

Les HULIS dans l'aérosol atmosphérique, la neige et la glace : mesure, caractérisation et processus associés

Atelier expérimentation et Instrumentation 2012

Présenté par Julien
Guilhermet



Le 29 Mars 2012

L'aérosol, impact sur la qualité de l'air

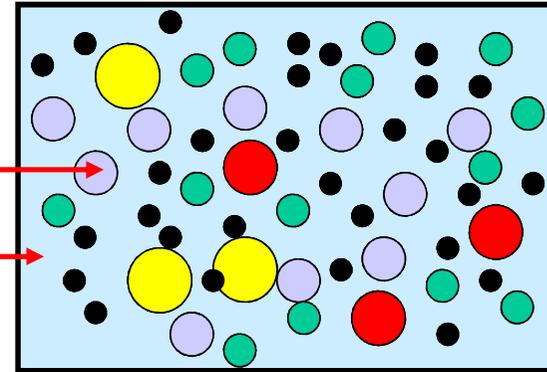
Introduction

Mesure des HULIS

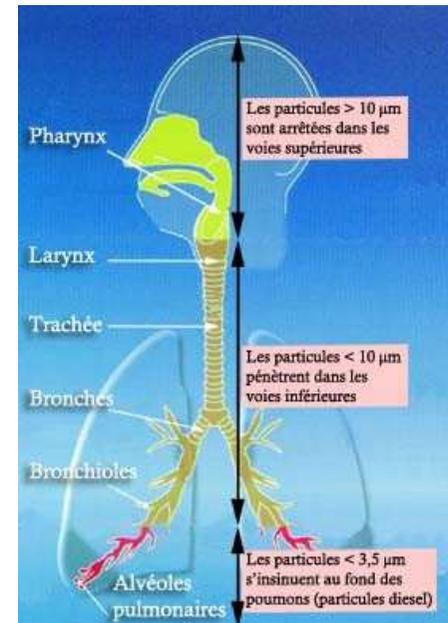
Résultats

Perspectives

Aérosol =
particules +
gaz



- Impacts sur la santé humaine : inflammation des voies respiratoires, allergies, asthme et bronchites chroniques...



L'aérosol, impact sur le climat

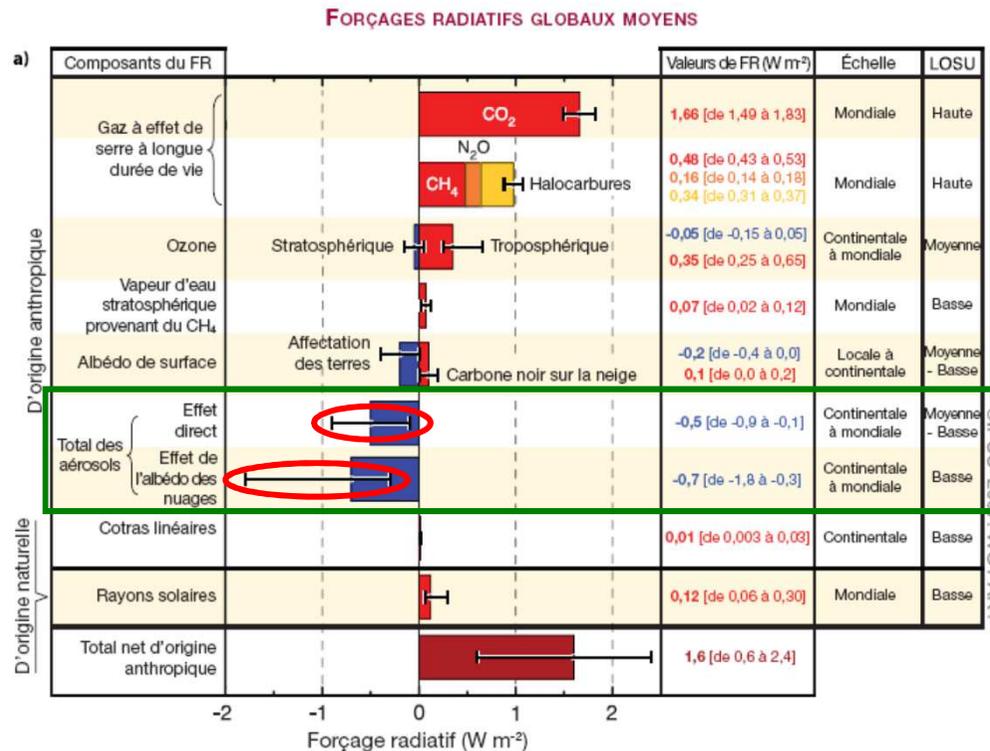
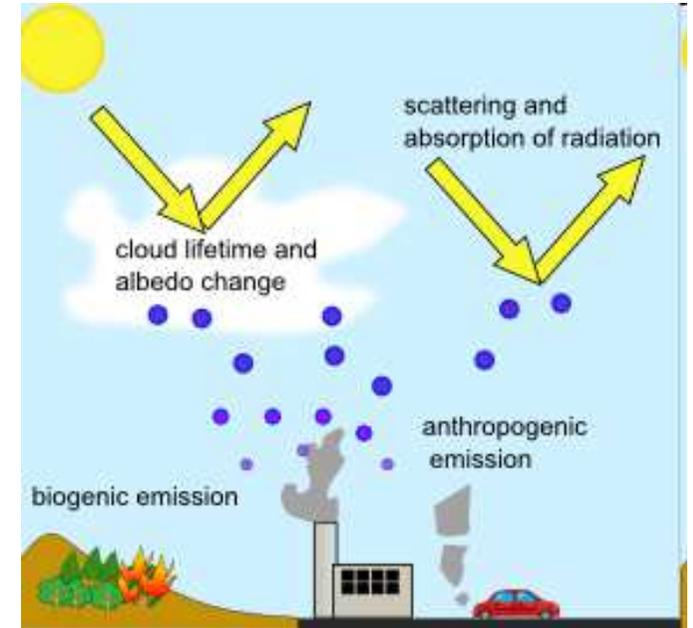
Introduction

Mesure des HULIS

Résultats

Perspectives

- Impacts sur le bilan radiatif
 - Effet direct
 - Effet indirect



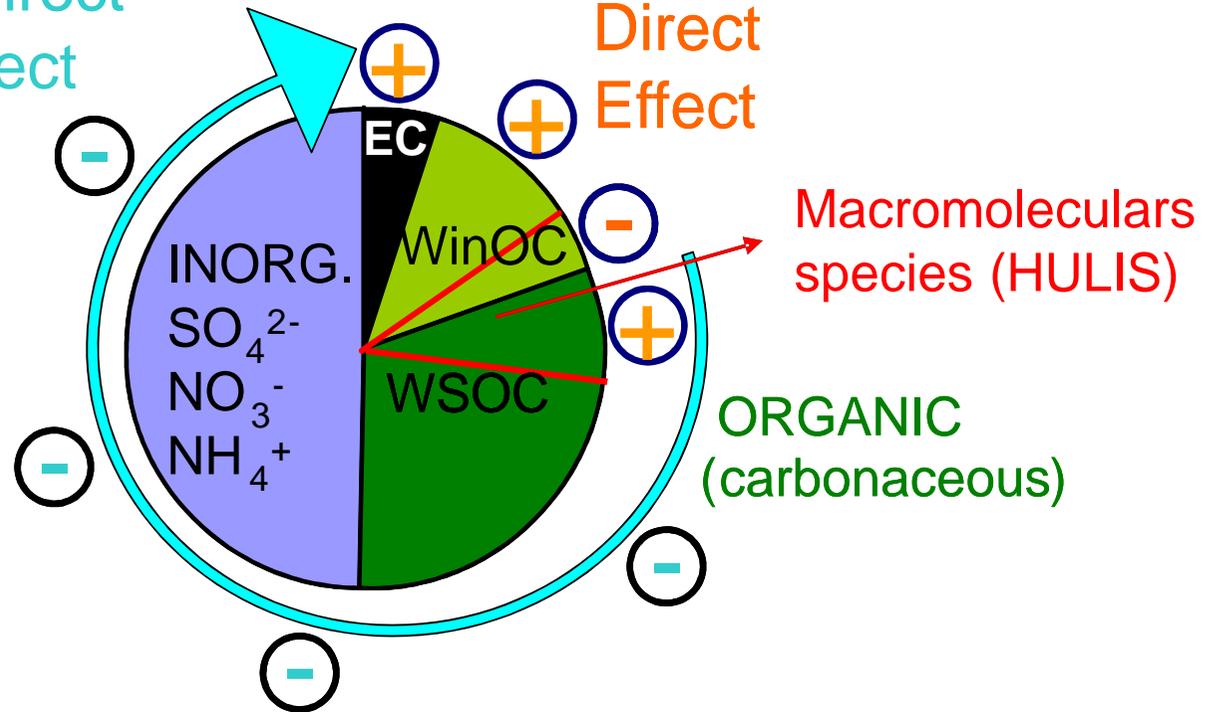
Forçage total négatif, fortes incertitudes

©IPCC 2007, WG1-AR4

L'aérosol atmosphérique

Indirect
Effect

Direct
Effect



Introduction

*Mesure des
HULIS*

Résultats

Perspectives

- Aérosol organique : 30 à 70% de la masse totale de l'aérosol, chimiquement mal caractérisé
- Espèces macromoléculaires : 10 à 30% de la masse du carbone de l'aérosol organique atmosphérique
- HULIS : participent à l'effet indirect négatif et à l'effet direct positif du bilan radiatif

