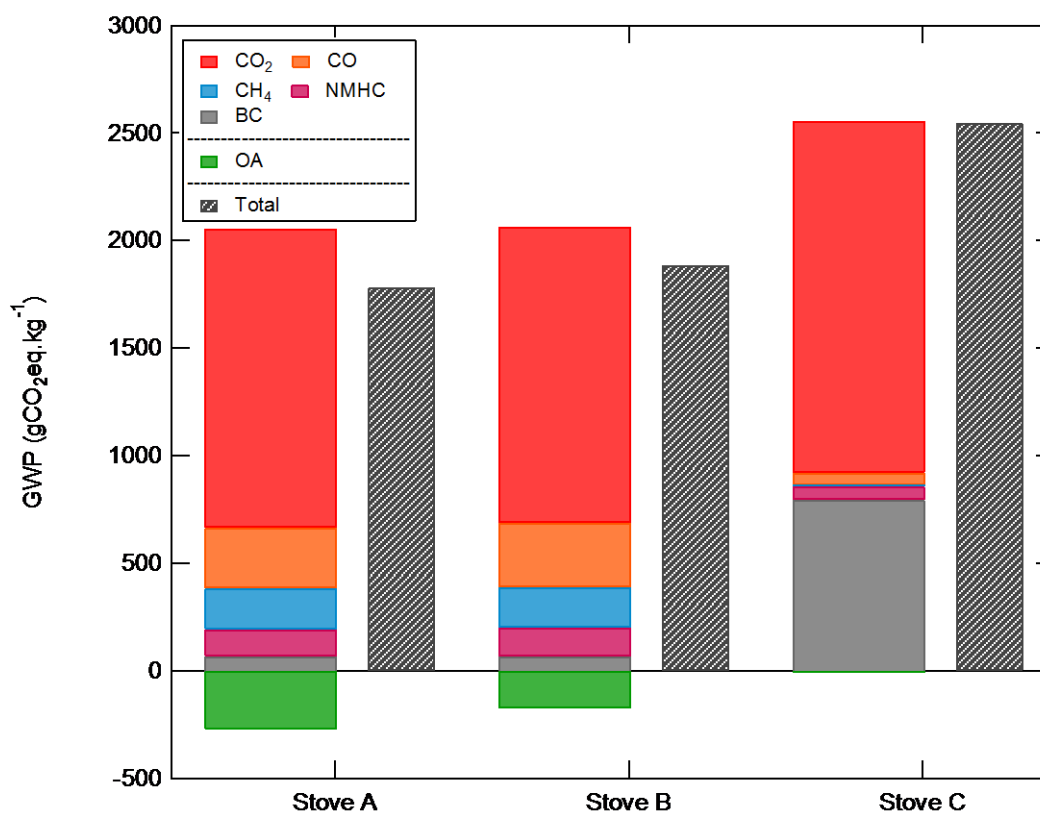


Figure S6: Average emission factors weighted for their Global Warming Potential (GWP).

Pollutant	GWP ₁₀₀	Ref
CO ₂	1	IPCC, 2013
CO	1.9	IPCC, 2013
CH ₄	28.5	IPCC, 2013
NMHC	12	Edward and Smith, 2012
OA	-66.4	IPCC, 2013
BC	658.6	IPCC, 2013

Table S3: Global warming potential as 100-year CO₂ equivalent. (Edwards and Smith, 2002; Stocker et al., 2013).

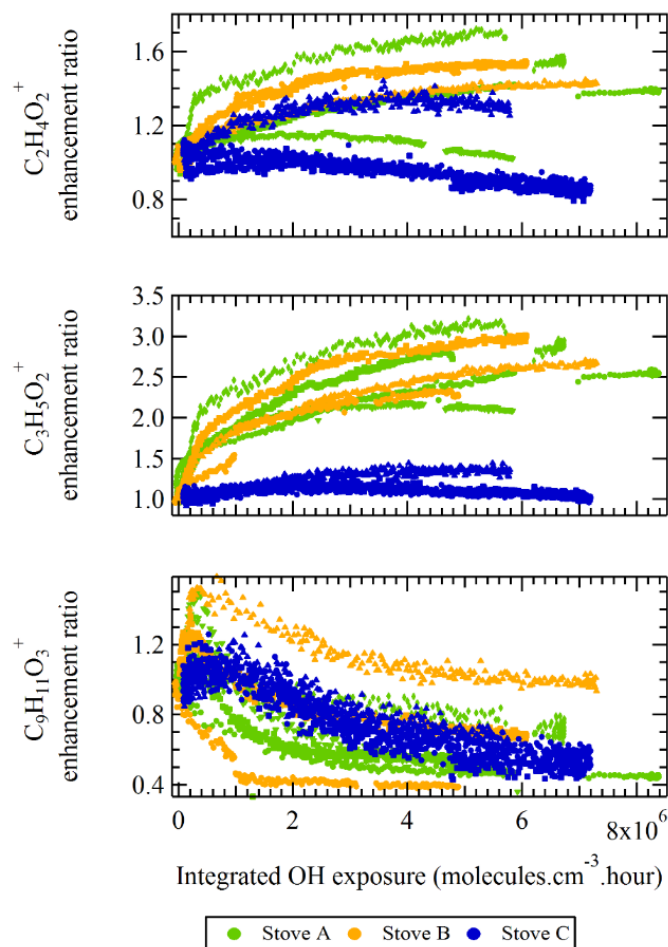


Figure S7: Wall loss corrected enhancement ratios during photo-oxidation (left) of primary biomass burning related fragments: m/z 60 ($C_2H_4O_2^+$), m/z 73 ($C_3H_5O_2^+$), and m/z 167 ($C_9H_{11}O_3^+$) and their high resolution spectrum (right) in the case of a wood stove experiment. As m/z 60 ($C_2H_4O_2^+$) and m/z 73 ($C_3H_5O_2^+$) are widely used tracers in source apportionment studies, we investigate further in Figure S8 their evolution during photo-oxidation. The m/z 167 ($C_9H_{11}O_3^+$), possibly associated to lignin pyrolysis byproducts, is also presented. The $C_2H_4O_2^+$ and $C_3H_5O_2^+$ ion peak show a steady increase during the photo-oxidation process. In contrast, the m/z 167 ($C_9H_{11}O_3^+$) ion peak enhancement ratio increases rapidly at the start of the photo-oxidation process, most certainly due to partitioning in the particulate phase when the rate of SOA formation is the highest. It starts decreasing after OH exposure = 1×10^6 molecule cm^{-3} hour. Similar enhancement ratios of the m/z 60 ion peak were also observed by Heringa et al., (2011). However, anhydride sugars that contribute to these ion peaks are not expected to form during photo-oxidation. Furthermore, levoglucosan was found to degrade at a significant rate under atmospheric conditions Hennigan et al., (2010, 2011), Thus, here the positive enhancement ratio of the $C_2H_4O_2^+$ and $C_3H_5O_2^+$ ion peaks suggest that other

compounds may contribute to the observed signal. This is not unexpected as others already reported contributions by m/z 60 up to 0.3 % of the ambient OA during periods not otherwise impacted by biomass burning (Aiken et al. (2009), DeCarlo et al. (2010)). Therefore, this should lead to caution when inferring aging or lack thereof based solely on the presence or relative contribution of these markers.

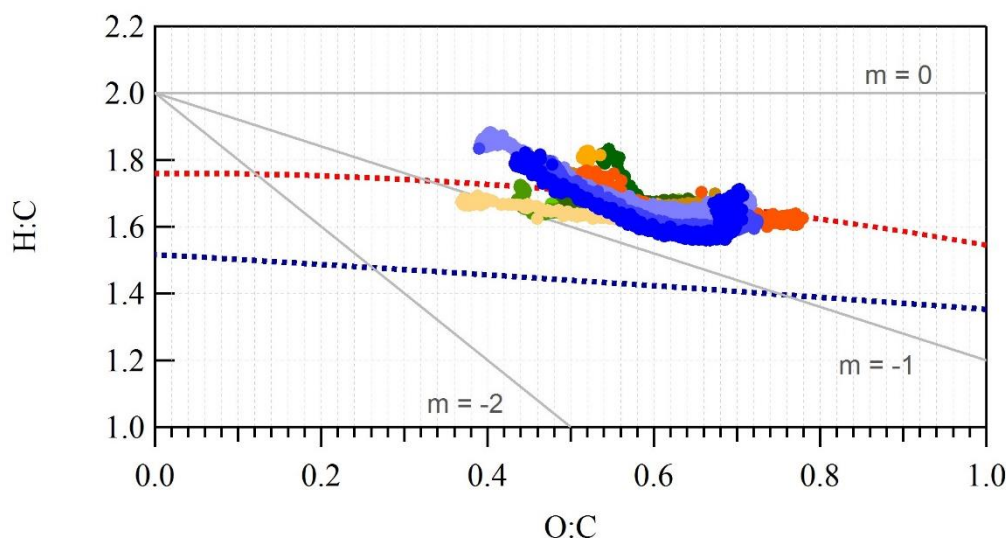


Figure S8: Van Krevelen plots of the wood burning experiments during photo-oxidation.

REFERENCES

- Aiken, A.C., Salcedo, D., Cubison, M.J., Huffman, J.A., DeCarlo, P.F., Ulbrich, I.M., Docherty, K.S., Sueper, D., Kimmel, J.R., Worsnop, D.R., others, 2009. Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0)–Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment. *Atmospheric Chem. Phys.* 9, 6633–6653.
- Bruns, E.A., El Haddad, I., Slowik, J.G., Kilic, D., Klein, F., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2016. Identification of significant precursor gases of secondary organic aerosols from residential wood combustion. *Sci. Rep.* 6. doi:10.1038/srep27881
- DeCarlo, P.F., Ulbrich, I.M., Crouse, J., de Foy, B., Dunlea, E.J., Aiken, A.C., Knapp, D., Weinheimer, A.J., Campos, T., Wennberg, P.O., Jimenez, J.L., 2010. Investigation of the sources and processing of organic aerosol over the Central Mexican Plateau from aircraft measurements during MILAGRO. *Atmospheric Chem. Phys.* 10, 5257–5280. doi:10.5194/acp-10-5257-2010
- Edwards, R.D., Smith, K.R., 2002. Carbon Balances, Global Warming Commitments, and Health Implications of Avoidable Emissions from Residential Energy Use in China: Evidence from an Emissions Database”.

