



HAL
open science

Echanges Air-Neige d'aldéhydes en Arctique

Manuel Barret

► **To cite this version:**

Manuel Barret. Echanges Air-Neige d'aldéhydes en Arctique. Sciences de la Terre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT: 2011GRENU019 . tel-00609978

HAL Id: tel-00609978

<https://theses.hal.science/tel-00609978>

Submitted on 6 Jun 2012

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Sciences de la Terre et de l'Univers**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Manuel BARRET

Thèse dirigée par **Florent DOMINE** et
codirigée par **Stephan HOUDIER**

préparée au sein du **Laboratoire de Glaciologie et Géophysique
de l'Environnement**
dans **l'École Doctorale Terre Univers Environnement**

Echanges Air-Neige d'aldéhydes en Arctique

Thèse soutenue publiquement le **21 juin 2011**
devant le jury composé de :

M. Eric DEFRANCQ

Professeur, UJF

Président

Mme Anne MONOD

Maître de conférences, Université Provence

Rapporteur

Mme Barbara NOZIERE

Chargée de Recherche, IRCELYON

Rapporteur

M. Sylvain PICAUD

Directeur de Recherche, UTINAM

Examinateur

M. Florent DOMINE

Directeur de Recherche, LGGE

Directeur de thèse

M. Stéphane HOUDIER

Maître de conférences, LGGE

Co-directeur de thèse



LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE

ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT



Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement
Centre National de la Recherche Scientifique (UMR5183)
54, rue Molière – Domaine Universitaire
BP 96 – 38402 – Saint Martin d'Hères Cedex France

*«On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres :
mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres
n'est une maison.»*

Henri Poincaré

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier l'ensemble des membres de mon jury pour avoir accepté ce rôle, et en particulier mes deux rapportrices Anne et Barbara avec qui ce fut un réel plaisir de discuter. Merci aussi à Sylvain pour son accueil à Besançon où j'ai pu approcher le monde inquiétant des modélisateurs jonglant avec dynamique moléculaire et autres simulations de Monte Carlo.

Merci également à mes deux directeurs Florent et Stef pour leur encadrement, les paquets de palmito, les blagues au RU, les tours en planeur, et tous les moments partagés ensemble. J'espère ne pas avoir trop usé Florent qui a malgré tout choisi d'émigrer au Canada à peine ma thèse terminée, j'espère qu'on se croisera quand même à nouveau. Je ne laisse pas le choix à Stef, puisque son co-bureau Aurélien a choisi de m'embaucher pour l'année à venir et qui sera l'occasion d'aller visiter les îles subantarctiques.

Merci la direction du LGGE pour le sympathique bureau accordé pour ces longues années de labeur avec vue sur Belledonne. Je ne peux évidemment pas parler de mon bureau sans remercier Claire qui m'aura offert un fauteuil de ministre et toujours de l'excellent chocolat lorsque j'en avais besoin.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide des services techniques du LGGE que je remercie bien évidemment. Merci à Jean Philippe, Olivier, Jean François, Jean Louis, Eric, Filippo, Philippe Boiss et Romain pour un tas de dépannage et d'aide en tout genre notamment la fabrication d'outil pour la découpe de la glace avec un « back rake angle » qui aura tant fait parler Florent. Merci également à Joel pour ses réparations de verrerie et ses dépannages en raccords gaz. Un grand merci également à Armelle, Maurine et Jacques pour m'avoir aidé à faire pousser les monocristaux de glace.

During OASIS it was a pleasure to meet Steeve, James & Ollie, Holger, Alexia. A special thanks to Harry Beine for all great moments and discussions at Barrow.

Je terminerai avec un énorme merci à toute ma famille pour le soutien apporté et le coup de main logistique qui a ainsi permis de finir cette aventure par un très sympathique pot de thèse.

Résumé

La neige est un réacteur photochimique multiphasique complexe capable d'échanger de nombreuses espèces réactives avec l'atmosphère. Les émissions du manteau neigeux peuvent donc influencer de manière considérable la composition et la réactivité des atmosphères polaires. Parmi les composés réactifs ainsi échangés se trouvent de nombreux composés carbonylés dont les aldéhydes qui font l'objet de cette étude. La photolyse des aldéhydes est une source importante de radicaux HO_x dans l'atmosphère arctique et l'étude des échanges de ces gaz est donc indispensable à la compréhension de la capacité oxydante de l'atmosphère des régions polaires.

Le formaldéhyde (HCHO) est l'aldéhyde le plus abondant dans l'atmosphère et a fait l'objet d'une part importante de notre étude. Une étude expérimentale de la solubilité et de la diffusion de HCHO dans la glace nous a permis de confirmer que ce composé formait une solution solide dans la glace. Les résultats que nous avons obtenus, associés à une analyse critique des données bibliographiques sur la solubilité de HCHO en phase aqueuse, ont été utilisés pour construire le diagramme de phase pression partielle – température du système H₂O-HCHO.

Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu dans les échanges d'aldéhydes entre la neige et l'atmosphère, nous avons suivi les concentrations en aldéhydes dans le manteau neigeux à Barrow, un site côtier à l'extrême Nord de l'Alaska, lors de la campagne polaire OASIS 2009. Nos mesures ont été associées à celles de la microphysique de la neige et à la mesure en phase gazeuse du formaldéhyde. En développant un modèle numérique de diffusion de HCHO dans les cristaux de neige, nous avons montré que l'évolution des concentrations dans la neige pouvait être reproduite de manière quantitative par l'équilibre thermodynamique et la cinétique de diffusion du formaldéhyde dans la glace.

Ce travail ne se limite pas à la seule étude de HCHO. D'autres aldéhydes présents dans l'atmosphère peuvent potentiellement jouer un rôle important dans la chimie atmosphérique. Nous avons donc réalisé des améliorations à notre méthode analytique afin de permettre la mesure non seulement du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde, mais aussi du glyoxal, du méthylglyoxal et de l'hydroxyacétaldéhyde. Cette méthode analytique déployée pendant la campagne OASIS nous a ainsi permis de mesurer simultanément et pour la première fois, l'ensemble de ces aldéhydes dans la neige polaire. Ces mesures ont révélé des concentrations importantes de glyoxal et de méthylglyoxal dans la neige, ces composés étant probablement présents dans les aérosols organiques piégés par la neige. Le rôle de cette matière organique particulaire dans la chimie de la neige nous semble mériter de plus amples études, afin de mieux caractériser sa structure et sa réactivité.