Les Humiques Like Substances : HULIS

Introduction

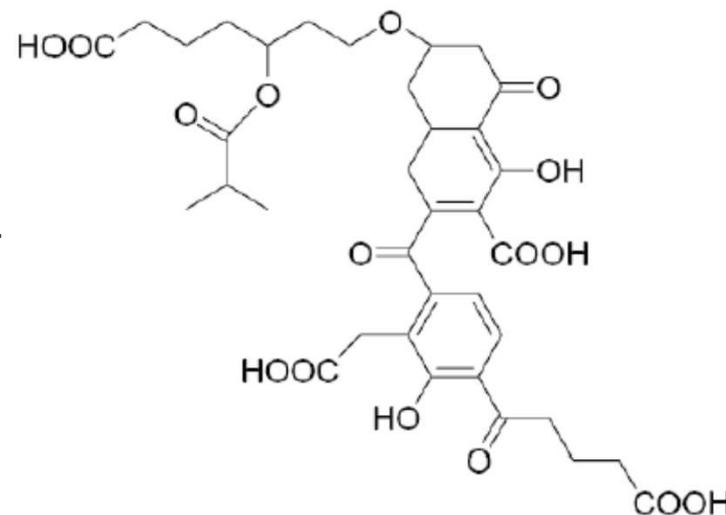
*Mesure des
HULIS*

Résultats

Perspectives

- Caractéristiques chimiques :
 - Mélange hétérogène de polyacides chargés négativement, possèdent de nombreux groupements fonctionnels : acide carboxylique, alcool, carbonyle ...
 - Similarités avec les acides humiques et fulviques
 - 20 à 60% de la masse du Carbone Organique Soluble dans l'Eau (WSOC) dans l'aérosol atmosphérique

Decesari et al.
2006



Les HULIS

Introduction

*Mesure des
HULIS*

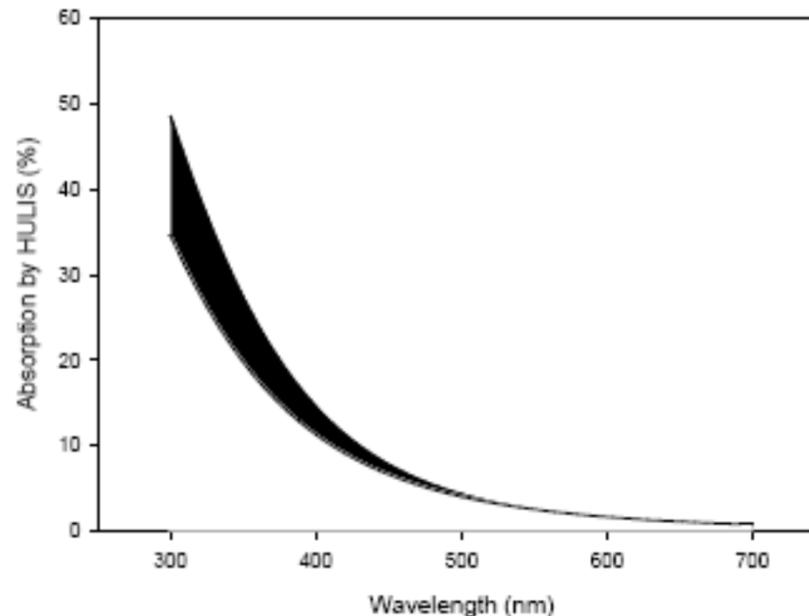
Résultats

Perspectives

- Caractéristiques physiques :

- Favorisent la baisse de la tension superficielle des gouttelettes d'eau dans les nuages → effet indirect négatif sur le bilan radiatif terrestre
- Absorption de la lumière : 30 à 50% de l'absorption totale à 300 nm pour un aérosol de feux de forêt (Amazonie) → photochimie (effet direct positif)

Hoffer et al.
2006



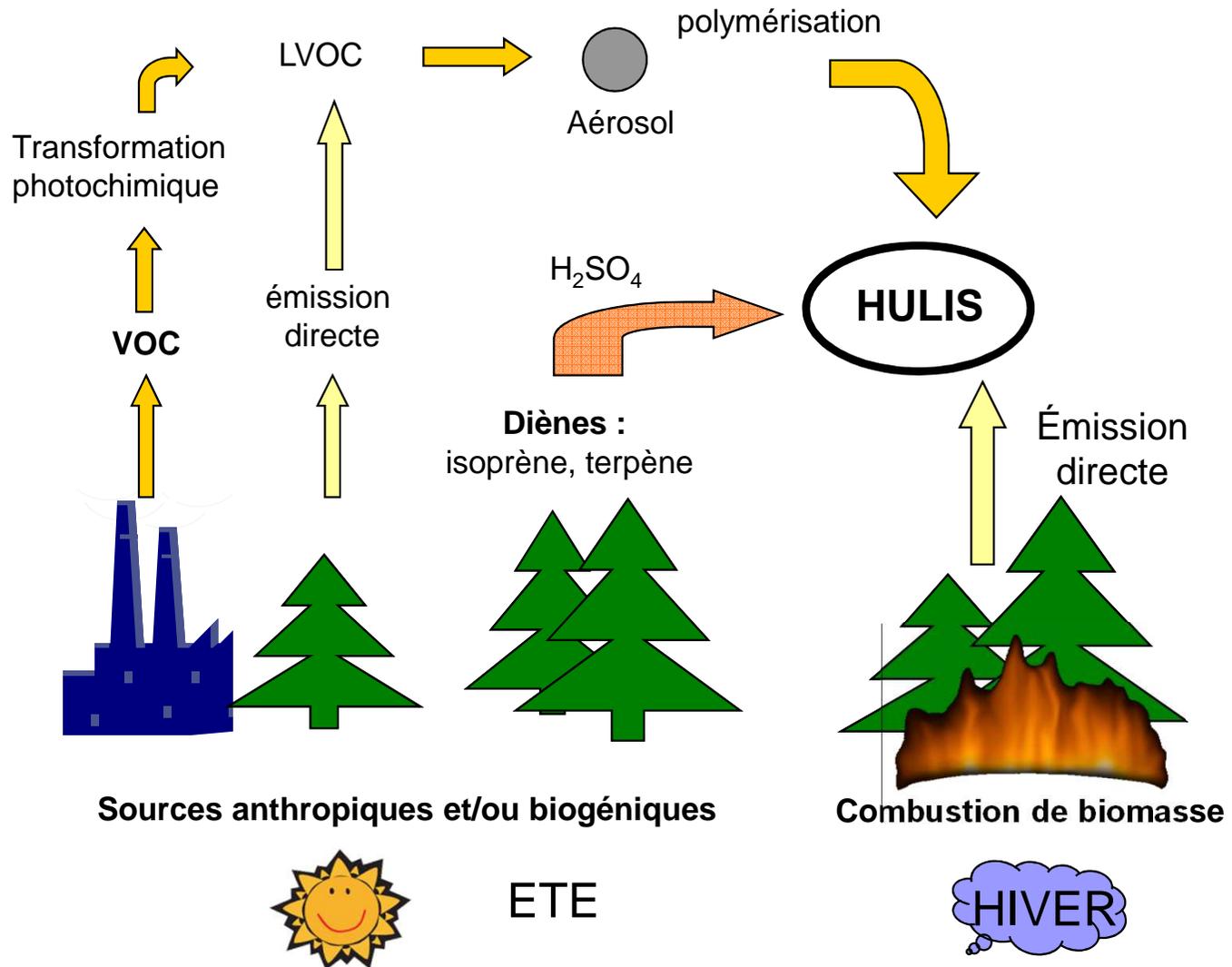
Sources présumées des HULIS

Introduction

Mesure des HULIS

Résultats

Perspectives



Intérêt de l'étude des HULIS

Introduction

- Contribution importante de l'aérosol organique qui est la fraction la moins bien caractérisée de l'aérosol

Mesure des HULIS

- Impact climatique potentiellement important avec une absorption forte et une modification de l'hygroscopicité de l'aérosol