- Erupe, M.E., Benson, D.R., Li, J., Young, L.-H., Verheggen, B., Al-Refai, M., Tahboub, O., Cunningham, V., Frimpong, F., Viggiano, A.A., Lee, S.-H., 2010. Correlation of aerosol nucleation rate with sulfuric acid and ammonia in Kent, Ohio: An atmospheric observation. *J. Geophys. Res.* 115. doi:10.1029/2010JD013942
- Ferek, R.J., Reid, J.S., Hobbs, P.V., Blake, D.R., Liou, S.C., 1998. Emission factors of hydrocarbons, halocarbons, trace gases and particles from biomass burning in Brazil. *J. Geophys. Res.* 103, 107–32.
- Fuks, N.A., Sutugin, A.G., 1971. Highly Dispersed Aerosols (Vysokodispersne Aerozoli). DTIC Document.
- Goode, J.G., Yokelson, R.J., Ward, D.E., Susott, R.A., Babbitt, R.E., Davies, M.A., Hao, W.M., 2000. Measurements of excess O₃, CO₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, HCN, NO, NH₃, HCOOH, CH₃COOH, HCHO, and CH₃OH in 1997 Alaskan biomass burning plumes by airborne Fourier transform infrared spectroscopy (AFTIR). *J. Geophys. Res. Atmospheres* 105, 22147–22166. doi:10.1029/2000JD900287
- Hennigan, C.J., Sullivan, A.P., Collett, J.L., Robinson, A.L., 2010. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophys. Res. Lett.* 37, n/a-n/a. doi:10.1029/2010GL043088
- Heringa, M.F., DeCarlo, P.F., Chirico, R., Tritscher, T., Dommen, J., Weingartner, E., Richter, R., Wehrle, G., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., 2011. Investigations of primary and secondary particulate matter of different wood combustion appliances with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 5945–5957. doi:10.5194/acp-11-5945-2011
- Kulmala, M., Maso, M., Mäkelä, J.M., Pirjola, L., Väkevä, M., Aalto, P., Mikkilainen, P., Hämeri, K., O’Dowd, C.D., 2001. On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Tellus B* 53, 479–490.
- Smith, K.R., Khalil, M.A.K., Rasmussen, R.A., Thorneloe, S.A., Manegdeg, F., Apte, M., 1993. Greenhouse gases from biomass and fossil fuel stoves in developing countries: a Manila pilot study. *Chemosphere* 26, 479–505.
- Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, B., Midgley, B.M., 2013. IPCC, 2013: climate change 2013: the physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge University Press.
- Urbanski, S.P., 2013. Combustion efficiency and emission factors for wildfire-season fires in mixed conifer forests of the northern Rocky Mountains, US. *Atmospheric Chem. Phys.* 13, 7241–7262. doi:10.5194/acp-13-7241-2013

Annexe 2

Supplementary information for EVOLUTION BY TAG-AMS OF THE CHEMICAL FINGERPRINT OF BIOMASS BURNING ORGANIC AEROSOL PRIOR AND DURING AGING

1. TAG-AMS Analysis

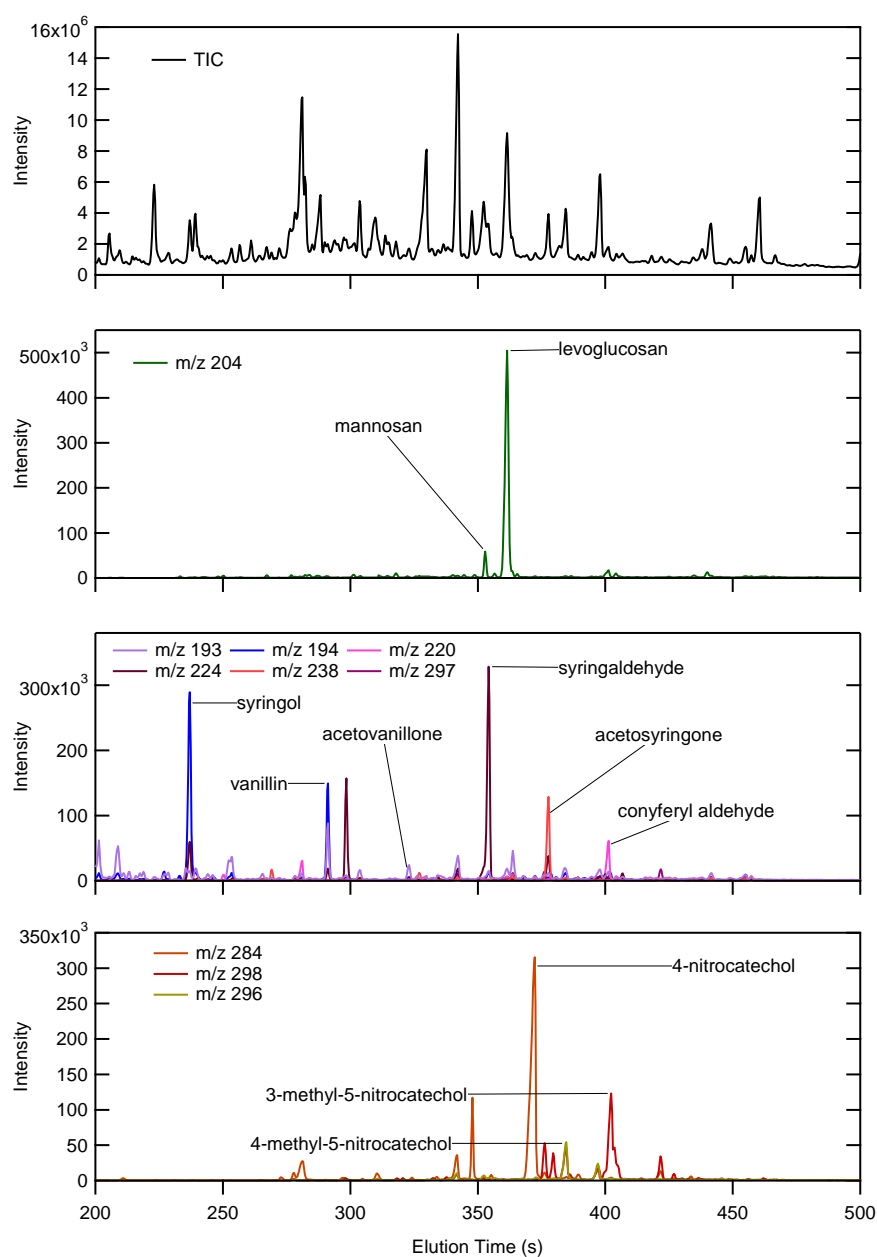


Figure S1: Chromatograms of biomass burning organic aerosol by TAG-AMS.

Table S1: Quantified compounds. In bold font are highlighted the compounds for which the authentic standards were available, as well the m/z used to quantify the compounds.

Compounds	m/z	Compounds	m/z
<i>Anhydrosugars</i>		<i>Alkanes</i>	
Levoglucozan	217 , 204, 191, 333	Octadecane	43, 57 , 71, 85
Mannosan	204 , 217, 191, 333	Nonadecane	43, 57 , 71, 86
Galactosan	204 , 217, 191, 333	Eicosane	43, 57 , 71, 87
<i>PAHs</i>		Heneicosane [†]	43, 57 , 71, 88
Acenaphthene*	154	Docosane	43, 57 , 71, 89
Acenaphthylene*	152	Tricosane ^{††}	43, 57 , 71, 90
Fluorene*	166	Tetracosane	43, 57 , 71, 91
Phenanthrene	178	Pentacosane ^{†††}	43, 57 , 71, 92
Anthracene	178	Hexacosane	43, 57 , 71, 93
Fluoranthrene*	202	Heptacosane ^{††††}	43, 57 , 71, 94
Acephenanthrene*	202	<i>Substituted Guaiacols</i>	
Pyrene	202	Vaniline	194 , 209, 224
Benzo[a]anthracene	228	Acetovanilone ^{††}	193 , 223, 208, 238
Chrysene	228	Vanilic Acid	267 , 297, 282, 312, 223
Benzo[b]fluoranthene	252	3-Guaiacylpropanol ^{††††}	206 , 236, 326, 179
Benzo[k]fluoranthene	252	Conyferyl Aldehyde	220 , 219, 250, 192, 235
Benzo[j]fluoranthene [†]	252	<i>Substituted Syringols</i>	
Benzo[e]pyrene [†]	252	Syringaldehyde	224 , 239, 254
Benzo[a]pyrene	252	Syringol	196 , 211, 226, 156, 181
Perylene [°]	252	MethylSyringol [†]	210 , 240, 225, 167
<i>Oxygenated PAHs</i>		Acetosyringone	238 , 223, 253, 268
1,2-Acenaphthyleneone *	168 , 139	Isoeugenol ^{†††}	206 , 236, 221
Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan*	218 , 203, 189	Syringyl Acetone ^{††}	239 , 209, 292, 267, 252
Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan*	218 , 203, 189	Propionyl Syringol ^{††}	223 , 253, 267, 282, 297
2,3-5,6-Dibenzoxalene*	218 , 203, 189	Syringic Acid ^{††}	297 , 312, 327, 253, 342
Benzo[k,l]xanthene*	218 , 203, 189	Synapyl Aldehyde [†]	222 , 250, 280, 265
4-Oxapyrene-5-one*	220 , 163, 192	Palmitoleic Acid	75, 117
9H-Fluoren-9-one*	180 , 152	Palmitic Acid	117 , 129, 227, 313
9,10-Anthraquinone*	152 , 180, 208	Oleic Acid	117 , 129, 357
Xanthone*	196 , 138, 139	Stearic Acid	117 , 129, 341, 359, 257
Cyclopenta[d,e,f]phenanthrene-4-one*	204 , 176	<i>Nitrocatechols</i>	
<i>Methylated PAHs</i>		4-Nitrocatechol	284 , 299, 73
3-methylphenanthrene	192	5-Methyl-5-Nitrocatechol	296 , 313, 180, 73
2-methylphenanthrene	192	3-Methyl-5-Nitrocatechol	298 , 313, 73
2-methylanthracene	192	<i>Others</i>	
4,9-methylphenanthrene	192	Pyrogallol [†]	239 , 342, 73
1-methylphenanthrene	192	Nonanoic Acid [†]	215 , 117, 129, 73, 75
		Vanillylmandelic acid [†]	297 , 298, 371
		Methylglutaric acid [†]	261 , 199, 171, 143, 99
		Tyrosol [†]	179 , 193, 267

The following surrogates were used:

*Phenathrene, [†]Benzo[b]fluoranthene, [°]Benzo[a]pyrene, [†]Eicosane, ^{††}Docosane, ^{†††}Tetracosane, ^{††††}Hexacosane
^{††}Acetosyringone, ^{†††}Vanillic Acid, [†]Syringol, [†]Syringaldehyde, [†]Conyferyl Aldehyde, [†]Palmitic Acid, [†]Vanillin

Table S2: TAG-AMS detection limit of the compounds (determined on the basis of a 10 minute sampling at 2 L min⁻¹).