Abstract

Snow is a complex multiphase chemical reactor that exchanges many reactive species with the atmosphere. One consequence of such emissions is that snow dramatically impacts the composition and the reactivity of polar the atmosphere. Carbonyl compounds, including aldehydes, are some of these noteworthy species emitted by the snowpack. Here, we focus on aldehydes whose photolysis can yield significant amounts of HO_x radicals. The knowledge of processes involved in air-snow exchanges is therefore required to understand how snow impacts the oxidative capacity of polar atmospheres.

A major part of our work is focused on formaldehyde (HCHO), the most abundant aldehyde in the atmosphere. We first performed an experimental study to measure both the solubility and the diffusivity of HCHO in ice. Our results confirm that the formation of a solid-solution is the process of incorporation of HCHO into snow. We also performed a reanalysis of existing data on the solubility of HCHO in liquid water solutions. Our work made it possible to construct the partial pressure – temperature phase diagram for the H₂O-HCHO system.

To investigate the processes involved in air-snow exchanges of aldehydes, we monitored their concentration in snow during the OASIS 2009 field campaign which took place at Barrow, Alaska. Our measures were complemented by the monitoring of the snow physical properties and by the measurement of formaldehyde concentration in the gas phase. We developed a numerical code to model HCHO diffusion in and out of ice crystals and showed that it was possible to quantitatively reproduce snow concentrations by considering the equilibration of the H₂O-HCHO by solid solution in ice.

Our work also focused on other aldehydes that can potentially impact the atmospheric oxidative capacity. Improvements to our analytical method made it possible to measure not only formaldehyde and acetaldehyde, but also glyoxal, methylglyoxal and hydroxyacetaldehyde. This method deployed during the OASIS campaign provided the first measurements of all these aldehydes in polar snow. We found significant amounts of glyoxal and methylglyoxal in snow and we hypothesize that such compounds are located in the particulate organic matter scavenged by snow. The reactivity and structural composition of this organic matter must be further investigated to understand quantitatively the exchanges of these other aldehydes between the snow and the atmosphere.

Table des matières

<u>Introduction</u>	1
----------------------------------	----------

Chapitre I

<u>Les aldéhydes dans l'atmosphère et les régions polaires</u>	7
---	----------

I.1 Capacité oxydante de l'atmosphère et régions polaires.....	7
I.2 Les composés carbonylés: sources et impacts atmosphérique	10
I.2.1. Sources.....	10
I.2.2. Puits.....	13
I.2.3. Synthèse	21
I.3 Les aldéhydes dans la neige.....	21
I.3.1. Incorporation lors de la formation et de la précipitation de neige	21
I.3.2. Processus d'échange	22
I.3.3. Echanges air-neige de HCHO	23
I.3.4. Les aérosols organiques : un réservoir pour les autres aldéhydes ?.....	24

Chapitre II

<u>Thermodynamique du système H₂O-HCHO</u>	27
--	-----------

II.1 Résumé étendu.....	27
II.1.1. Problématique	27
II.1.2. Les différentes phases du système H ₂ O-HCHO.....	28
II.1.3. La structure cristalline Ih de la glace.....	29
II.2 Texte intégral	32

Chapitre III

<u>Echanges air-neige de HCHO à Barrow</u>	61
---	-----------

III.1 Prélude: la campagne polaire OASIS	61
III.2 Résumé étendu.....	63
III.2 Texte intégral	64

Chapitre IV

<u>Nouveaux développements analytiques</u>	91
IV.1 Résumé étendu	91
IV.2 Texte intégral.....	93

Chapitre V

<u>Acétaldéhyde, Glyoxal et Méthylglyoxal à Barrow</u>	121
V.1 Introduction.....	121
V.2 Rappel sur la spécificité du site de Barrow	122
V.3 Résultats.....	123
V.3.1. Profils verticaux.....	123
V.3.2. Evolution temporelle des concentrations dans la diamond dust	125
V.3.3. Mesures d'aldéhydes dans les échantillons marins	126
V.4 Discussion	128
V.4.1. Bilan des aldéhydes dans la neige continentale	128
V.4.2. Corrélations entre les espèces.....	129
V.4.3. Interprétation préliminaire	130
V.4.4. Le cas particulier des échantillons marins	132
V.5 Conclusion.....	136
<u>Conclusion et perspectives</u>	139
<u>Annexe A</u>	144
<u>Annexe B</u>	151
<u>Annexe C</u>	153
<u>Références bibliographiques</u>	163

Introduction

Il est désormais établi que la neige se comporte comme un réacteur photochimique multiphasique capable d'échanger avec l'atmosphère un certain nombre de gaz traces réactifs (Anastasio et al., 2007;Beine et al., 2008;Domine and Shepson, 2002;Grannas et al., 2007). Entre autre, il a été montré que la neige pouvait émettre dans l'atmosphère des composés carbonylés, famille à laquelle ce travail fait référence. Leur photolyse dans l'atmosphère peut constituer une source importante de radicaux HO_x (OH, HO₂) et influencer indirectement la concentration d'oxydants dans l'atmosphère. En d'autres termes, la neige est capable, à travers l'émission de gaz traces, de modifier localement la réactivité de l'atmosphère. C'est ce rôle potentiel des composés carbonylés qui justifie le plus souvent l'étude de leurs échanges entre la neige et l'atmosphère (Grannas et al., 2007;Grannas et al., 2002;Sumner and Shepson, 1999).