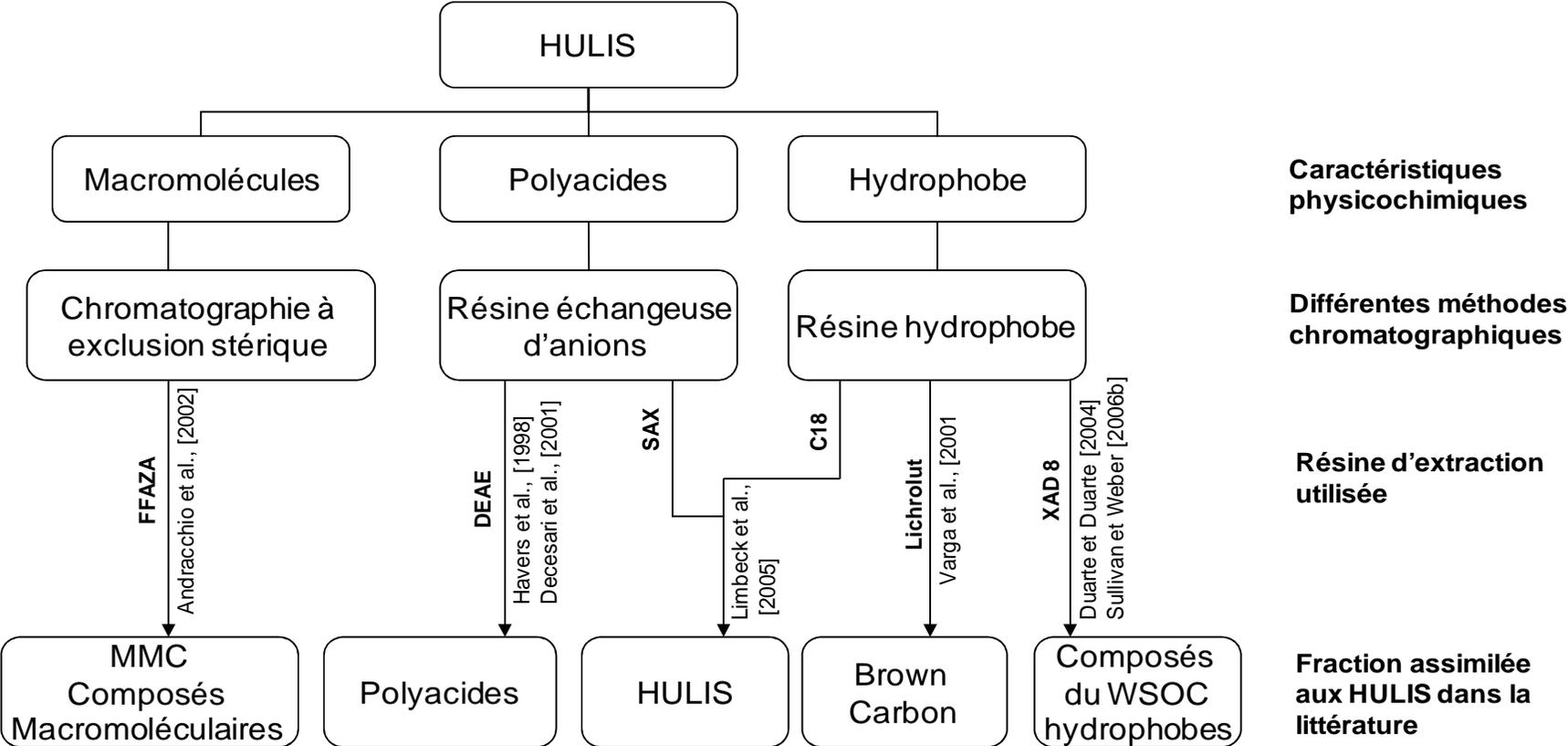
Résultats

- Impact sur la photochimie atmosphérique ou du manteau neigeux : génération d'espèces oxygénées réactives, formation de complexes, destruction de polluants etc.

Perspectives

Extraction des HULIS

- Les HULIS, une définition opérationnel



Introduction

Mesure des HULIS

Résultats

Perspectives

- Problème : pas de méthode standardisée
- Peu d'intercomparaison
- Pas de standard

Quantification des HULIS

Introduction

Mesure des HULIS

Résultats

Perspectives

Spectromètre UV	Analyseur de TOC (Total Organic Carbon)
Donne l'absorbance en UV Loi de Beer Lambert → quantification nécessite un étalonnage	Donne la masse de Carbone Mesure absolue
Dépend du nombre de chromophore → pas de standard pour la calibration	L'oxydation totale de la matière organique
Réponse instantanée	10 min par analyse
Non destructif	Destructif
Information structurale : l'aromaticité	L'éluant de la dernière étape d'extraction ne doit pas être carboné



- Bilan : extraction sur résine DEAE et quantification absolue avec le TOC associé à un spectrophotomètre UV pour obtenir des informations structurales
→ Thèse de Christine Baduel
Baduel et al. (2009) Atmos. Chem. Phys.

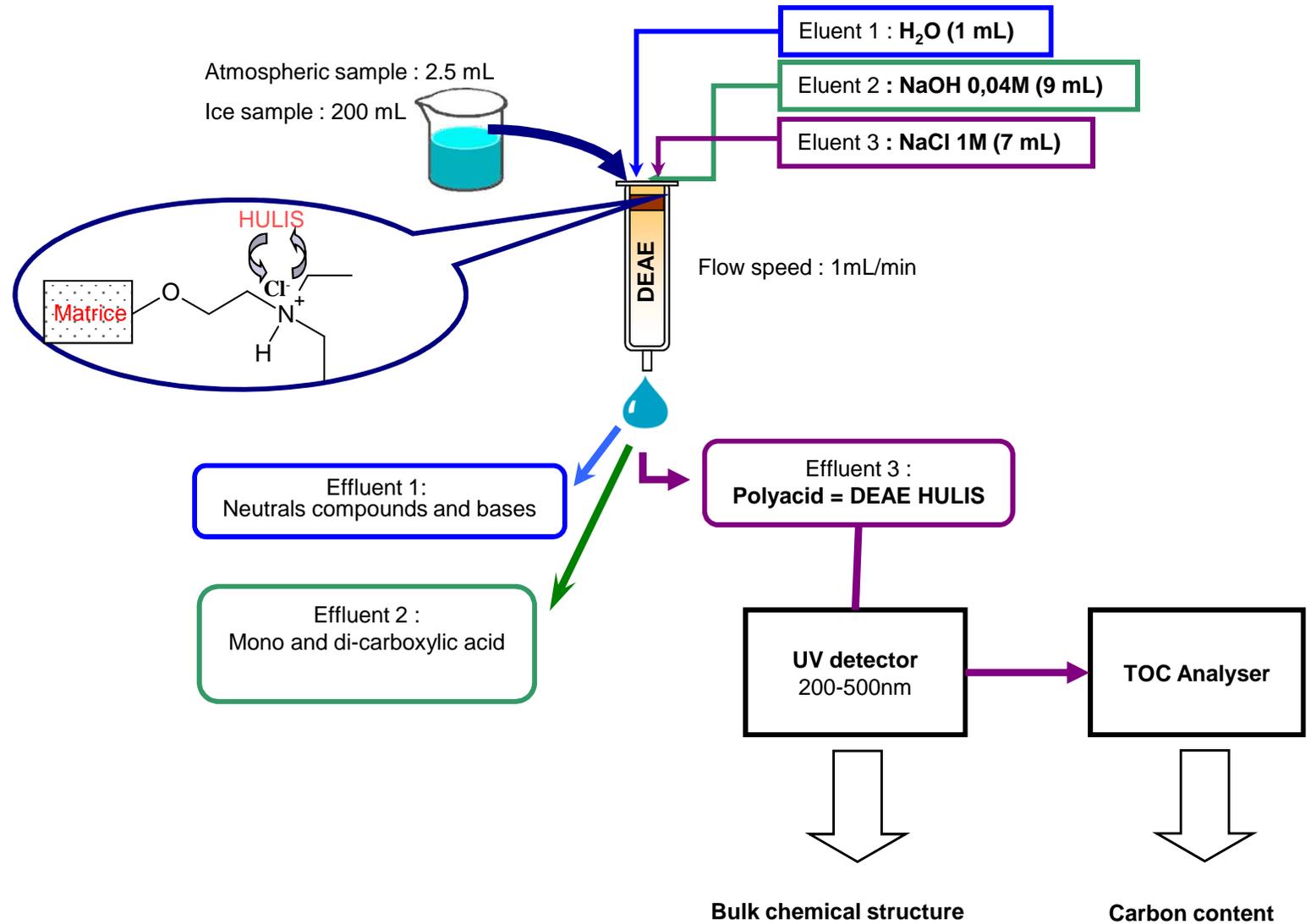
Méthode d'extraction des HULIS

Introduction

Mesure des HULIS

Résultats

Perspectives



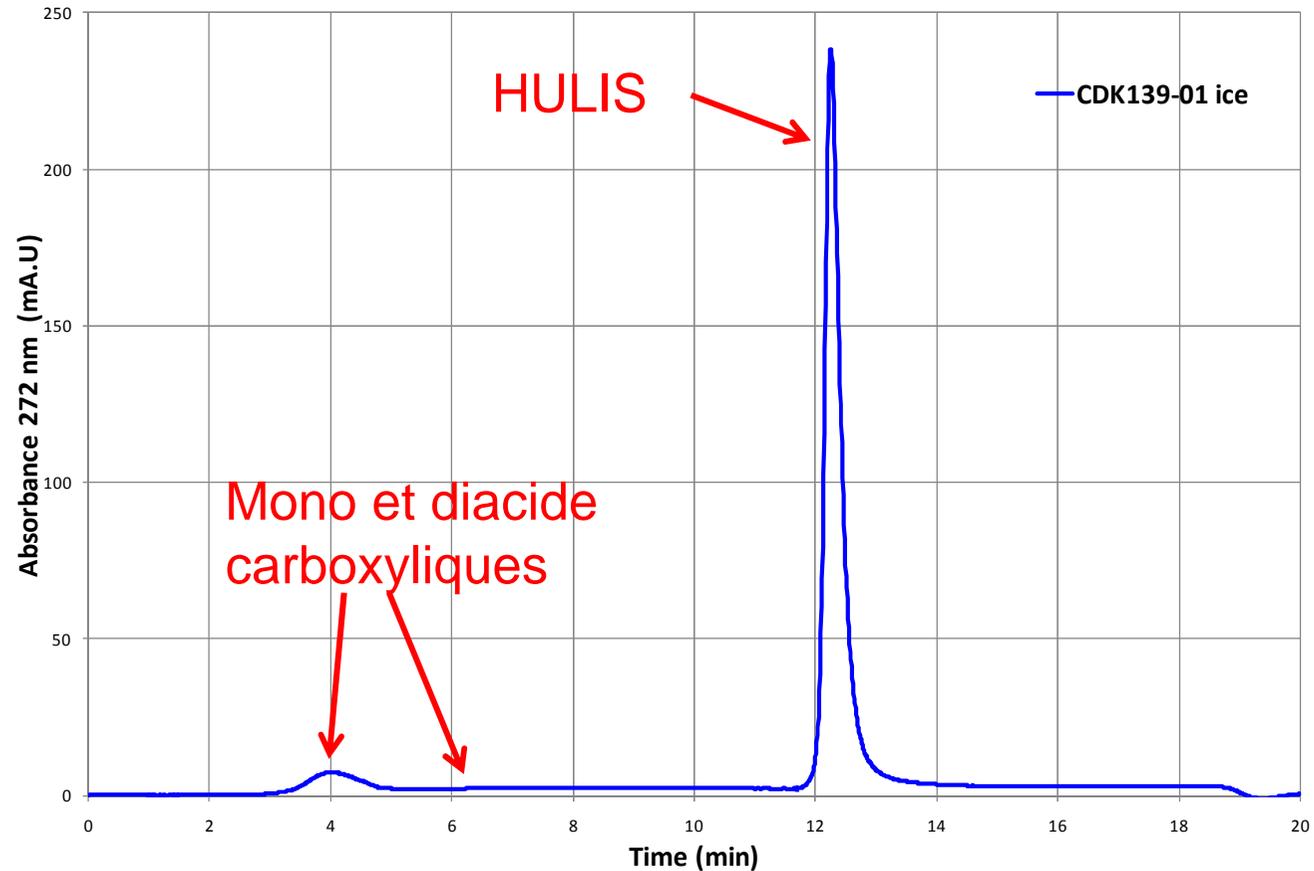
Chromatographe d'extraction

Introduction

**Mesure des
HULIS**

Résultats

Perspectives



- Rendement d'extraction :
 - échantillons atmosphériques : $93,0 \pm 1,1\%$
 - échantillons de glace : $89,3 \pm 4,5\%$