Compounds	LD (ng.m-3)*	Compounds	LD (ng.m-3)*
Levogluconan	0.99	Nonadecane	1.40
Mannosan	0.99	Eicosane	0.68
Galactosan	0.99	Heneicosane	1.03
Acenaphtene	0.84	Docosane	1.05
Acenaphthylene	0.69	Tricosane	0.85
Fluorene	0.64	Tetracosane	0.83
Phenanthrene	0.63	Pentacosane	1.63
Anthracene	0.77	Hexacosane	1.63
Fluoranthrene	0.44	Heptacosane	2.48
Acephenanthrene	0.22	Vaniline	1.07
Pyrene	0.23	Acetovanilone	0.98
Benzo[a]anthracene	0.12	Vanilic Acid	0.80
Chrysene	0.11	3-Guaiacylpropanol	1.26
Benzo[b]fluoranthrene	0.37	Conyferyl Aldehyde	1.22
Benzo[k]fluoranthene	0.69	Syringaldehyde	1.10
Benzo[j]fluoranthene	0.09	Syringol	1.75
Benzo[e]pyrene	0.75	Acetosyringone	1.84
Benzo[a]pyrene	0.38	Isoeugenol	1.00
Perylene	0.76	Syringyl Acetone	0.90
1,2-Acenaphthylenone	0.42	Propionyl Syringol	0.96
Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan	0.17	Syringic Acid	0.38
Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	0.17	Synapyl Aldehyde	1.05
2,3-5,6-Dibenzoxalene	0.17	Palmitoleic Acid	5.15
Benzo[k,l]xanthene	0.17	Palmitic Acid	5.40
4-Oxapyrene-5-one	0.14	Oleic Acid	0.15
9H-Fluoren-9-one	1.12	Stearic Acid	1.06
9,10-Anthraquinone	1.62	4-Nitrocatechol	1.55
Xanthone	0.26	Pyrogallol	1.56
Cyclopenta[d,e,f]phenanthrene-4one	0.14	Methylsyringol	0.09
3-methylphenanthrene	0.75	Nonanoic Acid	0.12
2-methylphenanthrene	0.76	Vanillylmandelic acid	0.23
2-methylanthracene	0.55	Methylglutaric acid	0.42
4,9-methylphenanthrene	0.58	Tyrosol	1.00
1-methylphenanthrene	0.77	5-Methyl-5-Nitrocatechol	1.51
Octadecane	1.55	3-Methyl-5-Nitrocatechol	0.89

*calculated on the basis of a 10 minutes sampling at 2 L.min⁻¹

2. Off line samples and 2D-GC analysis

Two samples were collected on quartz fiber filter for each experiment - before and during photo-oxidation - in parallel with the TAG (Figure 2). Sampling lasted for 20 minutes at a flow rate of 20 L min⁻¹. The sampling line was equipped with a parallel plate charcoal denuder to remove all organic gases. Prior to their use, the filters were baked at 550 °C for 4 hours to prevent any trace contamination and stored after collection at - 4 °C.

One pair of samples (primary and aged OA, experiment 5) was analyzed following the method by Isaacman et al. (2012) using a 2D-GC coupled to an Electron Impact/Vacuum Ultra Violet (VUV) light - High Resolution - Time of Flight - Mass Spectrometer (GCxGC EI/VUV HR-ToF-MS). The parent mass of the compounds and structural information were obtained respectively via ionization with VUV light (-10.5 eV) and EI (-70 eV).

For analysis, 0.41 cm² punches of the filters were desorbed in a helium environment at 320 °C. The desorbed content was derivatized under a stream of MSTFA enriched helium and trapped in a Cooled Injection System (CIS) maintained at 30 °C prior to injection onto the GC columns. Compounds are first separated by volatility with a Rxi-5Sil MS Restek column then by polarity with a Rtx-200 MS Restek column. The intensity signals from each pair of filters are normalized to that of the internal standard. The normalized signal from the fresh emissions sample is then subtracted from that of the aged emissions sample. Figure 5 illustrates compounds that significantly decrease in concentration during aging (shown in green), i.e., compounds lost to the walls or reacted away. In addition, the 2D-GC analysis served to check for potential co-elution of the compounds examined in this study.

REFERENCES:

Isaacman, G., Wilson, K.R., Chan, A.W.H., Worton, D.R., Kimmel, J.R., Nah, T., Hohaus, T., Gonin, M., Kroll, J.H., Worsnop, D.R., Goldstein, A.H., 2012. Improved Resolution of Hydrocarbon Structures and Constitutional Isomers in Complex Mixtures Using Gas Chromatography-Vacuum Ultraviolet-Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 84, 2335–2342.

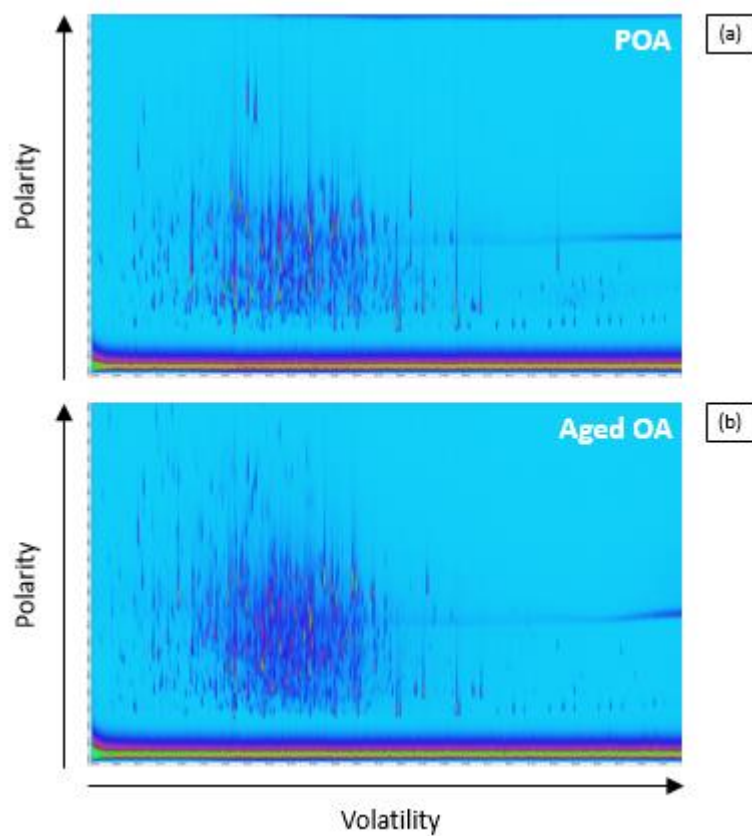


Figure S2: Results of the 2D-GC analysis of the quartz fiber filters. (a) Chromatogram of a sample collected before lights on. (b) Chromatogram of a sample collected during aging

3. Emission Factors and Contributions to OA

Table S3: Emission factor (in $\mu\text{g kg}^{-1}$) for primary and aged emissions

Experiment 1 - Stove A		
	Fresh	Aged
Integrated OH exposure (molecule cm^{-3} hour)	0	5.25×10^6
OA (mg kg^{-1})	1336	4076
OM/OC	1.8	2
EF Compounds ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		
Levogluconan	249×10^3	219×10^3
Mannosan	13×10^3	10×10^3
Galactosan	1×10^3	720
Acenaphthene	660	831
Acenaphthylene	3×10^3	818
Fluorene	1×10^3	1×10^3
Phenanthrene	4×10^3	3×10^3
Anthracene	1×10^3	752
Fluoranthrene	519	1×10^3
Acephenanthrene	52	83
Pyrene	183	349
Benzo[a]anthracene	82	37
Chrysene	88	69
Benzo[b]fluoranthrene	88	68
Benzo[k]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[j]fluoranthrene	6	4
Benzo[e]pyrene	< LD	< LD
Benzo[a]pyrene	< LD	< LD
Perylene	< LD	< LD
1,2-Acenaphthyleneone	2×10^3	1×10^3
Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan	54	135
Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	25	56
2,3-5,6-Dibenzoxalene	17	29
Benzo[k,l]xanthene	11	6
4-Oxapyrene-5-one	< LD	< LD
9H-Fluoren-9-one	190	205
9,10-Anthraquinone	< LD	< LD
Xanthone	< LD	< LD
Cyclopenta[d,e,f]phenanthrene	158	195
3-methylphenanthrene	336	308
2-methylphenanthrene	408	407
2-methylanthracene	112	101
4,9-methylphenanthrene	208	222
1-methylphenanthrene	192	188
Octadecane	371	398
Nonadecane	672	932
Eicosane	218	312
Heneicosane	114	46
Docosane	216	258
Tricosane	82	25
Tetracosane	53	32
Pentacosane	103	112
Hexacosane	45	33
Heptacosane	66	52
Vanillin	5×10^3	11×10^3
Acetovanillone	1×10^3	3×10^3
Vanillic Acid	1×10^3	3×10^3
3-Guaiacylpropanol	3×10^3	1×10^3
Coniferyl Aldehyde	4×10^3	1×10^3
Syringaldehyde	34×10^3	34×10^3
Syringol	19×10^3	6×10^3
Acetosyringone	5×10^3	4×10^3
Isoeugenol	11×10^3	3×10^3
Syringyl Acetone	65×10^3	19×10^3
Propionyl Syringol	7×10^3	4×10^3
Syringic Acid	1×10^3	2×10^3
Synapyl Aldehyde	17×10^3	3×10^3
Palmitoleic Acid	3×10^3	112
Palmitic Acid	828	614
Oleic Acid	< LD	< LD
Stearic Acid	363	306
4-Nitrocatechol	751	55×10^3
Pyrogallol	< LD	159
Methylsyringol	516	331
Vanillylmandelic acid	168	1×10^3
2-methyl-2-pentanedioic Acid	< LD	2×10^3
Tyrosol	2×10^3	4×10^3
5-Methyl-5-Nitrocatechol	< LD	6×10^3
3-Methyl-5-Nitrocatechol	687	11×10^3

Table S3: (Continued)

Experiment 2 - Stove A		
	Fresh	Aged
Integrated OH exposure (molecule cm ⁻³ hour)	0	4.83 × 10 ⁶
OA (mg kg ⁻¹)	1205	4145
OM/OC	1.7	1.9
EF Compounds (µg kg⁻¹)		
Levoglucofan	152 × 10 ³	98 × 10 ³
Mannosan	13 × 10 ³	10 × 10 ³
Galactosan	10 × 10 ³	778
Acenaphthene	851	1 × 10 ³
Acenaphthylene	2 × 10 ³	583
Fluorene	1 × 10 ³	997
Phenanthrene	4 × 10 ³	3 × 10 ³
Anthracene	694	533
Fluoranthrene	425	742
Acephenanthrene	54	48
Pyrene	160	246
Benzo[a]anthracene	99	28
Chrysene	105	68
Benzo[b]fluoranthrene	82	23
Benzo[k]fluoranthrene	< LD	42
Benzo[j]fluoranthrene	8	< LD
Benzo[e]pyrene	28	1
Benzo[a]pyrene	5	< LD
Perylene	< LD	< LD
1,2-Acenaphthylene	2 × 10 ³	2 × 10 ³
Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan	55	93
Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	28	44
2,3-5,6-Dibenzoxalene	22	31
Benzo[k,l]xanthene	12	< LD
4-Oxapyrene-5-one	20	20
9H-Fluorene-9-one	127	182
9,10-Anthraquinone	53	2
Xanthone	< LD	< LD
Cyclopenta[d,e,f]phenanthrene	76	91
3-methylphenanthrene	105	92
2-methylphenanthrene	137	161
2-methylanthracene	62	49
4,9-methylphenanthrene	70	89
1-methylphenanthrene	60	74
Octadecane	114	122
Nonadecane	260	285
Eicosane	127	146
Heneicosane	67	117
Docosane	166	52
Tricosane	120	42
Tetracosane	105	31
Pentacosane	182	180
Hexacosane	120	112
Heptacosane	161	85
Vanillin	4 × 10 ³	12 × 10 ³
Acetovanillone	920	3 × 10 ³
Vanillic Acid	1 × 10 ³	3 × 10 ³
3-Guaiacylpropanol	4 × 10 ³	1 × 10 ³
Coniferyl Aldehyde	4 × 10 ³	586
Syringaldehyde	25 × 10 ³	26 × 10 ³
Syringol	12 × 10 ³	5 × 10 ³
Acetosyringone	5 × 10 ³	4 × 10 ³
Isoeugenol	7 × 10 ³	2 × 10 ³
Syringyl Acetone	79 × 10 ³	12 × 10 ³
Propionyl Syringol	6 × 10 ³	3 × 10 ³
Syringic Acid	725	1 × 10 ³
Synapyl Aldehyde	13 × 10 ³	921
Palmitoleic Acid	< LD	< LD
Palmitic Acid	< LD	401
Oleic Acid	137	5
Stearic Acid	255	212
4-Nitrocatechol	244	48 × 10 ³
Pyrogallol	< LD	143
Methylsyringol	888	551
Vanillylmandelic acid	192	908
2-methyl-2-pentanedioic Acid	< LD	1 × 10 ³
Tyrosol	2 × 10 ³	7 × 10 ³
5-Methyl-5-Nitrocatechol	84	4 × 10 ³
3-Methyl-5-Nitrocatechol	< LD	8 × 10 ³