Les composés carbonylés possèdent une fonction C=O comme groupe fonctionnel principal. Cette famille regroupe les aldéhydes RCHO et les cétones RCOR' où R et R' peuvent être des groupes alkyles (C_nH_{2n+1}) dans le cas d'aldéhydes ou de cétones simples mais également polyfonctionnels dans le cas de composés carbonylés plus complexes (dicarbonyles et hydroxy-aldéhydes par exemple). La fonction carbonyle (C=O) est un chromophore efficient et la photolyse des aldéhydes et cétones, conduisant notamment à la formation de radicaux HO_x, est fréquemment le puits atmosphérique le plus important pour ces composés (Atkinson, 2000). Le groupe C=O confère également à ces espèces une solubilité dans l'eau modérée à élevée selon la nature des groupements adjacents à la fonction. La présence de nombreux composés carbonylés, parfois à des teneurs dépassant la $\mu\text{mole L}^{-1}$, a ainsi pu être mise en évidence dans les hydrométéores (eau ou glace en suspension dans l'atmosphère : pluie, neige, brouillards et nuages) (Igawa et al., 1989;Matsumoto et al., 2005). Ces composés ont également été mesurés, mais à des concentrations plus faibles, dans la neige, milieu qui nous intéresse plus particulièrement ici. Le formaldéhyde (HCHO), du fait de ses nombreuses sources, est le composé carbonylé le plus représenté dans l'atmosphère. Il est aussi celui dont les concentrations mesurées dans la neige sont les plus importantes et, de ce fait, celui qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études consacrées à ses échanges entre l'atmosphère et le manteau neigeux (Grannas et al., 2002;Hutterli et al., 2002;Hutterli et al., 1999;Perrier et al., 2002;Sumner and Shepson, 1999;Sumner et al., 2002). De nombreux autres composés carbonylés ont déjà été mesurés dans la neige (Houdier et al., 2000;Houdier et al., 2002;Kawamura et al., 1996b;Matsunaga and Kawamura, 2000). Seuls, à notre connaissance, l'acétaldéhyde (CH₃CHO) et l'acétone

($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) sont les autres composés carbonylés ayant fait l'objet d'études mettant en avant l'existence d'échanges de ces composés entre la neige et l'atmosphère (Couch et al., 2000; Boudries et al., 2002; Grannas et al., 2002; Guimbaud et al., 2002; Houdier et al., 2002). Notre travail a pour objectif d'améliorer notre connaissance en ce domaine, à la fois en caractérisant de manière détaillée les échanges de formaldéhyde, mais aussi en étudiant d'autres composés carbonylés présent dans la neige.

Objectifs scientifiques :

Les mécanismes d'échanges des composés carbonylés entre la neige et l'atmosphère restent à ce jour mal compris. Bien que des hypothèses et diverses paramétrisations aient été récemment proposées pour expliquer les observations, la compréhension des processus physiques et leur caractérisation font aujourd'hui encore défaut. C'est le cas même pour le formaldéhyde pour lequel aucun des mécanismes proposés dans les études citées plus haut ne fait aujourd'hui consensus. Cette lacune et l'implication avérée de HCHO dans la chimie atmosphérique des régions polaires justifient l'objectif premier de ce travail qui était d'identifier, le plus clairement possible, les processus en jeu dans les échanges de HCHO entre neige et atmosphère. La réalisation de ces objectifs a été rendue possible par une double approche combinant travail expérimental et mesures de terrain. Les expériences de laboratoire nous ont permis de déterminer la solubilité et le coefficient de diffusion de HCHO dans la glace. Les résultats obtenus ont ensuite pu être confrontés avec des mesures effectuées lors de la campagne polaire OASIS (Ocean-Atmosphere-Sea-Ice-Snowpack interactions). Cette campagne pluridisciplinaire s'est déroulée au printemps 2009 à Barrow, communauté inuit situé à l'extrême Nord de l'Alaska (71°N) au bord de l'océan arctique. Les résultats obtenus sont potentiellement généralisables aux régions arctiques, mais nous soulignerons néanmoins l'importance des influences locales et en particulier marines sur la composition et les évolutions post-dépôt de la neige.

Comme nous l'avons indiqué, l'émission vers l'atmosphère d'aldéhydes ou de cétones par le manteau neigeux est une source potentielle, via leur photolyse, d'oxydants. Les composés α -dicarbonylés dont le glyoxal (CHOCHO) et le méthylglyoxal (CH_3COCHO) sont les principaux représentants dans l'atmosphère (Fu et al., 2008; Saunders et al., 2003), se distinguent de la plupart des autres composés carbonylés par leur plus forte photo-labilité. Ces derniers sont par exemple plus facilement photolysables que les composés ayant déjà fait l'objet d'études sur leur échange air-neige : HCHO, CH_3CHO et CH_3COCH_3 . A concentrations égales dans l'atmosphère CHOCHO et CH_3COCHO sont donc des sources de radicaux HO_x plus efficaces que HCHO. Avant d'aller plus en avant dans la détermination

des processus susceptibles de permettre (ou non) à ces espèces de s'échanger avec l'atmosphère, il était nécessaire d'attester de leur présence et de déterminer leurs concentrations dans la neige polaire. La réponse à ces questions constituait le second objectif de ce travail et une raison supplémentaire à notre participation à la campagne OASIS. Les concentrations attendues pour ces espèces dans une telle matrice sont très faibles et leur mesure dans les échantillons naturels a nécessité un travail analytique préliminaire destiné à adapter notre méthode de mesure des aldéhydes simples comme HCHO et CH₃CHO à celles de ces composés dicarboxylés.

Plan du manuscrit

La rédaction de cette thèse s'articule autour d'articles scientifiques, déjà publiés ou soumis. Un résumé en français ainsi qu'une courte introduction précèdera ces articles afin de rendre l'ensemble cohérent et fluide.

Dans le **Chapitre I** nous rappelons brièvement les principaux sources et puits atmosphériques des composés que nous avons plus particulièrement choisi d'étudier : formaldéhyde, acétaldéhyde, glyoxal et méthylglyoxal. Leur impact sur la production d'oxydants dans l'atmosphère sera présenté, ainsi que l'état actuel des connaissances concernant leurs processus d'incorporation dans la neige et d'échange avec l'atmosphère.

Le **Chapitre II** est consacré à l'étude thermodynamique du système H₂O-HCHO. La synthèse des données bibliographiques existantes sur l'équilibre liquide-vapeur des solutions aqueuses nous a permis de proposer une formulation plus adéquate que les classiques constantes de Henry. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus expérimentalement sur la solubilité et la diffusion du formaldéhyde dans la glace, éléments clés pour la compréhension des échanges air-neige. Les implications atmosphériques de ce travail seront également discutées, en particulier pour ce qui concerne les interactions HCHO-neige.

Article : Barret, M., S. Houdier, and F. Domine (2011), Thermodynamics of the Formaldehyde–Water and Formaldehyde–Ice Systems for Atmospheric Applications, *Journal of Physical Chemistry A*, 115(3), 307-317.