Quantification des HULIS

Introduction

**Mesure des
HULIS**

Résultats

Perspectives

- Quantification avec l'analyseur de Carbone Organique Total (TOC) : permet de mesurer la quantité de carbone de la fraction HULIS
 - Échantillon acidifié et purgé
 - HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
 - Chauffage à 680°C sur un catalyseur en Platine
 - Conversion de la totalité du carbone en CO_2 (certaines méthodes n'oxydent pas toujours tout le carbone: persulfate, oxydation UV)
 - Mesure de l'absorption du CO_2
 - Relation absorption / Concentration en carbone (ppmC)

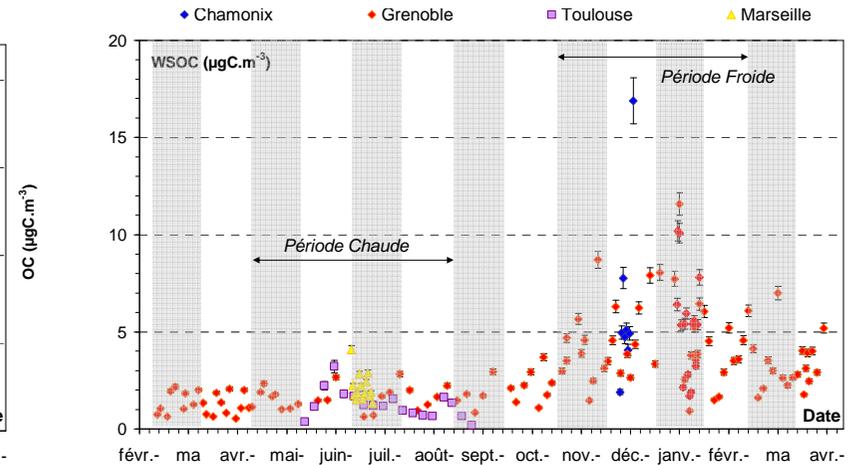
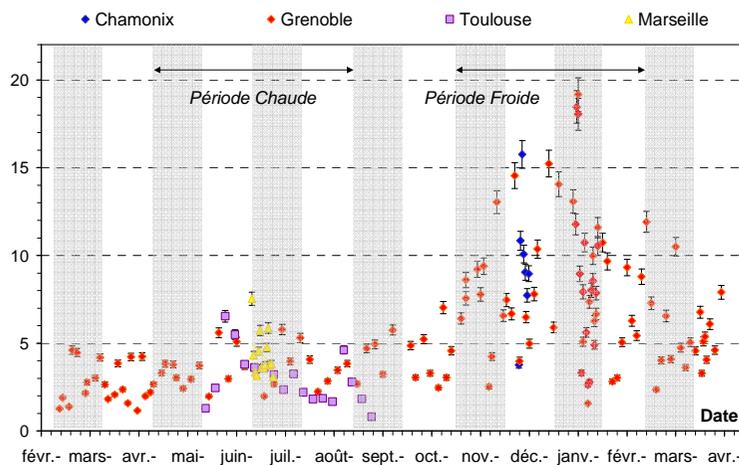
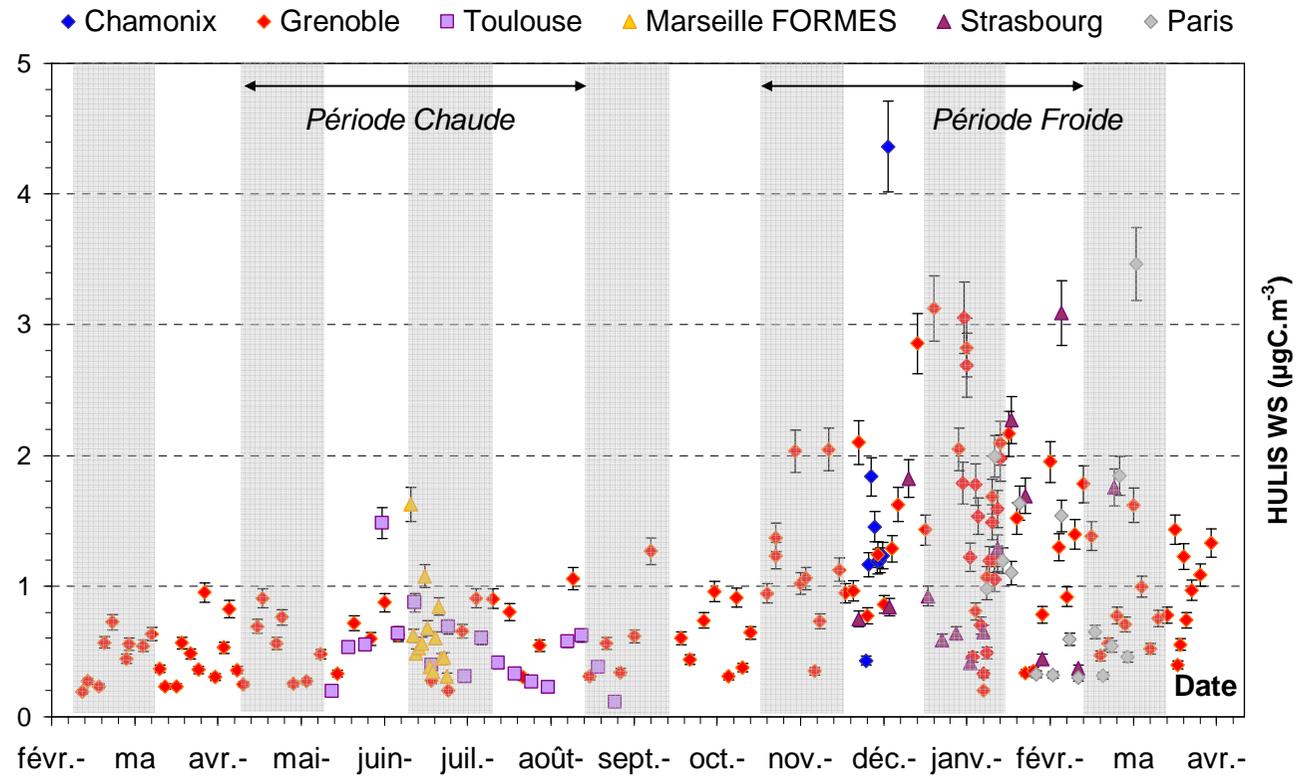
HULIS atmosphériques : évolution saisonnière

Introduction

Mesure des HULIS

Résultats

Perspectives



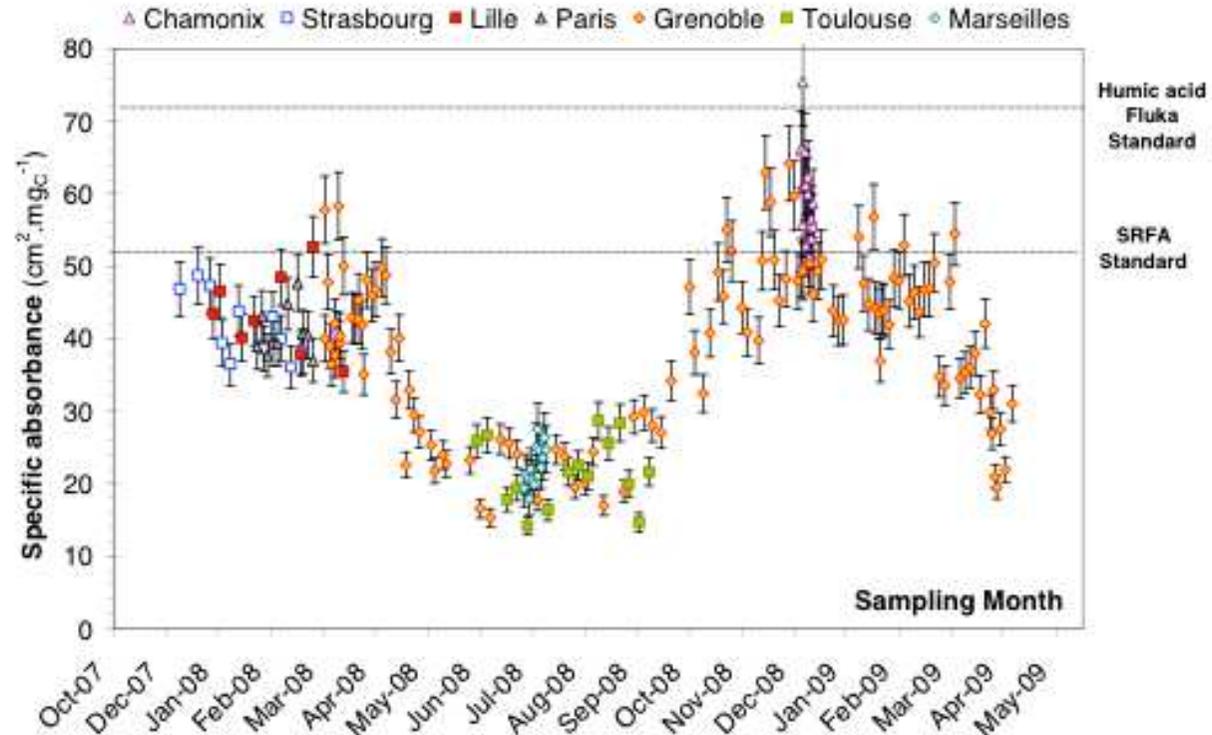
HULIS atmosphériques : évolution saisonnière