Table S3: (Continued)

Experiment 3 - Stove A		
	Fresh	Aged
Integrated OH exposure (molecule cm ⁻³ hour)	0	4.83 × 10 ⁶
OA (mg kg ⁻¹)	820	3642
OM/OC	1.8	2
EF Compounds (µg kg ⁻¹)		
Levoglucozan	248 × 10 ³	101 × 10 ³
Mannosan	20 × 10 ³	9 × 10 ³
Galactosan	4 × 10 ³	3 × 10 ³
Acenaphtene	956	1 × 10 ³
Acenaphylene	2 × 10 ³	559
Fluorene	462	545
Phenanthrene	3 × 10 ³	2 × 10 ³
Anthracene	685	491
Fluoranthrene	< LD	< LD
Acephenanthrene	< LD	< LD
Pyrene	< LD	< LD
Benzo[a]anthracene	< LD	< LD
Chrysene	< LD	< LD
Benzo[b]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[k]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[j]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[e]pyrene	< LD	< LD
Benzo[a]pyrene	< LD	< LD
Perylene	< LD	< LD
1,2-Acenaphthylenone	2 × 10 ³	543
Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan	< LD	< LD
Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	< LD	< LD
2,3-5,6-Dibenzoxalene	< LD	< LD
Benzo[k,l]xanthene	NaN	NaN
4-Oxapyrene-5-one	< LD	< LD
9H-Fluoren-9-one	102	225
9,10-Anthraquinone	< LD	< LD
Xanthone	< LD	< LD
Cyclopenta[d,e,f]phenanthrene	69	157
3-methylphenanthrene	48	86
2-methylphenanthrene	64	152
2-methylanthracene	9	28
4,9-methylphenanthrene	41	70
1-methylphenanthrene	47	94
Octadecane	212	159
Nonadecane	51	142
Eicosane	90	253
Heneicosane	< LD	< LD
Docosane	< LD	< LD
Tricosane	< LD	< LD
Tetracosane	< LD	< LD
Pentacosane	< LD	< LD
Hexacosane	< LD	< LD
Heptacosane	< LD	< LD
Vanillin	6 × 10 ³	13 × 10 ³
Acetovanillone	1 × 10 ³	2 × 10 ³
Vanillic Acid	1 × 10 ³	3 × 10 ³
3-Guaiacylpropanol	4 × 10 ³	770
Conyferyl Aldehyde	4 × 10 ³	577
Syringaldehyde	29 × 10 ³	19 × 10 ³
Syringol	16 × 10 ³	10 × 10 ³
Acetosyringone	5 × 10 ³	2 × 10 ³
Isoeugenol	11 × 10 ³	4 × 10 ³
Syringyl Acetone	69 × 10 ³	8 × 10 ³
Propionyl Syringol	7 × 10 ³	3 × 10 ³
Syringic Acid	656	1 × 10 ³
Synapyl Aldehyde	9 × 10 ³	723
Palmitoleic Acid	< LD	< LD
Palmitic Acid	1 × 10 ³	896
Oleic Acid	< LD	< LD
Stearic Acid	446	432
4-Nitrocatechol	118	30 × 10 ³
Pyrogallol	136	255
Methylsyringol	676	670
Vanillylmandelic acid	< LD	789
2-methyl-2-pentanedioic Acid	< LD	1 × 10 ³
Tyrosol	1 × 10 ³	3 × 10 ³
5-Methyl-5-Nitrocatechol	< LD	3 × 10 ³
3-Methyl-5-Nitrocatechol	151	6 × 10 ³

Table S3: (Continued)

Experiment 4 - Stove A		
	Fresh	Aged
Integrated OH exposure (molecule cm ⁻³ hour)	0	5.53 × 10 ⁶
OA (mg kg ⁻¹)	167	1015
OM/OC	1.9	2
EF Compounds (µg kg⁻¹)		
Levoglucosan	59 × 10 ³	50 × 10 ³
Mannosan	5 × 10 ³	4 × 10 ³
Galactosan	1 × 10 ³	543
Acenaphthene	342	1 × 10 ³
Acenaphthylene	838	221
Fluorene	254	352
Phenanthrene	1 × 10 ³	1 × 10 ³
Anthracene	243	232
Fluoranthrene	470	2 × 10 ³
Acephenanthrene	15	34
Pyrene	151	709
Benzo[a]anthracene	6	10
Chrysene	11	13
Benzo[b]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[k]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[j]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[e]pyrene	< LD	< LD
Benzo[a]pyrene	< LD	< LD
Perylene	< LD	< LD
1,2-Acenaphthylene	701	1 × 10 ³
Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan	32	174
Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	15	71
2,3-5,6-Dibenzoxalene	8	50
Benzo[k,l]xanthene	< LD	< LD
4-Oxapyrene-5-one	< LD	< LD
9H-Fluoren-9-one	70	198
9,10-Anthraquinone	< LD	< LD
Xanthone	< LD	< LD
Cyclopenta[d,e,f]phenanthrene	67	138
3-methylphenanthrene	46	69
2-methylphenanthrene	59	104
2-methylanthracene	13	19
4,9-methylphenanthrene	41	62
1-methylphenanthrene	43	65
Octadecane	95	262
Nonadecane	53	153
Eicosane	13	41
Heneicosane	65	307
Docosane	127	379
Tricosane	49	157
Tetracosane	43	93
Pentacosane	80	180
Hexacosane	38	86
Heptacosane	< LD	< LD
Vanillin	4 × 10 ³	10 × 10 ³
Acetovanillone	695	1 × 10 ³
Vanillic Acid	398	1 × 10 ³
3-Guaiacylpropanol	627	280
Coniferyl Aldehyde	542	193
Syringaldehyde	4 × 10 ³	5 × 10 ³
Syringol	5 × 10 ³	2 × 10 ³
Acetosyringone	866	418
Isoeugenol	3 × 10 ³	1 × 10 ³
Syringyl Acetone	10 × 10 ³	2 × 10 ³
Propionyl Syringol	2 × 10 ³	272
Syringic Acid	295	737
Synapyl Aldehyde	2 × 10 ³	226
Palmitoleic Acid	< LD	< LD
Palmitic Acid	611	908
Oleic Acid	< LD	< LD
Stearic Acid	283	447
4-Nitrocatechol	276	19 × 10 ³
Pyrogallol	60	241
Methylsyringol	162	116
Vanillylmandelic acid	81	679
2-methyl-2-pentanedioic Acid	< LD	246
Tyrosol	926	1 × 10 ³
5-Methyl-5-Nitrocatechol	< LD	2 × 10 ³
3-Methyl-5-Nitrocatechol	467	3 × 10 ³

Table S3: (Continued)

Experiment 5 - Stove B		
	Fresh	Aged
Integrated OH exposure (molecule cm ⁻³ hour)	0	4.81 × 10 ⁶
OA (mg kg ⁻¹)	806	2033
OM/OC	1.7	2
EF Compounds (µg kg ⁻¹)		
Levoglucofan	110 × 10 ³	58 × 10 ³
Mannosan	7 × 10 ³	5 × 10 ³
Galactosan	2 × 10 ³	1 × 10 ³
Acenaphthene	304	4 × 10 ³
Acenaphthylene	4 × 10 ³	2 × 10 ³
Fluorene	720	1 × 10 ³
Phenanthrene	888	3 × 10 ³
Anthracene	207	514
Fluoranthrene	648	2 × 10 ³
Acephenanthrene	24	21
Pyrene	259	691
Benzo[a]anthracene	48	26
Chrysene	66	40
Benzo[b]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[k]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[j]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[e]pyrene	< LD	< LD
Benzo[a]pyrene	< LD	< LD
Perylene	< LD	< LD
1,2-Acenaphthylene	1 × 10 ³	2 × 10 ³
Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan	52	178
Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	24	83
2,3-5,6-Dibenzoxalene	17	58
Benzo[k,l]xanthene	< LD	< LD
4-Oxapyrene-5-one	< LD	< LD
9H-Fluoren-9-one	96	264
9,10-Anthraquinone	< LD	< LD
Xanthone	< LD	< LD
Cyclopenta[d,e,f]phenanthrene	56	124
3-methylphenanthrene	30	77
2-methylphenanthrene	39	114
2-methylanthracene	< LD	< LD
4,9-methylphenanthrene	26	72
1-methylphenanthrene	32	79
Octadecane	182	390
Nonadecane	89	204
Eicosane	165	324
Heneicosane	116	381
Docosane	266	591
Tricosane	145	262
Tetracosane	154	241
Pentacosane	287	447
Hexacosane	170	275
Heptacosane	75	87
Vanillin	7 × 10 ³	12 × 10 ³
Acetovanillone	1 × 10 ³	2 × 10 ³
Vanillic Acid	830	2 × 10 ³
3-Guaiacylpropanol	2 × 10 ³	710
Coniferyl Aldehyde	2 × 10 ³	515
Syringaldehyde	17 × 10 ³	11 × 10 ³
Syringol	4 × 10 ³	3 × 10 ³
Acetosyringone	3 × 10 ³	1 × 10 ³
Isoeugenol	5 × 10 ³	2 × 10 ³
Syringyl Acetone	23 × 10 ³	5 × 10 ³
Propionyl Syringol	3 × 10 ³	1 × 10 ³
Syringic Acid	577	1 × 10 ³
Synapyl Aldehyde	5 × 10 ³	757
Palmitoleic Acid	< LD	< LD
Palmitic Acid	1 × 10 ³	1 × 10 ³
Oleic Acid	< LD	< LD
Stearic Acid	557	710
4-Nitrocatechol	2 × 10 ³	29 × 10 ³
Pyrogallol	113	331
Methylsyringol	157	210
Vanillylmandelic acid	48	373
2-methyl-2-pentanedioic Acid	< LD	436
Tyrosol	1 × 10 ³	2 × 10 ³
5-Methyl-5-Nitrocatechol	< LD	3 × 10 ³
3-Methyl-5-Nitrocatechol	900	6 × 10 ³

Table S3: (Continued)