Dans le **Chapitre III**, nous présenterons de façon plus détaillée la campagne polaire OASIS à laquelle nous avons participé. Cette campagne internationale impliquait différents membres du LGGE mais aussi d'autres équipes (essentiellement américaines). Cette collaboration nous a permis de réaliser des mesures coordonnées de HCHO dans la neige

comme dans l'air directement au-dessus de la neige. Les principaux paramètres météorologiques et les propriétés physiques du manteau neigeux ont été également étudiés. La synthèse des différentes données recueillies, associée aux résultats de l'étude thermodynamique du système HCHO-H₂O (Cf Chapitre II) nous a permis de proposer une explication quantitative des flux de HCHO observés entre l'air et la neige. Cette étude nous a également permis de confirmer qu'il existait une production photochimique de HCHO au sein même du manteau neigeux.

Article : Barret, M., F. Domine, S. Houdier, J. C. Gallet, P. Weibring, J. Walega, A. Fried, D. Richter, Formaldehyde in the Alaskan Arctic snowpack: partitioning and physical processes involved in air-snow exchanges, (soumis à *Journal of Geophysical Research – Atmosphere*, 2011).

Le glyoxal et le méthylglyoxal ont été mesurés dans la neige à Barrow. La méthode utilisée au laboratoire pour la mesure des composés carbonylés "simples" (une seule fonction carbonyle) ne permettait pas jusqu'ici la détermination des composés dicarbonylés. Le **Chapitre IV** fait part de l'étude et des développements analytiques qui ont été nécessaires pour adapter notre méthode analytique à la mesure de CHOCHO et CH₃COCHO. Nous verrons également que ces développements nous permettent d'envisager dorénavant la mesure de l'hydroxyacétaldéhyde (HO-CH₂-CO-H). Cette molécule appartient à la famille, rarement étudiée jusqu'ici, des hydroxy-aldéhydes.

Article : Houdier, S., M. Barret, F. Domine, T. Charbouillot, L. Deguillaume, and D. Voisin, Sensitive determination of glyoxal, methylglyoxal and hydroxyacetaldehyde in environmental water samples by using Dansylacetamidooxamine derivatization and liquid chromatography/fluorescence, (soumis à *Analytica Chimica Acta*, 2011).

De nombreux échantillons de natures différentes ont été collectés lors de la campagne OASIS. La neige déposée sur le continent ou sur la glace de mer a été échantillonnée. De même, des cristaux de neige précipitant en l'absence de nuage (poudrin de glace, en anglais : diamond dust) ont été prélevés ainsi que des cristaux de givre se formant spécifiquement à la surface de la glace de mer (frost flowers). Un échantillonnage intensif et régulier a permis de suivre dans le temps les concentrations de ces différents échantillons. Les résultats des mesures effectuées pour les composés carbonylés et leur interprétation en termes de chimie atmosphérique sont présentés dans le **Chapitre V**. Ces données originales présentent un panorama nouveau des composés carbonylés dans les régions polaires et constituent à l'heure actuelle les premières mesures simultanées de formaldéhyde, acétaldéhyde, glyoxal et méthylglyoxal en arctique. En raison de l'absence de données relatives aux concentrations atmosphériques des aldéhydes autres que HCHO, les

interprétations proposées dans ce dernier chapitre se limitent à une compréhension préliminaire des processus mis en jeu. Ce chapitre n'est pas présenté sous forme d'article, mais une grande partie des résultats obtenus sera reprise dans les articles suivants :

- Domine, F., J. C. Gallet, M. Barret, S. Houdier, T. A. Douglas, D. Voisin, H. J. Beine, The specific surface area and chemical composition of diamond dust near Barrow, Alaska, (soumis à *Journal of Geophysical Research – Atmosphere*, 2011)
- Douglas, T. A et al., Frost Flowers chemical composition (en préparation pour soumission à *Journal of Geophysical Research – Atmosphere*, 2011)

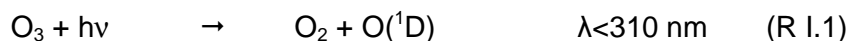
Chapitre I

Les aldéhydes dans l'atmosphère et les régions polaires

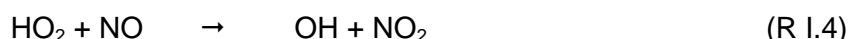
I.1 Capacité oxydante de l'atmosphère et régions polaires

L'atmosphère est un compartiment environnemental en interaction avec les autres compartiments environnementaux du géo-système Terre. La biosphère, la géosphère, l'hydrosphère et depuis quelques siècles l'anthroposphère rejettent dans l'atmosphère des quantités considérables de gaz ou de particules. Si ces éléments n'étaient pas éliminés de l'atmosphère, ils s'y accumuleraient et l'atmosphère ne serait sans doute pas celle que nous connaissons, ni encore moins celle où évoluent la plupart des êtres vivants. La concentration de ces gaz et particules se doit donc d'être régulée. Aux processus ultimes que sont les dépôts physiques (dépôts secs et humides) se combinent un certain nombre de processus de transformation faisant intervenir, pour les gaz, des réactions chimiques ou des réactions photochimiques. D'une certaine façon, l'atmosphère peut être considérée comme un vaste réacteur au sein duquel chimie homogène (gaz-gaz), chimie hétérogène (gaz-particules liquides ou solides) et photochimie (gaz-lumière, particules-lumière et hydrométéores-lumière) se combinent pour maintenir une forme d'équilibre en compensant les rejets des différents compartiments environnementaux cités plus haut. La plupart des processus chimiques impliqués conduisent à l'oxydation de ces gaz, souvent appelés gaz traces en raison de leurs rapports de mélange très inférieurs à ceux des gaz majeurs : N_2 , O_2 , Ar. Les espèces oxydantes sont elles mêmes issues de réactions faisant intervenir la lumière et, plus ou moins directement, l'oxygène atmosphérique O_2 . On parle souvent de capacité oxydante de l'atmosphère (COA) pour caractériser cette faculté de notre atmosphère à oxyder ses constituants. La COA est une notion fondamentale en chimie atmosphérique puisqu'elle va déterminer en grande partie le temps de vie et la concentration des différents gaz émis vers l'atmosphère.

Les variations de la COA vont être déterminées par les concentrations des principaux oxydants atmosphériques que sont l'ozone (O_3) et les radicaux hydroxyle (OH) et hydroperoxyde (HO_2). Le radical OH, le plus puissant oxydant atmosphérique, a pour source principale la photochimie de l'ozone. Lorsque O_3 est soumis à un rayonnement ultraviolet, sa photolyse conduit à la formation d'un atome d'oxygène électroniquement excité $O(^1D)$ (R I.1). $O(^1D)$ peut ensuite réagir avec la vapeur d'eau et produire 2 radicaux OH (R I.2).



