

## Composition moléculaire des aérosols organiques déterminée par une combinaison de chromatographie et de spectrométrie de masse

. Gratien<sup>1</sup>, D.L. Pereira<sup>1</sup>, C. Giorio<sup>2</sup>, E. Almarj<sup>1</sup>, H. Lamkaddam<sup>1</sup>, E. Mebold<sup>3</sup>, G. Noyalet<sup>1</sup>, C. Gaimoz<sup>4</sup>, Thomas Bertin<sup>4</sup>, S. Chevaillier<sup>1</sup>, C. Cantrell<sup>4</sup>, V. Michoud<sup>1</sup>, Claudia Di Biagio<sup>1</sup>, M. Cirtog<sup>4</sup>, B. Picquet-Varrault<sup>4</sup>, M. Cazaunau<sup>4</sup>, A. Berge<sup>1</sup>, E. Pangui<sup>4</sup>, P. Coll<sup>1</sup>, J-F Doussin<sup>4</sup>, P. Formenti<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université Paris Cité and Univ Paris Est Creteil, CNRS, LISA, F-75013 Paris, France

<sup>2</sup>Yusuf Hamied Department of Chemistry, University of Cambridge, Cambridge, CB2 1EW, United Kingdom

<sup>3</sup>Observatoire des Sciences de l'Univers OSU-EFLUVE, Univ Paris Est Creteil, F-94010 Créteil, France

<sup>4</sup>Univ Paris Est Creteil and Université Paris Cité, CNRS, LISA, F-94010 Créteil, France

\*Courriel de l'orateur : aline.gratien@lisa.ipsl.fr

### TITLE

**Molecular composition of organic aerosol using a combination of chromatography and mass spectrometry**

### RESUME

Les aérosols organiques (AO) jouent un rôle important dans la chimie atmosphérique, le changement climatique et la santé publique. Si les particules d'AO peuvent être émises directement dans l'atmosphère, elles peuvent également y être introduites par la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS). Cependant, nos connaissances actuelles sur les voies d'oxydation et la composition chimique des AOS sont limitées et lacunaires, compte tenu de la difficulté des modèles de transport chimique à prédire la masse d'AO dans l'atmosphère. Il en résulte d'importantes incertitudes quant à l'estimation de l'impact des aérosols atmosphériques sur le climat et la qualité de l'air.

Une meilleure compréhension des processus de formation des AOS est essentielle pour évaluer plus précisément les impacts sanitaires et environnementaux des particules atmosphériques. L'analyse de la phase particulaire à l'échelle moléculaire des aérosols organiques, qui représentent environ la moitié de la masse des particules fines (PM2,5) dans la troposphère, constitue un défi analytique considérable. Cette analyse est indispensable pour élucider leurs mécanismes de transformation dans l'environnement et identifier les marqueurs liés aux différentes sources et processus. De plus, l'analyse de la phase particulaire à l'échelle moléculaire permet de compléter et d'enrichir les données obtenues par l'analyse de la composition chimique globale de l'aérosol (par exemple, par spectrométrie de masse des aérosols (AMS)).

Considérant la complexité et la diversité des espèces chimiques dans l'atmosphère, l'approche « traceurs » est souvent utilisée pour suivre les sources/émissions/formations et devenirs dans l'atmosphère, de familles de composés dans un environnement donné. Par définition, un traceur est une espèce spécifique d'une source ou d'un processus, identifiable et quantifiable et stable au cours de son séjour dans l'atmosphère.