Experiment 6 - Stove B		
	Fresh	Aged
Integrated OH exposure (molecule cm ⁻³ hour)	0	5.25 × 10 ⁶
OA (mg kg ⁻¹)	531	2317
OM/OC	1.8	2
EF Compounds (µg kg ⁻¹)		
Levoglucosan	160 × 10 ³	101 × 10 ³
Mannosan	11 × 10 ³	9 × 10 ³
Galactosan	1 × 10 ³	1 × 10 ³
Acenaphthene	709	2 × 10 ³
Acenaphthylene	594	249
Fluorene	292	484
Phenanthrene	2 × 10 ³	2 × 10 ³
Anthracene	412	314
Fluoranthrene	495	1 × 10 ³
Acephenanthrene	17	18
Pyrene	169	452
Benzo[a]anthracene	20	16
Chrysene	28	23
Benzo[b]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[k]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[j]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[e]pyrene	< LD	< LD
Benzo[a]pyrene	< LD	< LD
Perylene	< LD	< LD
1,2-Acenaphthylene	1 × 10 ³	2 × 10 ³
Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan	39	107
Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	19	50
2,3-5,6-Dibenzoxalene	11	35
Benzo[k,l]xanthene	< LD	< LD
4-Oxapyrene-5-one	< LD	< LD
9H-Fluoren-9-one	109	189
9,10-Anthraquinone	< LD	< LD
Xanthone	< LD	< LD
Cyclopenta[d,e,f]phenanthrene	72	97
3-methylphenanthrene	67	74
2-methylphenanthrene	81	103
2-methylanthracene	19	22
4,9-methylphenanthrene	45	65
1-methylphenanthrene	39	64
Octadecane	139	299
Nonadecane	72	121
Eicosane	31	70
Heneicosane	96	230
Docosane	179	397
Tricosane	106	171
Tetracosane	< LD	< LD
Pentacosane	187	251
Hexacosane	116	140
Heptacosane	51	60
Vanillin	5 × 10 ³	11 × 10 ³
Acetovanillone	961	2 × 10 ³
Vanillic Acid	1 × 10 ³	2 × 10 ³
3-Guaiacylpropanol	2 × 10 ³	643
Coniferyl Aldehyde	1 × 10 ³	347
Syringaldehyde	14 × 10 ³	13 × 10 ³
Syringol	7 × 10 ³	5 × 10 ³
Acetosyringone	2 × 10 ³	2 × 10 ³
Isoeugenol	6 × 10 ³	3 × 10 ³
Syringyl Acetone	34 × 10 ³	6 × 10 ³
Propionyl Syringol	4 × 10 ³	3 × 10 ³
Syringic Acid	782	1 × 10 ³
Synapyl Aldehyde	5 × 10 ³	575
Palmitoleic Acid	< LD	< LD
Palmitic Acid	713	822
Oleic Acid	< LD	< LD
Stearic Acid	348	469
4-Nitrocatechol	< LD	44 × 10 ³
Pyrogallol	70	339
Methylsyringol	485	365
Vanillylmandelic acid	54	1 × 10 ³
2-methyl-2-pentanedioic Acid	< LD	529
Tyrosol	2 × 10 ³	2 × 10 ³
5-Methyl-5-Nitrocatechol	130	4 × 10 ³
3-Methyl-5-Nitrocatechol	507	8 × 10 ³

Table S3: (Continued)

Experiment 7 - Stove B		
	Fresh	Aged
Integrated OH exposure (molecule cm ⁻³ hour)	0	5.60 × 10 ⁶
OA (mg kg ⁻¹)	651	3562
OM/OC	1.8	2
EF Compounds (µg kg ⁻¹)		
Levogluconan	202 × 10 ³	121 × 10 ³
Mannosan	16 × 10 ³	10 × 10 ³
Galactosan	3 × 10 ³	2 × 10 ³
Acenaphthene	1 × 10 ³	2 × 10 ³
Acenaphthylene	2 × 10 ³	489
Fluorene	535	582
Phenanthrene	1 × 10 ³	2 × 10 ³
Anthracene	229	188
Fluoranthrene	301	1 × 10 ³
Acephenanthrene	9	15
Pyrene	113	349
Benzo[a]anthracene	15	13
Chrysene	25	26
Benzo[b]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[k]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[j]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[e]pyrene	< LD	< LD
Benzo[a]pyrene	< LD	< LD
Perylene	< LD	< LD
1,2-Acenaphthylenone	2 × 10 ³	2 × 10 ³
Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan	28	75
Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	9	43
2,3-5,6-Dibenzoxalene	9	29
Benzo[k,l]xanthene	< LD	< LD
4-Oxapyrene-5-one	< LD	< LD
9H-Fluoren-9-one	95	177
9,10-Anthraquinone	< LD	< LD
Xanthone	< LD	< LD
Cyclopenta[d,e,f]phenanthrene	54	80
3-methylphenanthrene	44	69
2-methylphenanthrene	54	97
2-methylanthracene	25	57
4,9-methylphenanthrene	30	58
1-methylphenanthrene	33	60
Octadecane	203	272
Nonadecane	79	131
Eicosane	162	244
Heneicosane	73	246
Docosane	181	418
Tricosane	75	158
Tetracosane	93	120
Pentacosane	183	222
Hexacosane	65	81
Heptacosane	48	50
Vanillin	7 × 10 ³	14 × 10 ³
Acetovanillone	934	2 × 10 ³
Vanillic Acid	1 × 10 ³	3 × 10 ³
3-Guaiacylpropanol	3 × 10 ³	931
Conyferyl Aldehyde	2 × 10 ³	687
Syringaldehyde	20 × 10 ³	17 × 10 ³
Syringol	12 × 10 ³	6 × 10 ³
Acetosyringone	4 × 10 ³	2 × 10 ³
Isoeugenol	15 × 10 ³	5 × 10 ³
Syringyl Acetone	52 × 10 ³	9 × 10 ³
Propionyl Syringol	6 × 10 ³	3 × 10 ³
Syringic Acid	994	2 × 10 ³
Synapyl Aldehyde	9 × 10 ³	905
Palmitoleic Acid	< LD	< LD
Palmitic Acid	1 × 10 ³	843
Oleic Acid	< LD	< LD
Stearic Acid	506	416
4-Nitrocatechol	509	65 × 10 ³
Pyrogallol	112	430
Methylsyringol	274	557
Vanillylmandelic acid	110	1 × 10 ³
2-methyl-2-pentanedioic Acid	88	1 × 10 ³
Tyrosol	1 × 10 ³	3 × 10 ³
5-Methyl-5-Nitrocatechol	< LD	4 × 10 ³
3-Methyl-5-Nitrocatechol	830	10 × 10 ³

Table S3: (Continued)

Experiment 8 - Stove B		
	Fresh	Aged
Integrated OH exposure (molecule cm ⁻³ hour)	0	4.96 × 10 ⁶
OA (mg kg ⁻¹)	117	550
OM/OC	1.9	2.1
EF Compounds (µg kg⁻¹)		
Levoglucosan	49 × 10 ³	22 × 10 ³
Mannosan	6 × 10 ³	3 × 10 ³
Galactosan	582	175
Acenaphthene	619	940
Acenaphthylene	924	173
Fluorene	783	729
Phenanthrene	981	792
Anthracene	219	115
Fluoranthrene	1 × 10 ³	2 × 10 ³
Acephenanthrene	57	36
Pyrene	381	543
Benzo[a]anthracene	8	5
Chrysene	15	10
Benzo[b]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[k]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[j]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[e]pyrene	< LD	< LD
Benzo[a]pyrene	< LD	< LD
Perylene	< LD	< LD
1,2-Acenaphthylene	783	729
Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan	74	121
Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	28	50
2,3-5,6-Dibenzoxalene	17	33
Benzo[k,l]xanthene	< LD	< LD
4-Oxapyrene-5-one	< LD	< LD
9H-Fluoren-9-one	122	132
9,10-Anthraquinone	< LD	< LD
Xanthone	< LD	< LD
Cyclopenta[d,e,f]phenanthrene	161	125
3-methylphenanthrene	93	47
2-methylphenanthrene	139	77
2-methylanthracene	31	16
4,9-methylphenanthrene	83	44
1-methylphenanthrene	115	53
Octadecane	96	140
Nonadecane	69	74
Eicosane	142	189
Heneicosane	110	183
Docosane	179	242
Tricosane	93	100
Tetracosane	46	47
Pentacosane	85	87
Hexacosane	35	29
Heptacosane	< LD	< LD
Vanillin	5 × 10 ³	6 × 10 ³
Acetovanillone	1 × 10 ³	954
Vanillic Acid	476	737
3-Guaiacylpropanol	625	185
Conyferyl Aldehyde	344	120
Syringaldehyde	7 × 10 ³	5 × 10 ³
Syringol	2 × 10 ³	1 × 10 ³
Acetosyringone	741	260
Isoeugenol	3 × 10 ³	684
Syringyl Acetone	6 × 10 ³	1 × 10 ³
Propionyl Syringol	2 × 10 ³	890
Syringic Acid	382	444
Synapyl Aldehyde	2 × 10 ³	123
Palmitoleic Acid	< LD	< LD
Palmitic Acid	326	396
Oleic Acid	< LD	< LD
Stearic Acid	211	196
4-Nitrocatechol	2 × 10 ³	9 × 10 ³
Pyrogallol	65	133
Methylsyringol	543	133
Vanillylmandelic acid	38	129
2-methyl-2-pentanedioic Acid	5	91
Tyrosol	2 × 10 ³	1 × 10 ³
5-Methyl-5-Nitrocatechol	424	1 × 10 ³
3-Methyl-5-Nitrocatechol	693	2 × 10 ³

Table S3: (Continued)

Experiment 9 - Stove C		
	Fresh	Aged
Integrated OH exposure (molecule cm ⁻³ hour)	0	4.19 × 10 ⁶
OA (mg kg ⁻¹)	115	59
OM/OC	1.7	2
EF Compounds (µg kg⁻¹)		
Levogluconan	51 × 10 ³	28 × 10 ³
Mannosan	8 × 10 ³	4 × 10 ³
Galactosan	742	239
Acenaphthene	74	465
Acenaphthylene	372	139
Fluorene	97	115
Phenanthrene	317	552
Anthracene	66	102
Fluoranthrene	399	732
Acphenanthrene	11	15
Pyrene	138	295
Benzo[a]anthracene	14	13
Chrysene	26	23
Benzo[b]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[k]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[j]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[e]pyrene	< LD	< LD
Benzo[a]pyrene	< LD	< LD
Perylene	< LD	< LD
1,2-Acenaphthylene	296	362
Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan	29	66
Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	14	28
2,3-5,6-Dibenzoxalene	10	20
Benzo[k,l]xanthene	3	4
4-Oxapyrene-5-one	< LD	< LD
9H-Fluoren-9-one	44	74
9,10-Anthraquinone	< LD	< LD
Xanthone	< LD	< LD
Cyclopenta[d,e,f]phenanthrene	33	41
3-methylphenanthrene	16	19
2-methylphenanthrene	27	31
2-methylanthracene	4	5
4,9-methylphenanthrene	14	17
1-methylphenanthrene	16	21
Octadecane	65	142
Nonadecane	44	66
Eicosane	79	161
Heneicosane	81	146
Docosane	102	188
Tricosane	66	85
Tetracosane	34	37
Pentacosane	67	84
Hexacosane	24	17
Heptacosane	26	14
Vanillin	3 × 10 ³	4 × 10 ³
Acetovanillone	488	538
Vanillic Acid	352	499
3-Guaiacylpropanol	116	68
Conyferyl Aldehyde	174	83
Syringaldehyde	2 × 10 ³	2 × 10 ³
Syringol	925	585
Acetosyringone	219	113
Isoeugenol	1 × 10 ³	249
Syringyl Acetone	1 × 10 ³	484
Propionyl Syringol	506	532
Syringic Acid	240	260
Synapyl Aldehyde	628	95
Palmitoleic Acid	< LD	< LD
Palmitic Acid	1 × 10 ³	502
Oleic Acid	< LD	< LD
Stearic Acid	267	180
4-Nitrocatechol	< LD	7 × 10 ³
Pyrogallol	23	85
Methylsyringol	28	25
Vanillylmandelic acid	107	108
2-methyl-2-pentanedioic Acid	< LD	17
Tyrosol	362	281
5-Methyl-5-Nitrocatechol	< LD	396
3-Methyl-5-Nitrocatechol	< LD	685