Introduction

Mesure des HULIS

Résultats

Perspectives



- Évolution saisonnière de l'absorbance spécifique
- Mesure @ 250 nm : aromaticité augmente avec l'absorbance spécifique
- lien sources - structure - propriétés optiques :
 - secondaire : plutôt aliphatique donc - absorbant
 - combustion bois : plutôt aromatique donc + absorbant

HULIS atmosphériques : sources en hiver

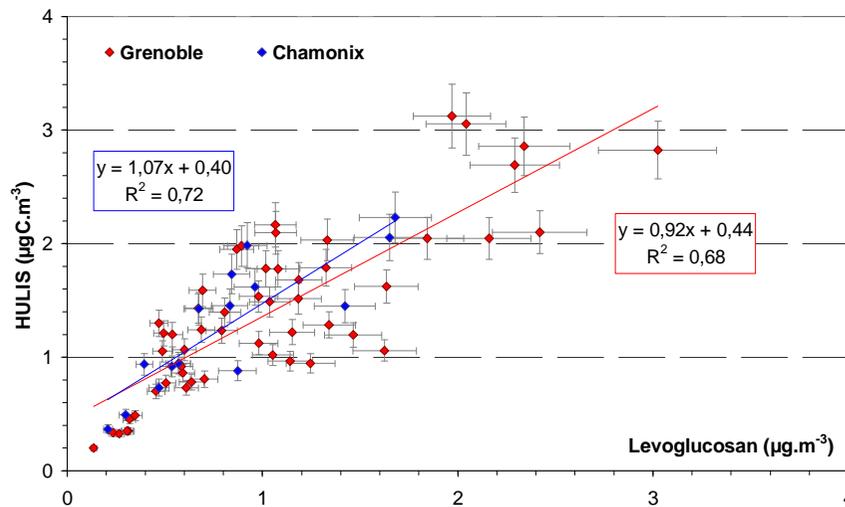
Introduction

Mesure des HULIS

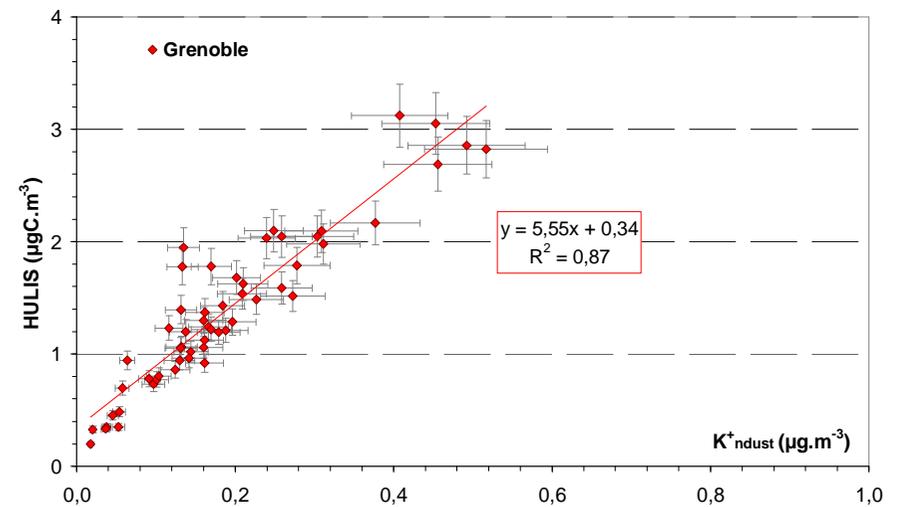
Résultats

Perspectives

Levoglucosan :
traceur moléculaire de la pyrolyse de la cellulose



Potassium n dust :
traceur de la combustion de bois



Excellente corrélation dans les deux cas → source commune
Les HULIS sont émis et ou formés lors de la combustion de bois

HULIS atmosphériques : sources en été

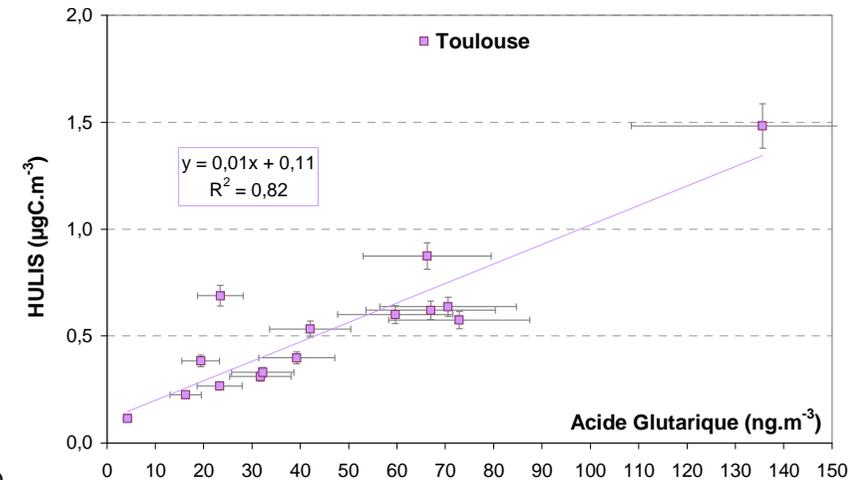
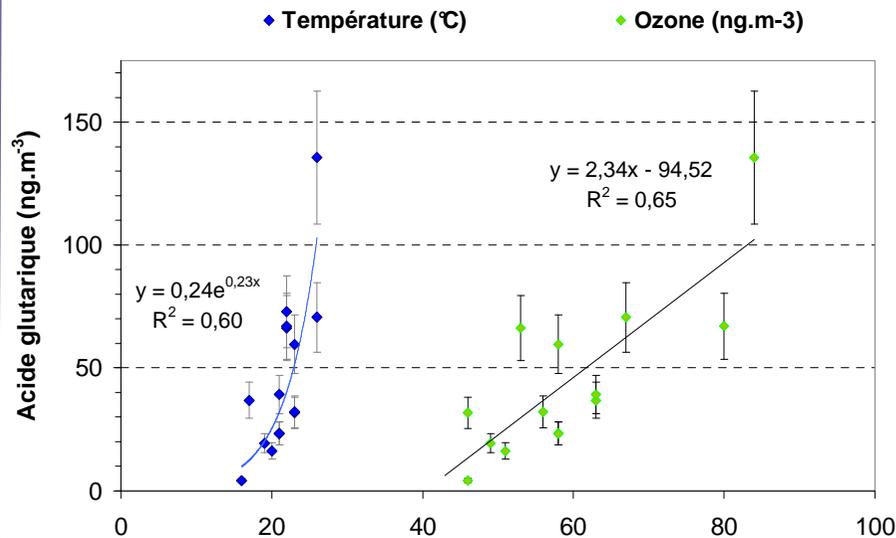
Introduction

Mesure des HULIS

Résultats

Perspectives

- Les diacides : indicateurs de carbone organique secondaire



Bonne corrélation

Formation par photoxydation de composés biogéniques



Bonne corrélation

Précurseurs biogéniques communs

Baduel et al. (2010), Atmos. Chem. Phys.

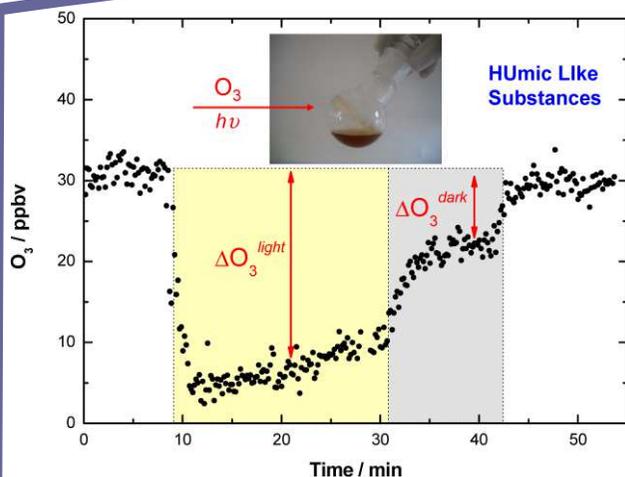
HULIS et photochimie de l'aérosol

Introduction

Mesure des HULIS

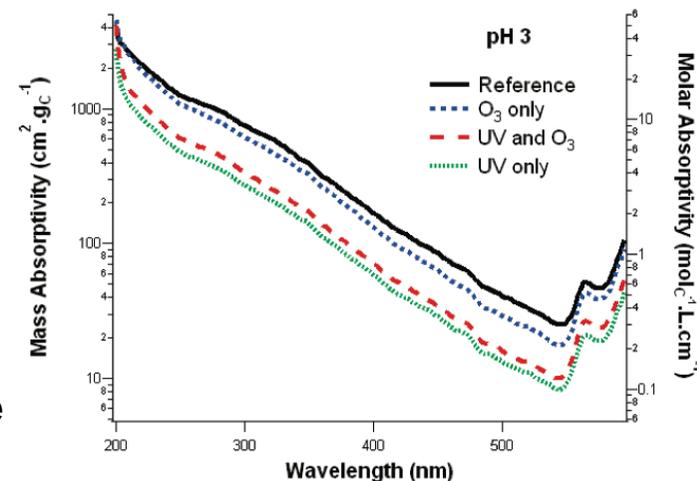
Résultats

Perspectives



- ~1 mg HULIS de combustion fraîche de biomasse (Chamonix, janvier 2008)
- mesure réactivité O₃ en tube à écoulement, en variant pH, O₃, RH, hv (IRCE-Lyon)
- caractérisation chimique (LCP-IRA : fonctions chimiques ; LGGE : Carbone, Abs UV-Vis)

- vieillissement :
 - perte de carbone par décarboxylation
 - augmentation de la fonctionnalisation acide
 - **blanchiment significatif**
- réactivité O₃ :
 - **photosensibilisée**
 - forte dépendance à RH
 - **impact possible sur bilan ozone, par exemple dans un panache de feu**



Baduel et al. (2011) Environ. Sci. Technol.