Dans ce contexte, différentes expériences en chambre et campagnes de terrain ont été menées afin de mieux comprendre la formation et le vieillissement des aérosols organiques dans l'atmosphère. Dans la chambre CESAM du LISA, installation nationale du CNRS INSU, différentes formations d'AOS issues de l'oxydation de précurseurs anthropiques individuels tels que les alcanes à longue chaîne (Lamkaddam et al. 2017, 2020), les composés monoaromatiques ou les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Pereira et al. 2026), ou de leurs mélanges, ont été étudiées dans des conditions environnementales variées et contrôlées. Des aérosols issus de combustion de biomasse ont aussi été étudiés dans la chambre CESAM (Almarj et al. 2026). Outre la production de masse d'aérosols, le mécanisme a également été étudié en mesurant la composition des AOS après échantillonnage sur filtre. Par ailleurs, dans le cadre de la campagne ACROSS (Chimie atmosphérique de la forêt périurbaine), menée de mi-juin à fin juillet 2022 afin d'améliorer la compréhension des impacts du mélange des masses d'air urbaines et biogéniques sur l'oxydation des COV atmosphériques, des filtres ont été collectés dans la zone urbaine et périurbaine (forêt de Rambouillet) de Paris (Pereira et al, 2025, 2026).

La caractérisation chimique des aérosols organiques secondaires représente un défi analytique en raison de leur complexité, de leur grande diversité fonctionnelle, de leur solubilité et de leur polarité, ainsi que de leurs faibles concentrations, pouvant atteindre l'état de traces. Pour appréhender cette complexité, différentes techniques analytiques ont été utilisées, capables de détecter des espèces de faible et de haut poids moléculaire (oligomères et composés à longue chaîne hautement fonctionnalisés), grâce à une combinaison de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse après extraction par fluide supercritique (SFE-GC-MS), de chromatographie liquide ultra-performante couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol à quadripôle (UPLC-TOF-MS) et d'analyse par spectrométrie de

masse à ultra-haute résolution (ESI-UHR-MS, Orbitrap). Ce couplage, issu de la plateforme régionale d'analyse multimédia des micro-contaminants (PRAMMICS) et développé à Cambridge, permettra d'identifier et de quantifier les composés multifonctionnels présents dans les aérosols organiques et de découvrir de nouveaux traceurs.

## ABSTRACT

Organic aerosol (OA) plays an important role in atmospheric chemistry, climate change and public health. While OA particles can be directly emitted into the atmosphere, they can also be introduced in the atmosphere by secondary organic aerosol (SOA) formation. However, our current knowledge of oxidation pathways and chemical composition of SOA is limited and poorly understood considering the difficulty of the chemical transport model to predict the OA mass in the atmosphere. It results in large uncertainties in the estimation of the impact on climate and air quality of atmospheric aerosols.

A better understanding of the SOA formation processes is essential to more precisely assess the health and environmental impacts of atmospheric particles. Analyzing the particle phase at the molecular scale of organic aerosol, which represents approximately half of the mass of fine particles (PM2.5) in the troposphere, constitutes a considerable analytical challenge. This is an essential necessity, both to elucidate their transformation mechanisms in the environment and to identify markers linked to the various sources and processes. Additionally, analysis of the particle phase at the molecular scale also makes it possible to complement and enrich the data obtained by analyzing the chemical composition of the aerosol as a whole (for example, via aerosol mass spectrometry (AMS)).

Given the complexity and diversity of chemical species in the atmosphere, the "tracer" approach is often used to track the sources, emissions, formation, and fate of families of compounds in a given environment. By definition, a tracer is a specific species from a source or process that is identifiable, quantifiable, and stable throughout its time in the atmosphere.

In this context, different chamber experiments and field campaigns have been performed to better understand the SOA formation and aging in the atmosphere. In CESAM chamber at LISA, a national facility of CNRS INSU, under various and controlled environmental conditions, different SOA formation from oxidation of individual anthropogenic precursors such as long chain alkanes, mono-aromatic or PAH or their mixing will be studied. Aside aerosol mass production, the mechanism was also investigated by measuring SOA composition after sampling on filter. Furthermore, during the ACROSS (Atmospheric Chemistry Of the Suburban forest) campaign from mid-June to the end of July 2022, to definitively improve the understanding of the impacts of mixing urban and biogenic air masses on the oxidation of atmospheric VOCs, filters have been collected in the urban and peri-urban area (Rambouillet forest) of Paris.