Table S3: (Continued)

Experiment 10 - Stove C		
	Fresh	Aged
Integrated OH exposure (molecule cm ⁻³ hour)	0	5.41 × 10 ⁶
OA (mg kg ⁻¹)	90	58
OM/OC	1.8	2.1
EF Compounds (µg kg⁻¹)		
Levoglucofan	28 × 10 ³	16 × 10 ³
Mannosan	4 × 10 ³	3 × 10 ³
Galactosan	462	187
Acenaphthene	265	248
Acenaphthylene	408	89
Fluorene	70	69
Phenanthrene	374	535
Anthracene	52	48
Fluoranthrene	234	462
Acphenanthrene	9	10
Pyrene	90	191
Benzo[a]anthracene	19	16
Chrysene	25	24
Benzo[b]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[k]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[j]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[e]pyrene	< LD	< LD
Benzo[a]pyrene	< LD	< LD
Perylene	< LD	< LD
1,2-Acenaphthylene	235	252
Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan	22	43
Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	11	21
2,3-5,6-Dibenzoxalene	9	14
Benzo[k,l]xanthene	4	4
4-Oxapyrene-5-one	< LD	< LD
9H-Fluoren-9-one	34	56
9,10-Anthraquinone	< LD	< LD
Xanthone	< LD	< LD
Cyclopenta[d,e,f]phenanthrene	19	26
3-methylphenanthrene	12	15
2-methylphenanthrene	17	23
2-methylanthracene	5	3
4,9-methylphenanthrene	13	15
1-methylphenanthrene	11	15
Octadecane	56	95
Nonadecane	28	40
Eicosane	55	77
Heneicosane	50	100
Docosane	94	146
Tricosane	60	60
Tetracosane	27	25
Pentacosane	62	56
Hexacosane	14	12
Heptacosane	16	14
Vanillin	2 × 10 ³	2 × 10 ³
Acetovanillone	314	349
Vanillic Acid	316	421
3-Guaiacylpropanol	< LD	67
Coniferyl Aldehyde	144	70
Syringaldehyde	2 × 10 ³	1 × 10 ³
Syringol	658	323
Acetosyringone	167	90
Isoeugenol	335	17
Syringyl Acetone	547	301
Propionyl Syringol	643	392
Syringic Acid	207	240
Synapyl Aldehyde	300	128
Palmitoleic Acid	< LD	< LD
Palmitic Acid	314	241
Oleic Acid	< LD	< LD
Stearic Acid	168	105
4-Nitrocatechol	< LD	7 × 10 ³
Pyrogallol	30	64
Methylsyringol	21	14
Vanillylmandelic acid	23	39
2-methyl-2-pentanedioic Acid	< LD	7
Tyrosol	153	157
5-Methyl-5-Nitrocatechol	62	327
3-Methyl-5-Nitrocatechol	19	428

Table S3: (Continued)

Experiment 11 - Stove C		
	Fresh	Aged
Integrated OH exposure (molecule cm ⁻³ hour)	0	4.63 × 10 ⁶
OA (mg kg ⁻¹)	89	77
OM/OC	1.8	2
EF Compounds (µg kg⁻¹)		
Levoglucofan	26 × 10 ³	22 × 10 ³
Mannosan	5 × 10 ³	4 × 10 ³
Galactosan	754	323
Acenaphthene	314	431
Acenaphthylene	1 × 10 ³	183
Fluorene	130	96
Phenanthrene	484	631
Anthracene	77	93
Fluoranthrene	248	360
Acphenanthrene	12	11
Pyrene	108	152
Benzo[a]anthracene	27	22
Chrysene	36	31
Benzo[b]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[k]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[j]fluoranthrene	< LD	< LD
Benzo[e]pyrene	< LD	< LD
Benzo[a]pyrene	< LD	< LD
Perylene	< LD	< LD
1,2-Acenaphthylene	470	373
Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan	26	37
Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	13	18
2,3-5,6-Dibenzoxalene	10	13
Benzo[k,l]xanthene	< LD	< LD
4-Oxapyrene-5-one	< LD	< LD
9H-Fluoren-9-one	43	56
9,10-Anthraquinone	< LD	< LD
Xanthone	< LD	< LD
Cyclopenta[d,e,f]phenanthrene	20	23
3-methylphenanthrene	12	15
2-methylphenanthrene	18	22
2-methylanthracene	3	1
4,9-methylphenanthrene	10	13
1-methylphenanthrene	11	13
Octadecane	83	91
Nonadecane	35	40
Eicosane	93	101
Heneicosane	83	99
Docosane	133	141
Tricosane	65	65
Tetracosane	38	29
Pentacosane	73	60
Hexacosane	18	13
Heptacosane	< LD	< LD
Vanillin	2 × 10 ³	3 × 10 ³
Acetovanillone	295	469
Vanillic Acid	404	627
3-Guaiacylpropanol	70	98
Conyferyl Aldehyde	158	108
Syringaldehyde	2 × 10 ³	2 × 10 ³
Syringol	913	433
Acetosyringone	160	123
Isoeugenol	404	95
Syringyl Acetone	366	404
Propionyl Syringol	411	479
Syringic Acid	233	335
Synapyl Aldehyde	305	209
Palmitoleic Acid	< LD	< LD
Palmitic Acid	383	351
Oleic Acid	< LD	< LD
Stearic Acid	131	149
4-Nitrocatechol	180	11 × 10 ³
Pyrogallol	40	89
Methylsyringol	19	14
Vanillylmandelic acid	< LD	59
2-methyl-2-pentanedioic Acid	< LD	8
Tyrosol	93	115
5-Methyl-5-Nitrocatechol	61	508
3-Methyl-5-Nitrocatechol	261	790

Table S4: pWLC contribution of the compounds to the total OA mass concentration at different times of the photo-oxidative process.

Integrated OH exposure (molecule cm ⁻³ hour) (n = nb samples)	Bin 0	Bin 1	Bin 2	Bin 3	Bin 4	Bin 5	Bin 6
	0 n = 11	> 0 - 0.5 x 10 ⁶ n = 6	0.5 - 2 x 10 ⁶ n = 11	2 - 4 x 10 ⁶ n = 17	4 - 6 x 10 ⁶ n = 15	6 - 7.5 x 10 ⁶ n = 8	7.5 - 9 x 10 ⁶ n = 2
Total Contribution* (% OA)	52	20	20	14	10	13	9
<i>Primary Compounds (% OA)</i>							
Levoglucosan (min-max)	29.18 (12.74-45.28)	9.45 (3.84-14.66)	9.63 (2.19-23.27)	6.34 (1.82-15.69)	4.58 (1.79-13.85)	6 (3.15-13.52)	3.51 (3.24-3.78)
Mannosan	3.19 (0.90-6.93)	0.79 (0.23-1.33)	1.37 (0.18-4.07)	0.88 (0.17-2.18)	0.53 (0.17-1.90)	0.77 (0.18-2.10)	0.32 (0.20-0.45)
Galactosan	0.5 (0.09-0.87)	0.18 (0.06-0.30)	0.17 (0.02-0.44)	0.08 (0.01-0.19)	0.05 (0.01-0.13)	0.06 (<0.01-0.12)	0.02 (<0.01-0.03)
Acenaphthene	0.19 (0.04-0.53)	0.09 (0.02-0.16)	0.14 (<0.01-0.35)	0.12 (0.02-0.24)	0.09 (0.02-0.25)	0.14 (0.02-0.23)	0.09 (0.02-0.17)
Acenaphthylene	0.44 (0.11-1.34)	0.16 (0.08-0.38)	0.15 (0.02-0.68)	0.04 (0.01-0.14)	0.03 (<0.01-0.09)	0.03 (<0.01-0.07)	0.02 (0.01-0.03)
Fluorene	0.15 (0.06-0.67)	0.06 (0.04-0.09)	0.07 (0.02-0.31)	0.05 (0.01-0.13)	0.03 (0.01-0.11)	0.05 (0.02-0.12)	0.08 (0.02-0.13)
Phenanthrene	0.41 (0.11-0.84)	0.18 (0.09-0.34)	0.19 (0.05-0.50)	0.16 (0.05-0.36)	0.12 (0.04-0.35)	0.16 (0.06-0.31)	0.1 (0.06-0.15)
Anthracene	0.08 (0.03-0.19)	0.04 (0.02-0.07)	0.03 (<0.01-0.08)	0.02 (<0.01-0.05)	0.02 (<0.01-0.05)	0.02 (0.01-0.05)	0.02 (0.01-0.02)
Fluoranthrene	0.22 (BDL-0.97)	0.07 (BDL-0.23)	0.14 (BDL-0.46)	0.13 (BDL-0.28)	0.1 (BDL-0.32)	0.2 (0.02-0.36)	0.14 (0.03-0.25)
Accephenanthrene	< 0.01 (BDL-0.05)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-0.02)	< 0.01 (BDL-0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (<0.01-<0.01)	< 0.01 (<0.01-<0.01)
Pyrene	0.08 (BDL-0.33)	0.02 (BDL-0.07)	0.05 (BDL-0.15)	0.05 (BDL-0.11)	0.04 (BDL-0.12)	0.07 (<0.01-0.14)	0.05 (<0.01-0.09)
Benzo[a]anthracene	< 0.01 (BDL-0.03)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-0.03)	< 0.01 (BDL-0.01)	< 0.01 (BDL-0.01)	< 0.01 (<0.01-<0.01)	< 0.01 (<0.01-<0.01)
Chrysene	0.01 (BDL-0.04)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-0.04)	< 0.01 (BDL-0.02)	< 0.01 (BDL-0.02)	< 0.01 (<0.01-0.01)	< 0.01 (<0.01-<0.01)
Benzo[b]fluoranthrene	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)

Table S4: (Continued).

Integrated OH exposure (molecule cm ⁻³ hour) (n = nb samples)	0	> 0 - 0.5 x 10 ⁶	0.5 - 2 x 10 ⁶	2 - 4 x 10 ⁶	4 - 6 x 10 ⁶	6 - 7.5 x 10 ⁶	7.5 - 9 x 10 ⁶
	n = 11	n = 6	n = 11	n = 17	n = 15	n = 8	n = 2
Benzo[k]fluoranthene	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Benzo[j]fluoranthene	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	BDL	BDL	BDL
Benzo[e]pyrene	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	BDL	BDL
Benzo[a]pyrene	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	BDL	BDL
Perylene	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
1,2-Acenaphthylene	0.31 (0.12-0.67)	0.14 (0.07-0.23)	0.15 (0.03-0.42)	0.10 (0.01-0.23)	0.08 (0.01-0.20)	0.11 (0.03-0.18)	0.08 (0.03-0.13)
Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan	0.02 (BDL-0.06)	< 0.01 (BDL-0.02)	0.01 (BDL-0.03)	0.01 (BDL-0.02)	< 0.01 (BDL-0.03)	0.02 (<0.01-0.03)	0.01 (<0.01-0.02)
Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	< 0.01 (BDL-0.02)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-0.01)	< 0.01 (BDL-0.01)	< 0.01 (BDL-0.01)	< 0.01 (<0.01-0.01)	< 0.01 (<0.01-<0.01)
2,3-5,6-Dibenzoxalene	< 0.01 (BDL-0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (<0.01-<0.01)	< 0.01 (<0.01-<0.01)
Benzo[k,l]xanthene	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)
4-Oxapyrene-5-one	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	BDL	BDL
9H-Fluoren-9-one	0.03 (0.01-0.10)	0.01 (<0.01-0.03)	0.02 (<0.01-0.05)	0.02 (<0.01-0.03)	0.01 (<0.01-0.03)	0.02 (<0.01-0.04)	0.02 (<0.01-0.03)
9,10-Anthraquinone	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	BDL	BDL
Xanthone	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL

Table S4: (Continued).