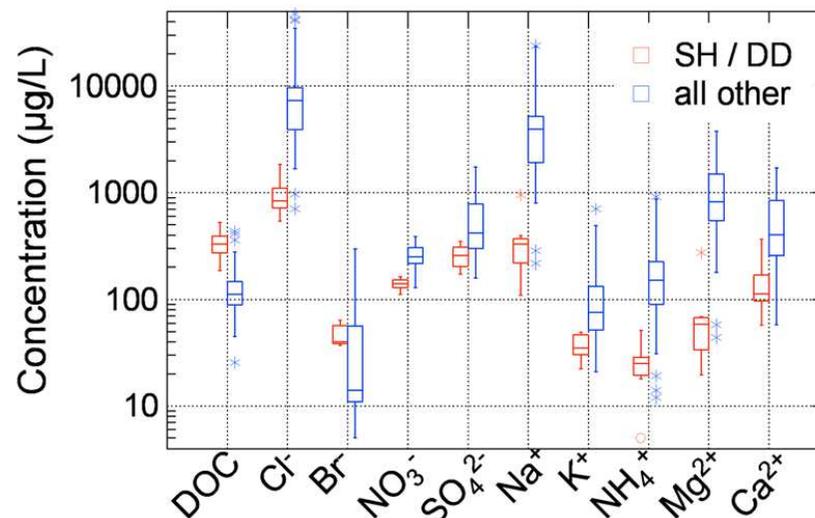
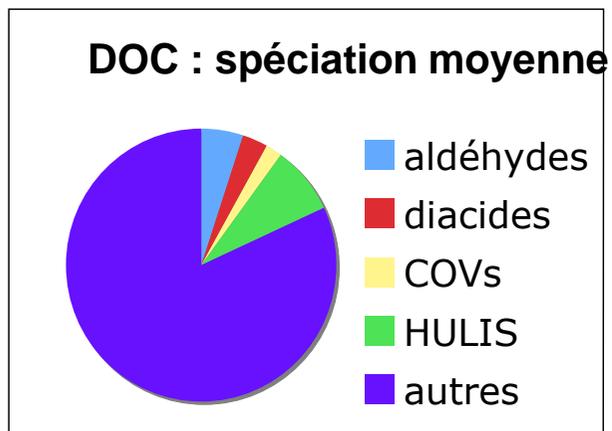
Les HULIS dans le manteau neigeux arctique

Introduction

Mesure des HULIS

Résultats

Perspectives



- Contribution faible des HULIS (5%) au DOC mais relativement importante vis-à-vis des autres espèces.
- Enrichissement en DOC des Diamond Dust (probablement à cause des exopolysaccharides présents à la surface de l'océan)

Voisin et al. (2012)

Dominé et al. (2011)

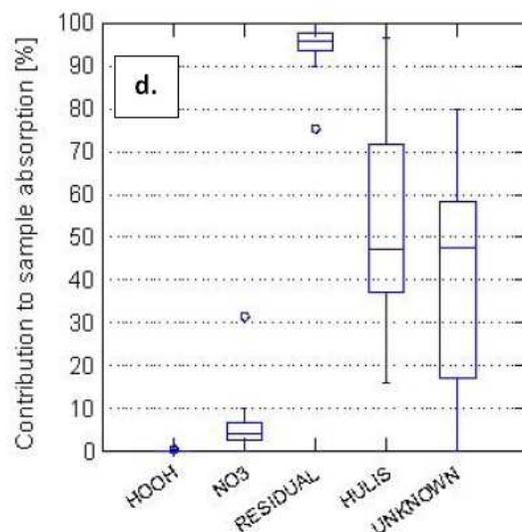
Les HULIS dans le manteau neigeux arctique

Introduction

Mesure des HULIS

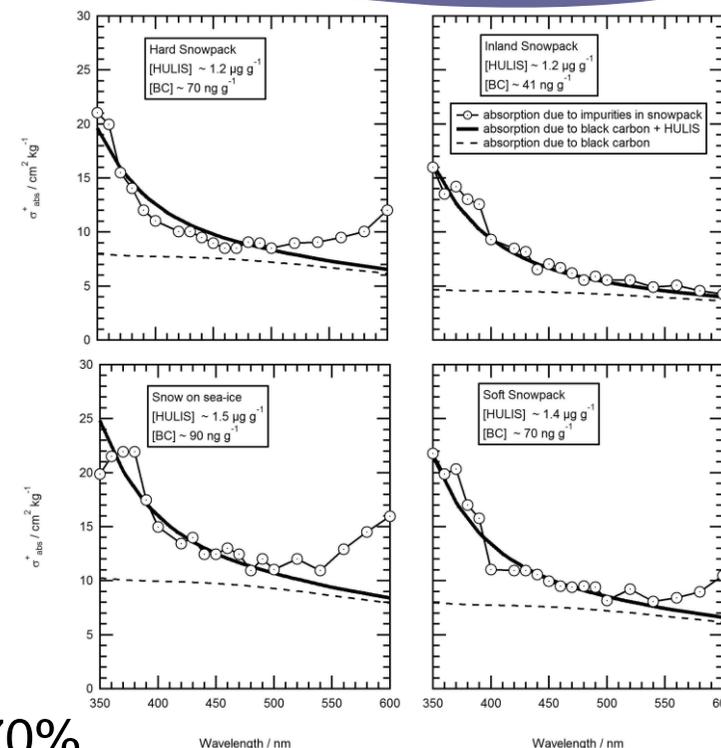
Résultats

Perspectives



Absorbance dans l'UV (300 - 450 nm) :

- La contribution des HULIS est de 40 - 70%
- 20 - 60% de l'absorption provient de chromophores indéterminés, suspectés d'origine marine



Voisin et al. (2012), Beine et al. (2011), France et al. (2012)

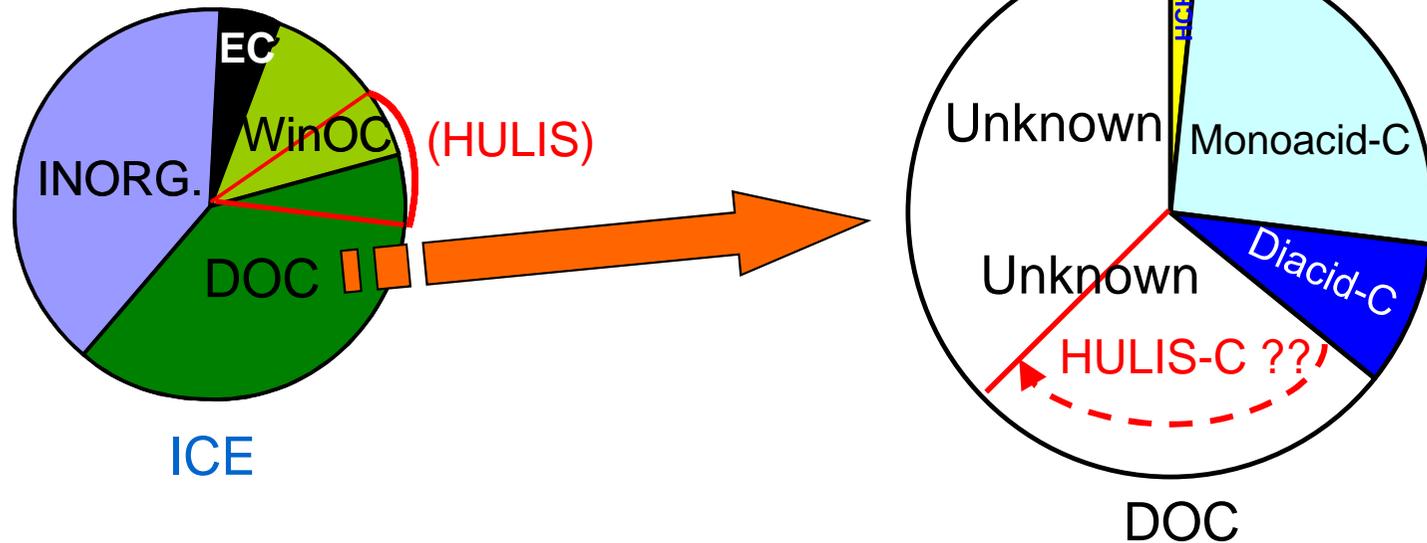
Pourquoi étudier les HULIS dans la glace

Introduction

Mesure des HULIS

Résultats

Perspectives



- $\text{DOC} = \text{WSOC}_{\text{aerosol}} + \text{WSOC}_{\text{gas}}$, incorporation dans la glace d'espèces présentes dans la phase gaz (Monocarboxylique, HCHO) → HULIS : proxy de l'aérosol organique
 - Première étude du DOC dans une carotte de glace Legrand et al. (2007) : 30 à 40% du DOC chimiquement identifié
 - But : améliorer le bilan du carbone organique dans la glace et suivre son évolution dans le passé
- Construction d'une base de données pouvant servir à valider les scénarios d'émissions de l'aérosol organique et ensuite les appliquer aux futures projections climatiques