Les radicaux OH et HO₂ s'interchangent rapidement dans l'atmosphère par de nombreux processus, par exemple en présence de CO (R I.3) ou de NO (R I.4). Pour cette raison ils sont souvent rassemblés au sein d'une même famille, celle des HO_x. C'est donc la somme des concentrations [OH] + [HO₂] qui doit être considérée lorsque l'on s'intéresse à la COA.



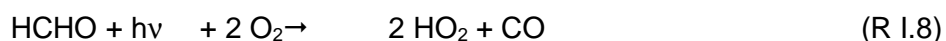
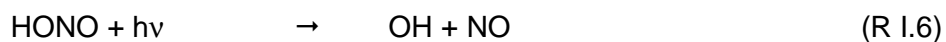
La production de HO_x par les réactions R I.1 et R I.2 dépend à la fois de l'intensité du rayonnement UV, mais également de la quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère. Dans les zones polaires, le rayonnement incident est souvent rasant, ce qui limite la production de O(¹D) (réaction R I.1), et les températures très faibles se traduisent par la présence de très faibles quantités de vapeur d'eau dans l'atmosphère. La réaction R I.2 est donc ralentie et il en résulte une forte diminution de la production de HO_x. La seule prise en compte de cette source d'oxydant laisse supposer que les régions polaires sont caractérisées par de très faibles concentrations en oxydant et donc par une COA limitée.

Les mesures de OH en région polaire font pourtant état de concentrations comparables (de l'ordre de 10⁶ molécules cm⁻³) aux valeurs mesurées sous les tropiques (Mauldin et al., 2004). Ce résultat surprenant a conduit à plusieurs découvertes sur l'importance du manteau neigeux pour les régions polaires. Il est ainsi apparu que la neige émettait des oxydes d'azote (NO_x = NO + NO₂), responsables de la production d'ozone (R I.5) (Honrath et al., 1999). Comme nous l'avons montré précédemment, la production d'ozone conduit à augmenter la COA, l'ozone pouvant directement oxyder certains COV mais également produire des radicaux OH (réactions R I.1-2).



Il est récemment apparu que le manteau neigeux émettait d'autres espèces réactives comme l'acide nitreux HONO, le peroxyde d'hydrogène H₂O₂, ainsi que certains composés carbonylés (aldéhydes et cétones) (Couch et al., 2000; Grannas et al., 2007; Grannas et al., 2002; Guimbaud et al., 2002; Honrath et al., 2002; Perrier et al., 2002; Sumner and Shepson, 1999; Yang et al., 2002). Cette découverte est de première importance car, si la photolyse de

ces composés constitue en région non polaire une source mineure de HO_x. La situation est tout autre dans les zones polaires où les conditions de température et d'éclairement limitent l'efficacité des réactions R I.1 et R I.2. On estime ainsi que dans les régions polaires arctiques, la photochimie de l'ozone contribue pour moins de 2% au budget des HO_x (Grannas et al., 2002). Dans ces régions, la photolyse de HONO, de H₂O₂ mais également du formaldéhyde deviennent alors des sources importantes de HO_x (Chu and Anastasio, 2005; Grannas et al., 2007) et sont donc des composés au cœur de la chimie atmosphérique polaire (R I.6-8). L'atmosphère des régions présente souvent une forte stabilité qui confine les gaz traces émis par la neige au niveau de la couche limite dont la hauteur n'est parfois que de quelques mètres (Davis et al., 2004). Les gaz traces réactifs émis par la neige sont donc confinés dans une couche limite de faible hauteur, ce qui empêche leur dilution dans le reste de l'atmosphère. L'augmentation de la COA près de la surface est ainsi particulièrement sensible aux émissions du manteau neigeux.



Les composés carbonylés sont facilement photolysables et les radicaux HO_x sont souvent des produits de ces réactions. La fonction carbonyle est en effet un chromophore efficient. En permettant la transition électronique $n \rightarrow \pi^*$, la liaison C=O est à l'origine d'un maximum d'absorption typiquement entre 250 et 350 nm. La fonction carbonyle est également une fonction polaire qui confère aux composés carbonylés une certaine affinité avec l'eau. A l'instar des autres formes de précipitations météoritiques, la neige, au moment de sa formation, peut piéger une partie des composés carbonylés présents dans l'air. Il n'est donc pas surprenant que l'on mesure de nombreux composés appartenant à cette famille dans la neige. Une fois incorporés, ces composés peuvent ensuite être, au moins en partie, réémis vers l'atmosphère. Les études existantes (Boudries et al., 2002; Grannas et al., 2002; Guimbaud et al., 2002; Houdier et al., 2002) font mention d'émissions par le manteau neigeux de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et d'acétone. Ce ne sont pourtant pas les seuls composés carbonylés d'intérêt atmosphérique. En effet, les α -dicarbonyles et hydroxy-aldéhydes peuvent également jouer un rôle atmosphérique important, que ce soit par la production photochimique de HO_x ou par leur implication dans la formation d'aérosols organiques secondaires. Un des objectifs de notre étude étant de dresser un panorama des aldéhydes dans la neige arctique, nous avons donc cherché à mesurer dans la neige de Barrow l'ensemble des aldéhydes cités plus haut et dont la structure est présentée en figure I.1.

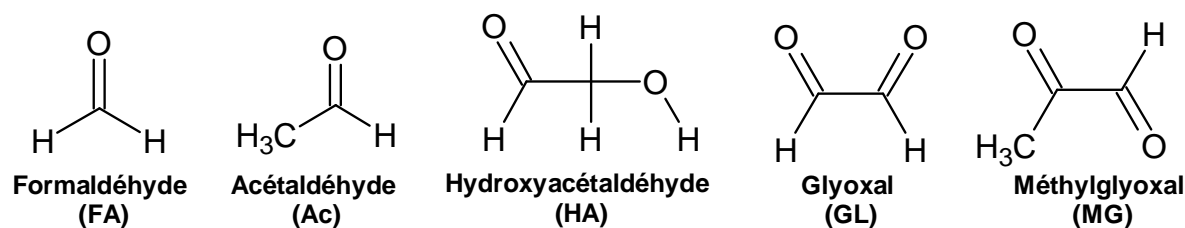


Figure I.1 : Structure des aldéhydes considérés dans notre étude, formaldéhyde (HCHO), acétaldéhyde (CH₃CHO), hydroxyacétaldéhyde (CHOCH₂OH), glyoxal (CHOCHO) et méthylglyoxal (CH₃COCHO).