The chemical characterization of secondary organic aerosols is an analytical challenge due to their complexity and their wide range of functionality, solubility and polarity, and low concentrations, down to trace levels. To address this complexity, different analytical technics have been used with the capability of detecting low and high molecular weight species (i.e., oligomers and long-chain highly functionalized compounds) by a combination of supercritical fluid extraction gas chromatography mass spectrometry (SFE-GC-MS), ultrahigh performance liquid chromatography coupled with ion-mobility (IMS) quadrupole-time-of-flight (QTOF) mass spectrometry (UPLC-TOF-MS) and ESI-UHR-MS (orbitrap) analysis. This coupling from the "regional platform for multi-media analysis of micro-contaminants" (PRAMMICS) and from Cambridge will make it possible to identify and quantify multifunctional compounds in the organic aerosol and to find new markers.

**MOTS-CLÉS :** qualité de l'air, composition chimique, aérosol organique, AOS, traceurs, chromatographie, chromatographie, spectrométrie de masse

**KEYWORDS:** air quality, chemical composition, organic aerosol, SOA, markers, chromatography, mass spectrometry

## Références

- Almarj, Elie, Delater, Ambre, Aline Gratien, et al. 2026. « Atmospheric Simulation for Urban Air Quality Assessment: Comprehensive Chemical Characterization and Molecular-Level Analysis Using the PolluRisk Platform ». *en préparation*.
- Lamkaddam, H., Gratien, A., Pangui, E., Cazaunau, M., Picquet-Varrault, B., and Doussin, J.-F.: High-NO<sub>x</sub> Photooxidation of n-Dodecane: Temperature Dependence of SOA Formation, *Environmental Science & Technology*, 51, 192-201, 10.1021/acs.est.6b03821, 2017,
- Lamkaddam H., Aline Gratien, Edouard Pangui, Jean-Michel Polienor, Murielle Jerome, Marc David, Cécile Gaimoz, Mathieu Cazaunau, Bénédicte Picquet-Varrault, Ivan Kourtchev, Markus Kalbarer and Jean-François Doussin. Role of Relative Humidity in the Secondary Organic Aerosol Formation from High-NO<sub>x</sub> Photooxidation of Long-Chain Alkanes: n-Dodecane Case Study, *ACS Earth Space Chem.* 2020, 4, 2414–2425, 4, 2414–2425, <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00265>, 2020
- Pereira, Diana L., Chiara Giorio, Aline Gratien, et al. 2025. « Molecular Characterization of Organic Aerosols in Urban and Forested Areas of Paris Using High-Resolution Mass Spectrometry ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 25 (9): 4885-905. <https://doi.org/10.5194/acp-25-4885-2025>.
- Pereira, Diana Lisseth, Aline Gratien, C. Giorio, Emmanuelle Mebold, Thomas Bertin, Cecile Gaimoz, Jean-Francois Doussin, et Paola Formenti. 2025. « Two optimized methods for the quantification of anthropogenic and biogenic markers in aerosol samples using liquid chromatography mass spectrometry and gas chromatography mass spectrometry ». *Atmospheric Measurement Techniques*, EGUspHERE[preprint] <https://doi.org/10.5194/egusphere-2025-23932025>, 2025
- Pereira, Diana L., Pauline Pouyes, Deepchandra Srivastava, et al. 2026. « Current challenges and limitations in analyzing SOA molecular markers for source apportionment: insights from a laboratory cross-comparison on PM samples from Paris city center and Rambouillet forest ». *en préparation*.
- Pereira, Diana Lisseth, Aline Gratien, Chiara Giorio, et al. 2026. « Evolution of toluene, m-xylene and naphthalene photo-oxidation and quantification of molecular markers under different relative humidity conditions ». *in preparation*.