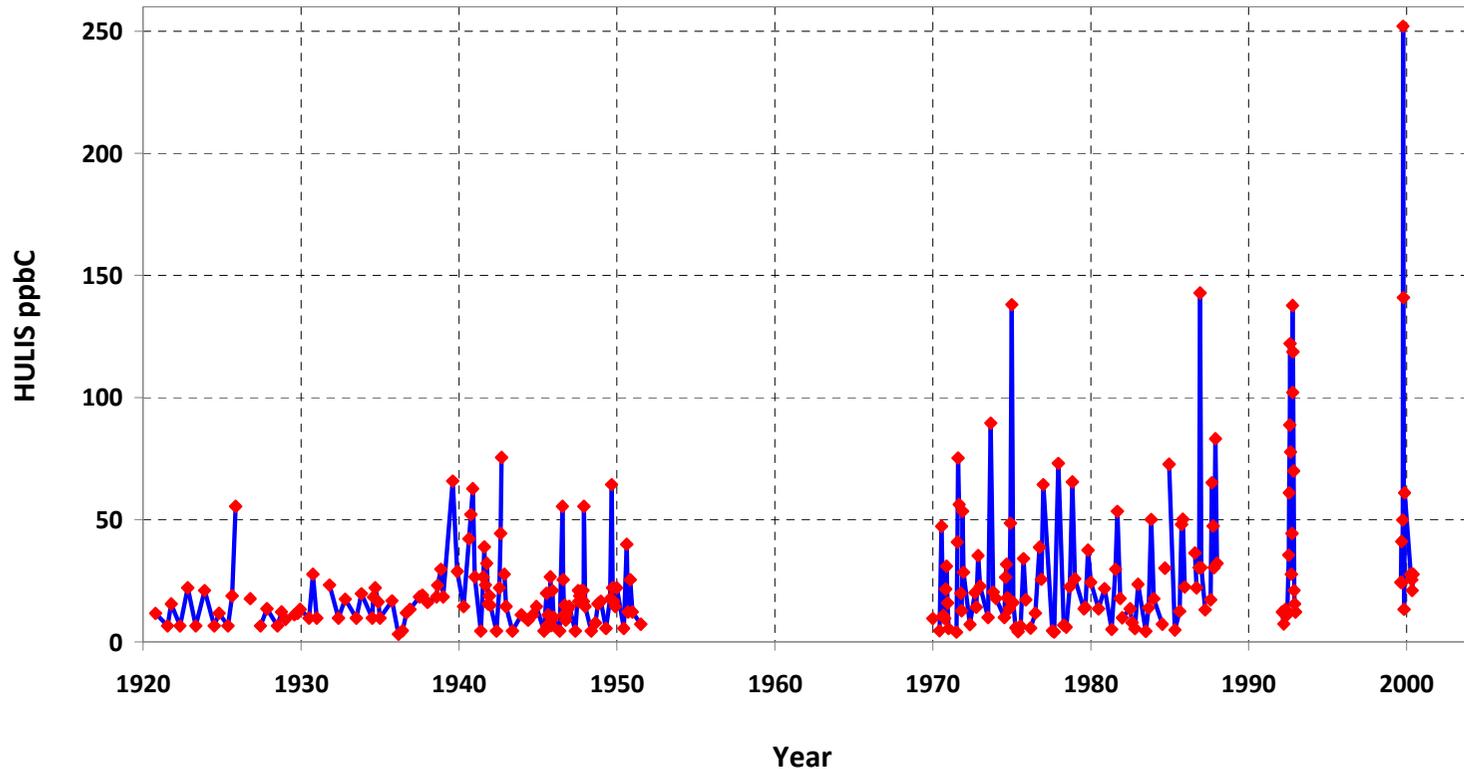
Evolution passée des HULIS

Introduction

*Mesure des
HULIS*

Résultats

Perspectives



- Signal de haute résolution
- Augmentation de la concentration des HULIS dans l'atmosphère sur les dernières décennies

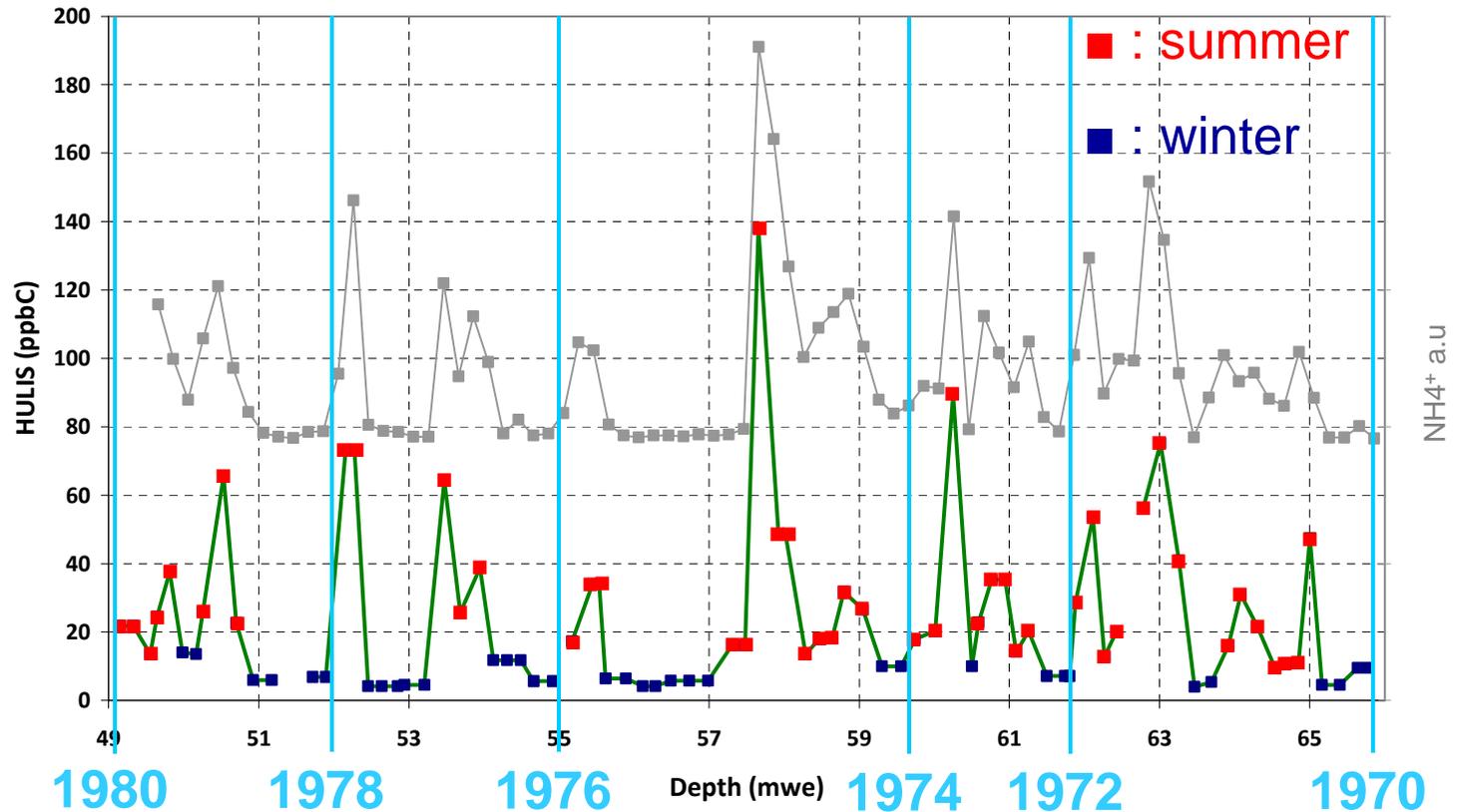
Evolution passée des HULIS

Introduction

Mesure des HULIS

Résultats

Perspectives



- Saisonnalité bien marquée et bien conservée au cours du temps

Evolution saisonnière des HULIS

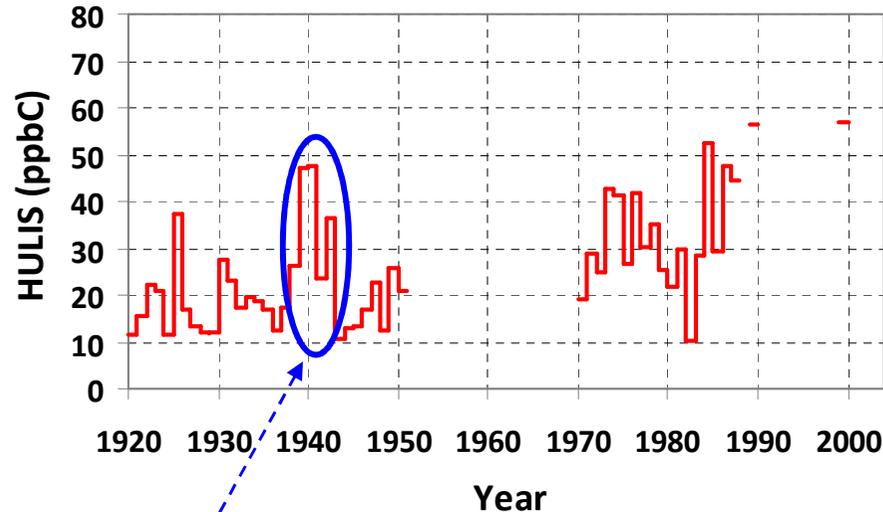
Introduction

Mesure des HULIS

Résultats

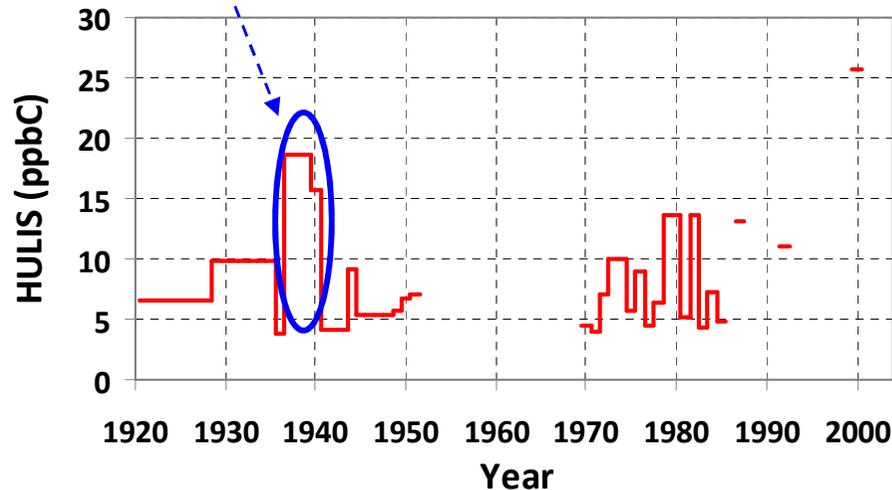
Perspectives

Yearly evolution of HULIS in summer



World War II

Evolution of HULIS in winter



- Augmentation récente des concentrations plus marquée en été qu'en hiver (anthropogénique ?)
- Signal différent de la concentration en HULIS au début de la seconde guerre mondiale avec des valeurs plus hautes