Integrated OH exposure (molecule cm ⁻³ hour) (n = nb samples)	0	> 0 - 0.5 x 10 ⁶	0.5 - 2 x 10 ⁶	2 - 4 x 10 ⁶	4 - 6 x 10 ⁶	6 - 7.5 x 10 ⁶	7.5 - 9 x 10 ⁶
	n = 11	n = 6	n = 11	n = 17	n = 15	n = 8	n = 2
Cyclopent[de,f]phenanthrene-4-one	0.03 (<0.01-0.14)	< 0.01 (<0.01-0.03)	0.01 (<0.01-0.06)	0.01 (<0.01-0.03)	< 0.01 (<0.01-0.02)	0.01 (<0.01-0.02)	0.01 (<0.01-0.02)
3-methylphenanthrene	0.02 (<0.01-0.08)	< 0.01 (<0.01-0.02)	< 0.01 (<0.01-0.03)	< 0.01 (<0.01-0.01)	< 0.01 (<0.01-0.01)	< 0.01 (<0.01-0.01)	< 0.01 (<0.01-0.01)
2-methylphenanthrene	0.03 (<0.01-0.12)	0.01 (<0.01-0.02)	0.01 (<0.01-0.04)	< 0.01 (<0.01-0.02)	< 0.01 (<0.01-0.01)	< 0.01 (<0.01-0.02)	0.01 (<0.01-0.01)
2-methylanthracene	< 0.01 (BDL-0.03)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (<0.01-<0.01)	< 0.01 (<0.01-<0.01)
4,9-methylphenanthrene	0.02 (<0.01-0.07)	< 0.01 (<0.01-0.01)	< 0.01 (<0.01-0.03)	< 0.01 (<0.01-<0.01)	< 0.01 (<0.01-<0.01)	< 0.01 (<0.01-0.01)	< 0.01 (<0.01-<0.01)
1-methylphenanthrene	0.02 (<0.01-0.10)	< 0.01 (<0.01-0.02)	< 0.01 (<0.01-0.03)	< 0.01 (<0.01-0.01)	< 0.01 (<0.01-<0.01)	< 0.01 (<0.01-0.01)	< 0.01 (<0.01-<0.01)
Octadecane	0.05 (<0.01-0.09)	0.02 (<0.01-0.04)	0.03 (<0.01-0.09)	0.03 (<0.01-0.06)	0.02 (<0.01-0.06)	0.03 (<0.01-0.07)	0.02 (<0.01-0.03)
Nonadecane	0.03 (<0.01-0.06)	0.01 (<0.01-0.04)	0.01 (<0.01-0.04)	0.01 (<0.01-0.03)	0.01 (<0.01-0.03)	0.02 (<0.01-0.03)	0.02 (0.01-0.02)
Eicosane	0.04 (<0.01-0.12)	0.01 (<0.01-0.02)	0.03 (<0.01-0.10)	0.02 (<0.01-0.07)	0.02 (<0.01-0.06)	0.03 (<0.01-0.08)	0.02 (<0.01-0.04)
Henicosane	0.04 (BDL-0.09)	0.01 (BDL-0.03)	0.03 (BDL-0.08)	0.02 (BDL-0.06)	0.02 (BDL-0.06)	0.03 (<0.01-0.07)	0.02 (<0.01-0.03)
Docosane	0.06 (BDL-0.15)	0.02 (BDL-0.05)	0.04 (BDL-0.13)	0.04 (BDL-0.08)	0.03 (BDL-0.09)	0.05 (<0.01-0.09)	0.03 (<0.01-0.04)
Acenaphthene	0.03 (BDL-0.08)	0.09 (BDL-0.02)	0.14 (BDL-0.06)	0.12 (BDL-0.04)	0.09 (BDL-0.04)	0.14 (<0.01-0.04)	0.09 (<0.01-0.02)
Tetracosane	0.02 (BDL-0.04)	< 0.01 (BDL-0.02)	0.01 (BDL-0.04)	< 0.01 (BDL-0.02)	< 0.01 (BDL-0.02)	< 0.01 (BDL-0.02)	< 0.01 (<0.01-<0.01)
Pentacosane	0.04 (BDL-0.08)	0.01 (BDL-0.03)	0.02 (BDL-0.07)	0.02 (BDL-0.04)	0.01 (BDL-0.04)	0.02 (<0.01-0.04)	< 0.01 (<0.01-0.02)

Table S4: (Continued).

Integrated OH exposure (molecule cm ⁻³ hour) (n = nb samples)	0	> 0 - 0.5 x 10 ⁶	0.5 - 2 x 10 ⁶	2 - 4 x 10 ⁶	4 - 6 x 10 ⁶	6 - 7.5 x 10 ⁶	7.5 - 9 x 10 ⁶
	n = 11	n = 6	n = 11	n = 17	n = 15	n = 8	n = 2
Hexacosane	0.02 (BDL-0.03)	< 0.01 (BDL-0.02)	< 0.01 (BDL-0.02)	< 0.01 (BDL-0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (<0.01-0.01)	< 0.01 (<0.01-<0.01)
Heptacosane	< 0.01 (BDL-0.02)	< 0.01 (BDL-0.01)	< 0.01 (BDL-0.02)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)
3-Guaiacylpropanol	0.28 (BDL-0.53)	0.10 (0.04-0.14)	0.05 (0.02-0.11)	0.03 (0.02-0.05)	0.03 (0.02-0.04)	0.02 (0.02-0.03)	0.03 (0.02-0.03)
Conyeryl Aldehyde	0.29 (0.15-0.53)	0.07 (0.03-0.12)	0.04 (0.02-0.09)	0.03 (0.01-0.07)	0.02 (0.01-0.04)	0.02 (0.01-0.05)	0.02 (0.02-0.02)
Syringaldehyde	2.73 (1.80-5.92)	1.71 (0.79-2.66)	1.12 (0.44-2.49)	0.67 (0.41-0.94)	0.53 (0.39-0.83)	0.60 (0.40-0.85)	0.62 (0.54-0.71)
Syringol	1.43 (0.49-2.98)	1.08 (0.24-2.42)	0.59 (0.30-1.21)	0.25 (0.09-0.48)	0.16 (0.09-0.30)	0.19 (0.10-0.29)	0.13 (0.09-0.17)
Methylsyringol	0.09 (0.02-0.46)	0.06 (0.01-0.14)	0.03 (<0.01-0.14)	0.01 (<0.01-0.03)	0.01 (<0.01-0.02)	0.01 (<0.01-0.02)	0.01 (<0.01-0.02)
Acetosyringone	0.41 (0.18-0.66)	0.20 (0.08-0.29)	0.11 (0.04-0.17)	0.06 (0.04-0.09)	0.05 (0.02-0.09)	0.05 (0.03-0.06)	0.05 (0.04-0.06)
Isoeugenol	1.22 (0.38-2.65)	0.67 (0.21-1.08)	0.27 (0.01-0.78)	0.09 (<0.01-0.16)	0.08 (0.01-0.12)	0.09 (0.01-0.12)	0.09 (0.06-0.12)
Syringyl Acetone	4.61 (0.42-8.45)	1.46 (0.29-2.71)	0.36 (0.18-0.65)	0.22 (0.16-0.31)	0.21 (0.14-0.41)	0.21 (0.15-0.35)	0.25 (0.15-0.34)
Propionyl Syringol	0.74 (0.40-1.48)	0.32 (0.16-0.47)	0.24 (0.03-0.55)	0.16 (0.02-0.33)	0.10 (0.02-0.26)	0.12 (0.02-0.26)	0.10 (0.06-0.14)
Synapyl Aldehyde	0.94 (0.34-1.38)	0.18 (0.05-0.44)	0.09 (0.02-0.28)	0.05 (0.02-0.12)	0.03 (0.02-0.08)	0.04 (0.02-0.08)	0.04 (0.02-0.05)
Palmitoleic Acid	0.02 (BDL-0.20)	< 0.01 (BDL-<0.01)	BDL	BDL	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)	< 0.01 (BDL-<0.01)
Palmitic Acid	0.28 (BDL-1.06)	0.09 (0.02-0.21)	0.15 (0.01-0.63)	0.09 (<0.01-0.31)	0.06 (<0.01-0.24)	0.11 (0.01-0.25)	0.04 (0.01-0.07)

Table S4: (Continued).

Integrated OH exposure (molecule cm ⁻³ hour) (n = nb samples)	0	> 0 - 0.5 x 10 ⁶	0.5 - 2 x 10 ⁶	2 - 4 x 10 ⁶	4 - 6 x 10 ⁶	6 - 7.5 x 10 ⁶	7.5 - 9 x 10 ⁶
	n = 11	n = 6	n = 11	n = 17	n = 15	n = 8	n = 2
Oleic Acid	< 0.01 (BDL-0.00)	< 0.01 (BDL-0.00)	< 0.01 (BDL-0.00)	< 0.01 (BDL-0.00)	< 0.01 (BDL-0.00)	BDL	BDL
Stearic Acid	0.11 (0.02-0.24)	0.05 (0.01-0.10)	0.06 (0.01-0.20)	0.04 (0.01-0.10)	0.03 (0.01-0.08)	0.05 (0.01-0.09)	0.02 (0.01-0.03)
<i>Non-conventional Primary Compounds (% OA)</i>							
Vanillin	1.66 (0.34-4.22)	0.8 (0.33-1.69)	1.06 (0.27-2.48)	0.86 (0.23-1.86)	0.62 (0.20-1.51)	1.01 (0.20-2.03)	0.7 (0.20-1.19)
Acetovanillone	0.29 (0.08-0.93)	0.13 (0.06-0.25)	0.17 (0.05-0.40)	0.14 (0.05-0.26)	0.14 (0.04-0.84)	0.14 (0.05-0.26)	0.1 (0.05-0.16)
Vanillic Acid	0.24 (0.09-0.46)	0.12 (0.06-0.18)	0.16 (0.05-0.37)	0.14 (0.05-0.35)	0.1 (0.05-0.26)	0.14 (0.06-0.26)	0.09 (0.07-0.12)
Syringic Acid	0.17 (0.06-0.33)	0.09 (0.04-0.13)	0.11 (0.03-0.26)	0.08 (0.03-0.19)	0.06 (0.02-0.15)	0.08 (0.04-0.14)	0.05 (0.04-0.07)
Pyrogallol	0.02 (BDL-0.06)	0.02 (BDL-0.04)	0.03 (0.01-0.05)	0.02 (0.01-0.05)	0.02 (0.01-0.04)	0.02 (0.01-0.04)	0.01 (0.01-0.02)
Tyrosol	0.36 (0.11-1.75)	0.16 (0.09-0.28)	0.17 (0.07-0.70)	0.12 (0.06-0.31)	0.09 (0.05-0.19)	0.12 (0.07-0.20)	0.15 (0.07-0.22)
<i>Secondary Compounds (% OA)</i>							
4 Nitrocatechol	0.19 (BDL-1.37)	0.81 (0.40-1.41)	1.68 (0.88-2.83)	2.43 (0.71-6.27)	1.77 (0.70-4.11)	1.92 (0.97-3.65)	1.05 (0.96-1.14)
4-Methyl-5-Nitrocatechol	0.05 (BDL-0.36)	0.15 (0.07-0.26)	0.2 (0.08-0.50)	0.18 (0.07-0.28)	0.14 (0.06-0.23)	0.15 (0.10-0.19)	0.11 (0.09-0.13)
3-Methyl-5-Nitrocatechol	0.15 (BDL-0.59)	0.48 (0.30-0.57)	0.45 (0.17-0.94)	0.32 (0.14-0.59)	0.25 (0.12-0.42)	0.24 (0.20-0.34)	0.19 (0.18-0.20)
Vanillylmandelic acid	0.02 (BDL-0.09)	0.08 (0.03-0.16)	0.06 (0.02-0.17)	0.04 (0.02-0.08)	0.03 (0.01-0.06)	0.03 (0.02-0.05)	0.02 (0.02-0.02)
Methylglutaric acid	< 0.01 (BDL-0.00)	0.02 (0.01-0.02)	0.02 (0.01-0.04)	0.02 (0.01-0.03)	0.02 (0.01-0.04)	0.02 (0.01-0.04)	0.02 (0.01-0.03)