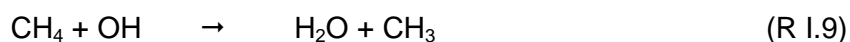
I.2 Les composés carbonylés: sources et impacts atmosphérique

I.2.1. Sources

Aldéhydes et cétones sont les intermédiaires d'oxydation d'un nombre considérable d'hydrocarbures atmosphériques. Le méthane, hydrocarbure le plus abondant dans l'atmosphère, est par exemple la source principale de formaldéhyde à l'échelle globale. Les composés organiques volatiles (COV), d'origine biogénique comme l'isoprène et l' α -pinène, ou d'origine anthropique comme le toluène ou le benzène sont aussi à l'origine de la présence dans l'atmosphère d'une grande variété de composés carbonylés. D'une manière générale, tous ces gaz organiques sont oxydés par l'ozone ou le radical hydroxyle pour conduire à un radical intermédiaire de type alkyle (R), peroxy-alkyle (RO₂) ou alkoxy (RO) (Atkinson, 2000). Ces radicaux sont à leur tour impliqués dans diverses réactions, certaines conduisant à la formation des composés carbonylés. Quelque soit le type d'atmosphère, fortement anthropisée ou, au contraire, éloignée de toute sorte de pollution (comme les régions polaires), l'oxydation des COV produit systématiquement des aldéhydes ou de cétones. Face à la multitude de COV potentiellement impliqués dans ces réactions et de mécanismes réactionnels envisageables, il est illusoire de vouloir présenter une liste exhaustive des sources de ces composés dans l'atmosphère. Nous présentons ici deux cas typiques et d'intérêt atmosphérique impliquant le radical hydroxyle que sont :

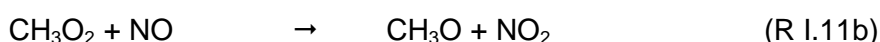
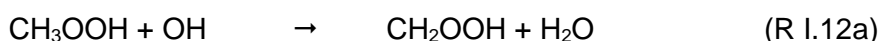
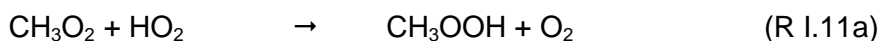
- (i) l'oxydation du méthane
- (ii) l'oxydation de l'isoprène, un COV d'origine biogénique émis massivement vers l'atmosphère, notamment par les végétaux et les organismes marins (Guenther et al., 2006; Shaw et al., 2010).

L'oxydation du méthane est initiée par le radical hydroxyle et conduit à la formation du radical méthylperoxy (CH₃O₂) :

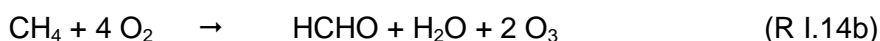




En fonction de l'environnement et en particulier de la concentration en oxyde d'azote NO présente dans l'atmosphère, le radical méthylperoxy peut ensuite réagir avec le radical HO₂ naturellement présent dans l'atmosphère (R I.11a-13a) ou avec le monoxyde d'azote NO dans le cas d'une atmosphère continentale ou urbaine (R I.11b-12b).



La formation de NO₂ par la réaction R I 11b autorise ensuite la production d'ozone (R I.5). La voie réactionnelle impliquant NO conduit ainsi à la formation de HCHO sans modifier le bilan de HO_x et en étant une source substantielle d'ozone:



Cette réaction est généralisable à d'autres hydrocarbures que le méthane et montre qu'en présence de NO_x, l'oxydation des hydrocarbures est une importante source d'ozone. Ce phénomène est d'ailleurs une des sources majeure de pollution à l'ozone dans les régions urbanisées (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). En effet, les véhicules sont une source à la fois d'hydrocarbures et de NO_x, si bien que leurs émissions permettent une production photochimique d'ozone efficace.

A l'opposé, dans le cas d'une atmosphère éloignée de toute source significative de NO, la formation de HCHO se traduit par la disparition de 2 radicaux HO_x et ne conduit pas à la formation d'ozone :



Le méthane est l'hydrocarbure le plus présent dans l'atmosphère (1.8 ppmv environ) et son oxydation constitue la source principale de formaldéhyde à l'échelle globale. L'oxydation de la plupart des hydrocarbures anthropogéniques et biogéniques, qu'elle soit initiée par OH ou O₃, se traduit aussi souvent par une production de formaldéhyde.

L'isoprène ou 2-méthylbuta-1,3-diène est largement produit par le chloroplaste des plantes (Sharkey and Yeh, 2001) ou le phytoplancton (Shaw et al., 2010). Il est, à l'échelle globale, le COV non méthanique le plus présent dans l'atmosphère avec des émissions estimées entre 500 et 750 Tg de carbone par an (Guenther et al., 2006; Shaw et al., 2010). Les mécanismes d'oxydation de l'isoprène sont complexes et font intervenir de nombreux intermédiaires polyfonctionnalisés possédant pour la plupart une fonction carbonyle. C'est le cas de la méthylvinylcétone (MVK), de la méthacroléine (MACR) ou des hydroxy-carbonyles identifiés sur la Figure I.2. Le schéma oxydatif présenté dans cette figure montre que l'oxydation de l'isoprène conduit à la formation de formaldéhyde mais aussi, *in fine*, à celle de composés carbonylés polyfonctionnels : α -dicarbonylés comme le glyoxal et le méthylglyoxal et/ou α -hydroxy-carbonylés comme l'hydroacétaldéhyde. On insistera ici sur le fait que ces α -dicarbonylés sont des intermédiaires d'oxydation fortement impliqués dans des réactions de condensation à l'origine de la formation d'aérosols organiques secondaires (Carlton et al., 2009).