Bilan

Summer

Introduction

*Mesure des
HULIS*

	1970-1987	1920-1950	Except WWII
DOC (ppbC)	201 ± 57	93 ± 27	92 ± 27
HULIS (ppbC)	32 ± 11	21 ± 10	19 ± 7
HULIS/DOC	15.4 ± 2.5%	22.5 ± 8%	21 ± 5.5%

Résultats

Perspectives

Winter

	1970-1987	1920-1950	Except WWII
DOC (ppbC)	87 ± 15	44 ± 13	44 ± 13
HULIS (ppbC)	8 ± 3.6	8.3 ± 4.2	6.9 ± 2.0
HULIS/DOC	9 ± 3%	18.5 ± 6.8%	16 ± 3.2%

DOC divisé par 2, pas les HULIS
HULIS/DOC augmente dans le passé
HULIS/DOC été > HULIS/DOC hiver

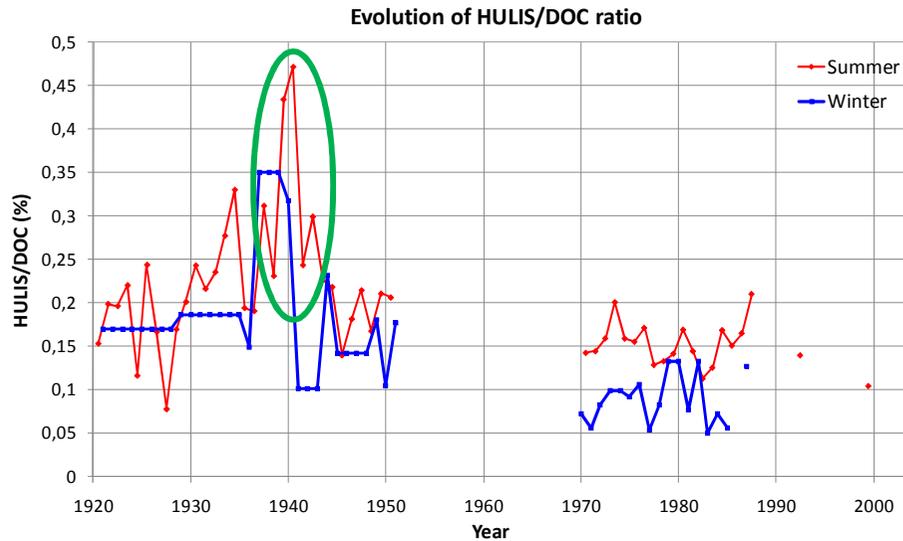
Particularité du signal pendant la guerre

Introduction

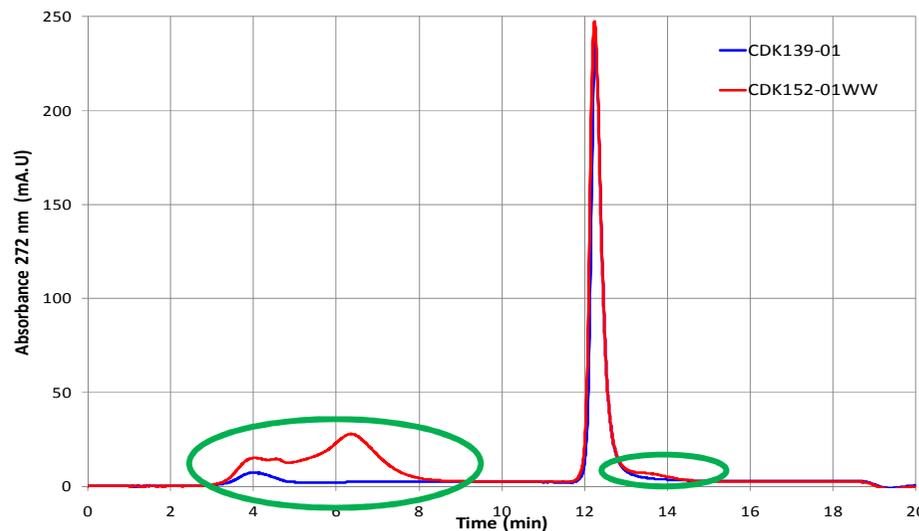
Mesure des HULIS

Résultats

Perspectives



- Ratio HULIS/DOC deux fois plus élevé



- Chromatographe différent avec présence d'autres espèces

Bilan des mesures d'HULIS dans la glace

Introduction

- **Première étude des HULIS** dans une carotte de glace, avec un signal de haute résolution entre 1920 et 1988

Mesure des HULIS

- **Saisonnalité marquée** et bien conservée avec des **valeurs plus hautes en été**

Résultats

- **Augmentation des HULIS en été pendant les dernières décennies** (tendance anthropogénique ?)

Perspectives

- **Diminution récente du ratio HULIS/DOC** :
 - le DOC augmente de manière plus forte que les HULIS
 - DOC augmenté par des espèces qui ne sont pas des HULIS

Publication : Guilhermet et al. (2012) en préparation

Bilan du carbone organique dans la glace

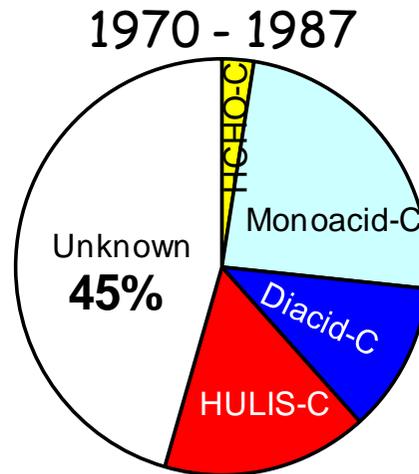
Introduction

Mesure des HULIS

Résultats

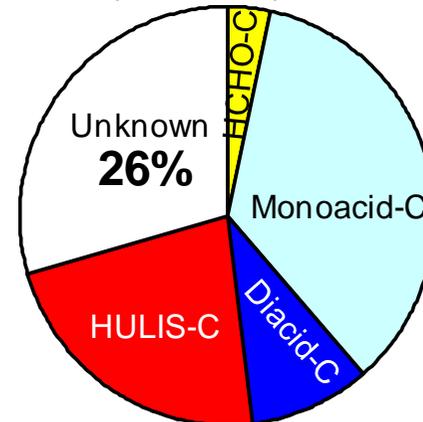
Perspectives

Summer



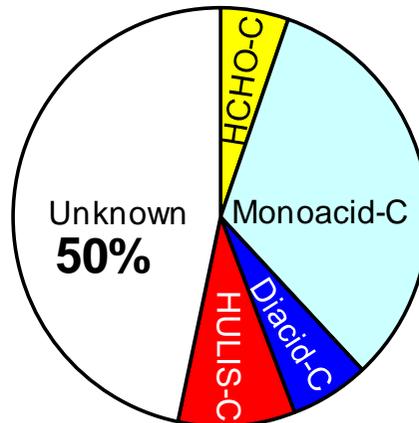
DOC = 201 ppbC

1920 - 1950

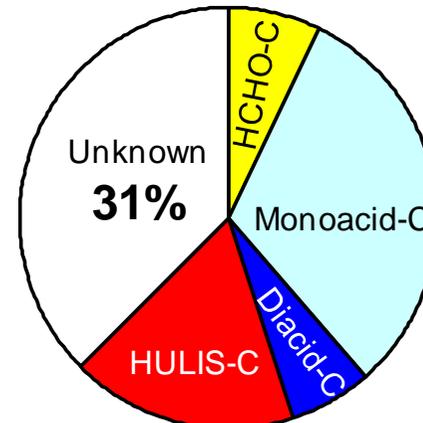


DOC = 93 ppbC

Winter



DOC = 87 ppbC



DOC = 44 ppbC

Legrand et al.
(2012) en
préparation

Le bilan du carbone organique dans la glace n'est pas bouclé, présence d'une fraction non identifiée plus importante dans les années récentes

Perspectives

Introduction

- Essayer de comprendre l'évolution saisonnière et multidécennale des HULIS, sources peu documentées en été, plusieurs phénomènes entrent en jeu : la photochimie, le transport, l'altitude etc.

Mesure des HULIS

- Données de spectrophotométrie UV-VIS et fluorescence 3D à valoriser (ACP, PMF etc.) pour avoir plus d'information sur les sources, notamment en été

Résultats

- Essayer de mieux comprendre les processus de formation secondaires des HULIS en associant des expériences à partir de précurseurs connus et notre savoir faire en terme d'extraction et de quantification des HULIS

Perspectives



Perspectives

Introduction

*Mesure des
HULIS*

Résultats

Perspectives

Merci pour votre attention