Annexe 3

Supplementary information for
**INFLUENCE OF THE VAPOR WALL LOSS ON THE DEGRADATION RATE
CONSTANTS IN CHAMBER EXPERIMENTS: CASE STUDY OF THE
LEVOGLUCOSAN AND OTHER BIOMASS BURNING MARKERS**

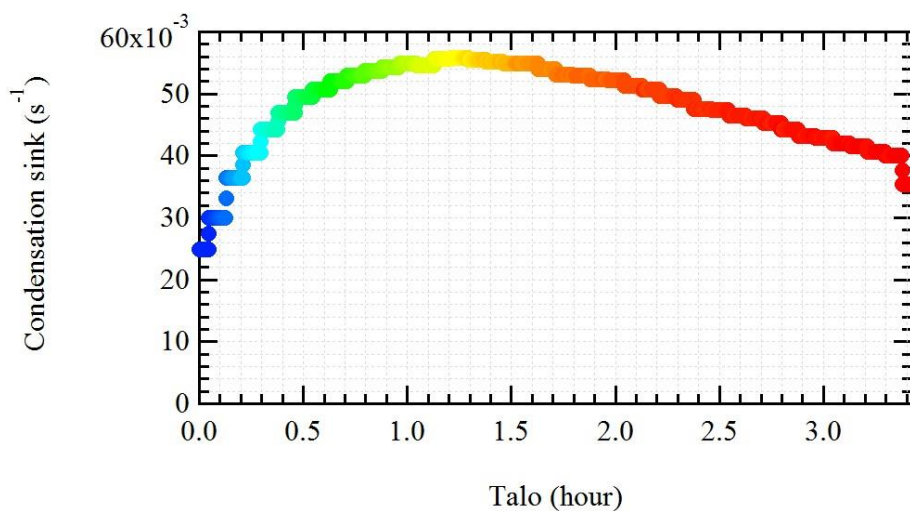


Figure S1: Calculate condensation sink k_{sink} (s⁻¹) with an accommodation coefficient α of 0.1.

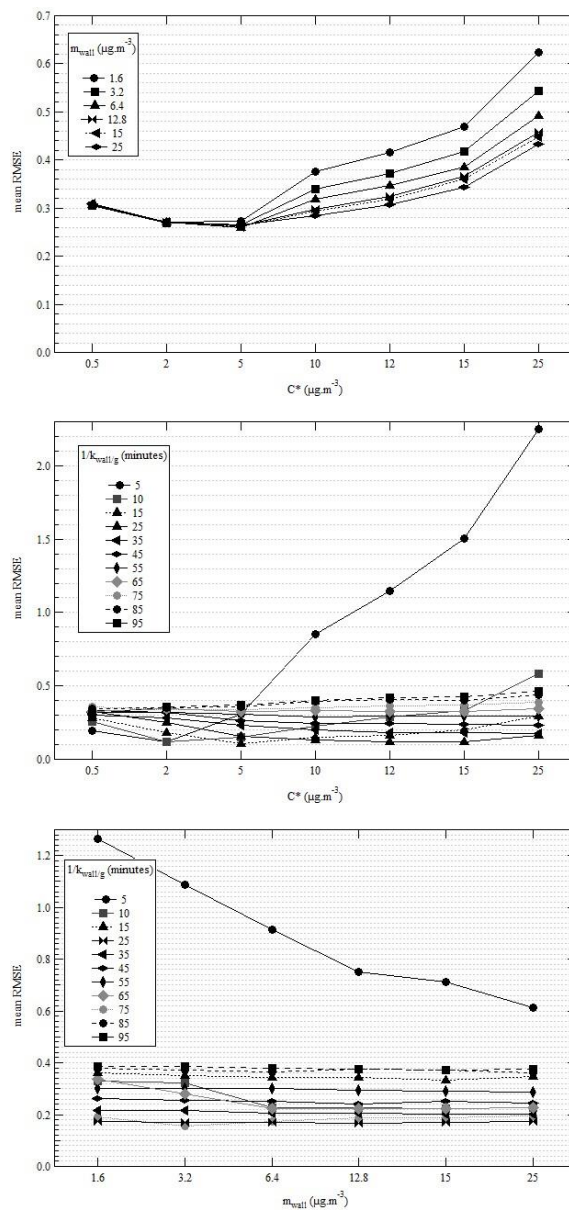


Figure S2: Influence of the factors on the model in the case of levoglucosan – mean effect plots for RMSE.

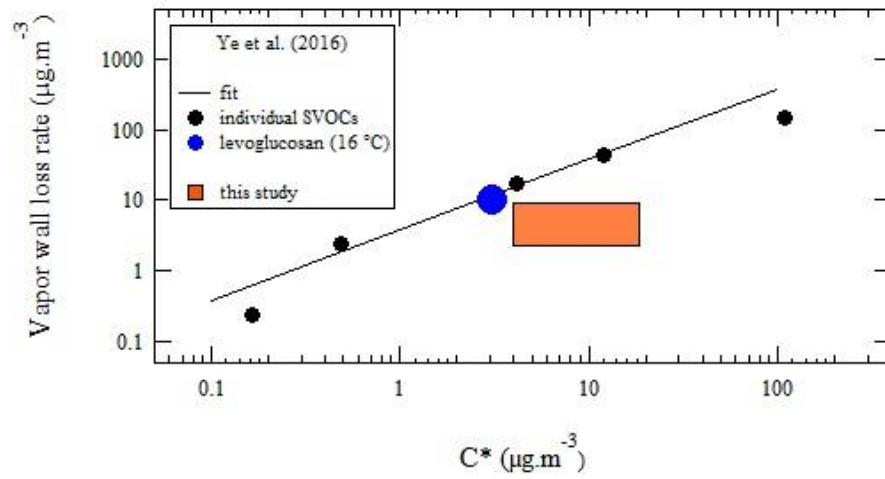


Figure S3: Comparison of our results for the saturation vapor concentration C^* and vapor wall loss rate $k_{wall/g}$ to those by Ye et al. (2015).

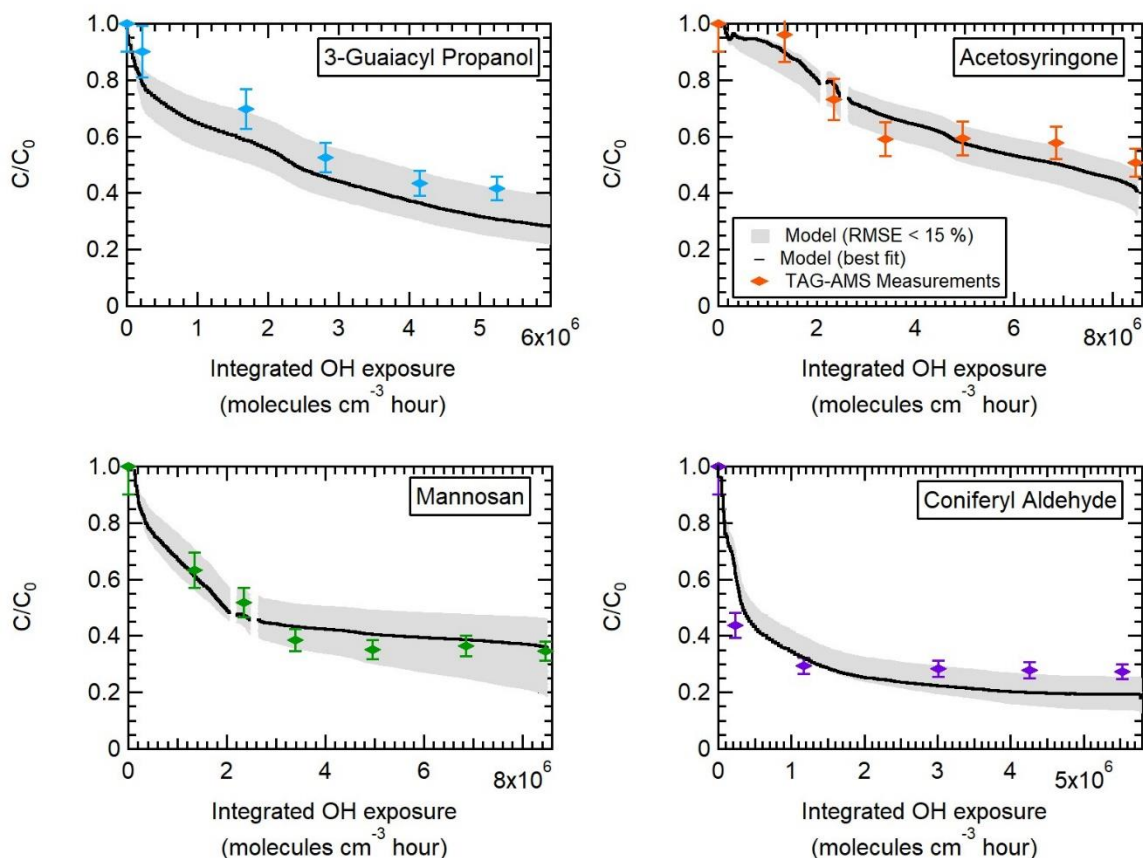


Figure S4: Observed and modeled evolution during aging of the particulate-phase concentration corrected for wall loss (and normalized to the initial concentration) of several BBOA markers. The colored markers are the TAG-AMS measurements, the solid black line represents the best fit, and the grey area is all the individual solutions with a RMSE < 15 %. Only one replicate is shown for each compound (exp. 5 for 3-guaiacyl propanol, exp.6 for acetosyringone and mannosan, and exp.2 for coniferyl aldehyde.)