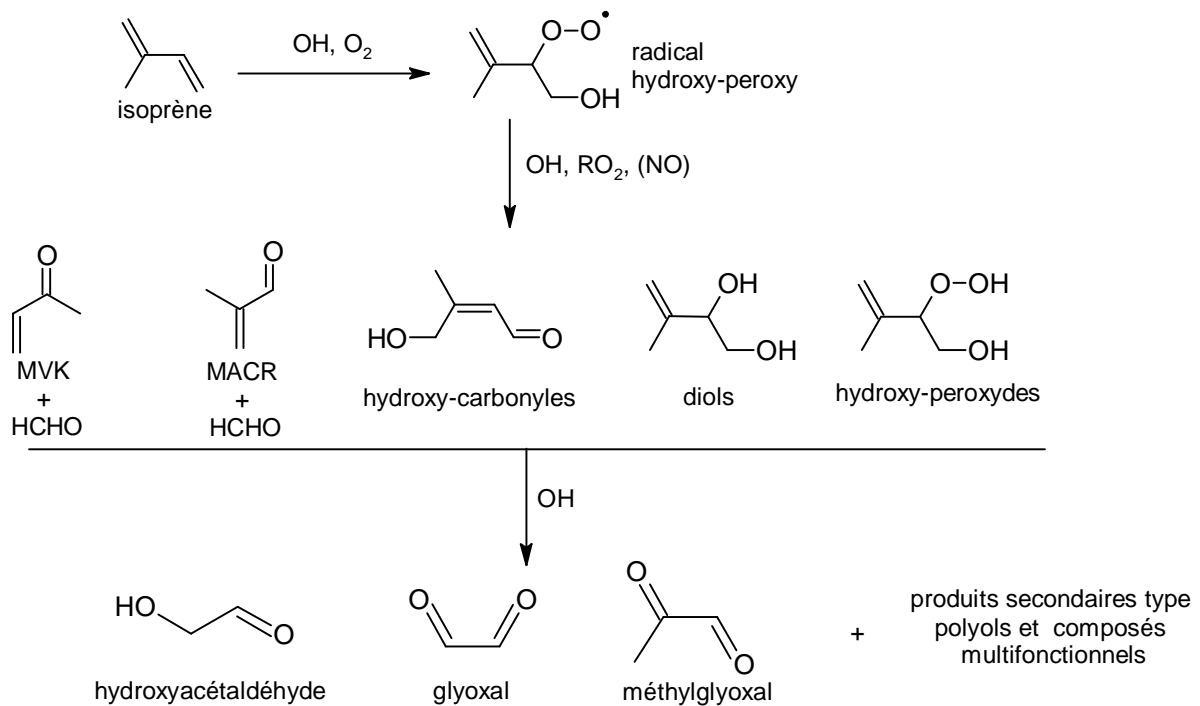


Figure I.2 : Schéma de l'oxydation de l'isoprène conduisant à la formation des composés carbonylés visés par notre étude. Adapté de (Carlton et al., 2009).

Dans les environnements plus fortement anthropisés, la production de composés carbonylés est également le fait de COV aromatiques. Le benzène, le toluène ou les xylènes font partie de ces COV que l'on dira « typiquement » urbains. Leur oxydation conduit la plupart du temps à la formation de glyoxal et de méthylglyoxal avec des rendements moyens de l'ordre de 25% (Calvert et al., 2002; Fu et al., 2008; Lay et al., 1996; Nishino et al., 2010).

Les émissions primaires de carbonyles, principalement issues du trafic véhiculaire, peuvent concurrencer la production secondaire (oxydation des COV) évoquée plus haut. Dans les zones les plus fortement urbanisées elles peuvent devenir les sources principales de formaldéhyde et d'acétaldéhyde (Grosjean, 1982;Sigsby et al., 1987;Anderson et al., 1996;Possanzini et al., 2002;Lu et al., 2009). On notera que lorsque l'utilisation de carburants à base d'éthanol est fortement développée (c'est le cas du Brésil, notamment), les émissions d'acétaldéhyde peuvent être telles que sa concentration dans l'air peut dépasser celle du formaldéhyde (Grosjean et al., 2002).

Enfin, bien que minoritaires à l'échelle globale, les sources primaires d'origines naturelles ne doivent pas être négligées. Les feux de biomasse, par exemple, peuvent émettre des quantités importantes de glyoxal, méthylglyoxal, formaldéhyde et acétaldéhyde (Fu et al., 2008;Hays et al., 2002;Holzinger et al., 1999;Lee et al., 1997). Les émissions primaire des végétaux sont quant à elles, à l'origine de plus de 20% des émissions totales d'acétone (Singh et al., 1994), et constituent également une source importante de formaldéhyde et d'acétaldéhyde (Fall, 2003;Martin et al., 1999).

I.2.2. Puits

Les composés carbonylés et les aldéhydes en particulier sont des composés dont les temps de vie en phase gazeuse sont en général relativement courts (de l'ordre de l'heure ou de quelques heures). Les deux principales voies d'élimination des aldéhydes atmosphériques sont leur photolyse et leur oxydation par le radical OH. L'aspect photochimique sera plus largement détaillé dans ce qui suit, car comme nous allons le voir, les réactions à l'œuvre sont une source potentiellement importante de radicaux HO_x et peuvent donc impacter fortement la capacité oxydante des atmosphères polaires.

I.2.2.1. Mécanismes de photolyse

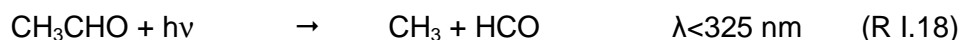
Plusieurs voies de photolyse ont été identifiées pour HCHO (R I.15a et R I.15b). La voie R I.15a conduit à la formation des radicaux H et HCO (formyle). Ces radicaux réagissent ensuite très rapidement avec l'oxygène atmosphérique pour conduire à la formation de deux radicaux HO₂ (R I.16a et b). L'efficacité de production de HO_x dépend du rapport de branchement entre les réactions R I.15a et R I.15b, ce rapport dépendant principalement de la nature du flux actinique disponible. On notera que les longueurs d'onde maximales (longueur d'onde seuil) nécessaires pour permettre la photolyse de HCHO (respectivement 337 et 360 nm pour les voies R I.15a et R I.15b) sont situées dans le domaine du proche UV et donc aisément disponibles, y compris pour de forts angles d'incidence du rayonnement solaire. En effet et comme nous allons le voir, ces longueurs

d'onde sont disponibles en région polaire et autorise donc la production de HO_x par la voie réactionnelle R I.15-17a. On estime ainsi que la photolyse de HCHO (en partie émis par le manteau neigeux) pourrait être responsable de près de 25% de la production en HO_x dans l'Arctique (Grannas et al., 2002).



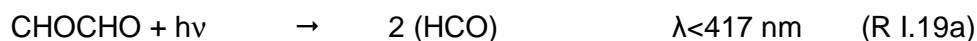
A notre connaissance, la contribution de la photolyse des autres aldéhydes atmosphériques à la formation de HO_x n'a pas été l'objet d'études comparatives. Dans ce qui suit, nous rappelons brièvement les principaux mécanismes photochimiques envisageables pour les autres aldéhydes de notre étude avant de comparer leur potentiel de production de HO_x en région arctique.

L'acétaldéhyde peut interagir avec la lumière selon plusieurs mécanismes mais compte tenu du flux actinique disponible, seul le mécanisme R I.18 est envisageable aux latitudes polaires qui nous concernent ici (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000) :



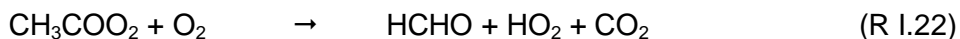
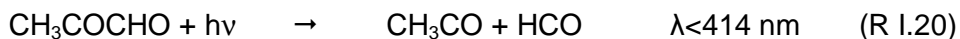
Les deux radicaux formés par la réaction R I.18 réagissent ensuite avec O₂ pour produire HO₂ (réaction R I.16a) et le radical méthylpéroxy CH₃O₂ dont le devenir a été décrit précédemment et peut, entre autre, conduire à la formation de formaldéhyde (réaction R I.11a-13a et 11b-12b).

Pour le glyoxal, les réactions suivantes sont possibles (Chen and Zhu, 2003;Feierabend et al., 2009;Orlando and Tyndall, 2001;Plum et al., 1983;Tadic et al., 2006) :

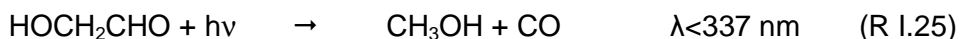
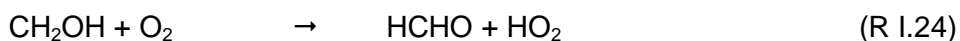
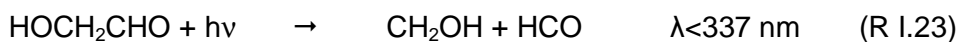


Les longueurs d'onde seuil pour la voie réactionnelle R I.19a étant très décalées vers les plus grandes longueurs d'onde, le glyoxal est particulièrement apte à produire des radicaux par une photolyse efficace.

La photolyse du méthylglyoxal se traduit par la formation possible de nombreux produits, mais le chemin réactionnel principal conduit à la formation de HCO et du radical acétyle CH₃CO, à l'origine de la formation de formaldéhyde (Chen et al., 2000; Koch and Moortgat, 1998; Plum et al., 1983; Roehl et al., 1996) :



Dans le cas de l'hydroxyacétaldéhyde, la photolyse se fait majoritairement selon la réaction R I.23 qui conduit in fine à la formation de HO₂ et de formaldéhyde. La production de méthanol est également possible (R I.25) mais minoritaire (Bacher et al., 2001; Sander et al., 2006; Zhu and Zhu, 2010) :



1.2.2.2. Potentiel de production de HO_x par les aldéhydes

D'une manière générale, cette revue des principales voies de photolyse des aldéhydes démontre qu'elles conduisent à la formation systématique d'un ou plusieurs radicaux HCO et ainsi à la production de radicaux HO_x. On notera également que la photolyse des aldéhydes polyfonctionnels (glyoxal, méthylglyoxal ou hydroxyacétaldéhyde) est aussi une source de formaldéhyde et donc potentiellement une source additionnelle de radicaux HO_x (RI.16a et RI.17a). Les longueurs d'onde seuil pour toutes ces réactions sont situées au-delà de 300 nm et sont donc disponibles même dans les zones polaires. Compte tenu des réactions présentées précédemment, nous pouvons évaluer le nombre potentiel de radicaux HO_x produits par la photolyse de chaque aldéhyde.

Le tableau I.1 présente le nombre de HO_x produit pour une molécule d'aldéhyde photolysée, distinction faite de la production de HO_x « primaire » et « secondaire ». La production primaire correspond à la formation de HO_x à partir de radicaux H ou HCO issus directement de la photolyse de l'aldéhyde considéré. La réaction de H et HCO avec O₂ pour former HO₂ peut en effet être considérée comme la seule réaction possible. Dans le cas d'aldéhydes polyfonctionnels, les produits formés lors de la 1^{ère} étape réactionnelle sont plus complexes, et s'ils peuvent *in fine* conduire à la production de HO_x, d'autres réactions qui ne seront pas détaillées ici sont également en compétition. Cette production secondaire fait notamment intervenir la photolyse du formaldéhyde formé lors de la photolyse des aldéhydes polyfonctionnels ou les réactions impliquant des intermédiaires tels que le radical alkyl-

peroxy (Koch and Moortgat, 1998). La quantité de HO_x effectivement produite par la photolyse de ces composés dépendra de la compétition entre plusieurs réactions et sera donc située entre les deux valeurs présentées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Potentiel de production de HO_x par la photolyse des aldéhydes de notre étude

	Production totale de HO _x	
	Primaire	Primaire + Secondaire
Formaldéhyde	2	2
Acétaldéhyde	1	2
Glyoxal	2	2
Méthylglyoxal	1	4
Hydroxyacétaldéhyde	1	4

L'efficacité d'une réaction photochimique dépend aussi de certaines propriétés propres au composé photolysé ou à la réaction considérée. La section efficace d'absorption (σ en $\text{cm}^2 \text{molécules}^{-1} \text{s}^{-1}$) rend compte de la capacité du composé en question à absorber le rayonnement lumineux. Le rendement quantique (Φ , sans unité) définit quant à lui la probabilité pour qu'un photon absorbé produise effectivement la réaction photochimique considérée. Ces deux grandeurs dépendent de la longueur d'onde. Leur produit avec l'intensité du flux lumineux (Le flux actinique Ψ , en $\text{photons cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) sur le domaine de longueur d'onde disponible définit la fréquence de photolyse (s^{-1}), donnée cinétique de la réaction considérée. Les valeurs de σ et Φ que nous allons utiliser dans ce qui suit sont issues d'un travail de compilation par le Jet Propulsion Laboratory et sont à l'heure actuelle celles recommandées pour les modèles de chimie atmosphérique (Sander et al., 2006). A noter cependant que pour l'acétaldéhyde, nous avons préféré utiliser les rendements quantiques obtenus plus récemment par Zhu et Zhu (2010).

La figure I.3a présente les spectres d'absorption des différents aldéhydes de notre étude. Le spectre d'absorption (σ) de HCHO présente des bandes à structure complexe et s'étend de 240 à 360 nm avec le maximum d'absorption aux alentours de 310 nm. Le spectre d'absorption des mono-aldéhydes comme CH₃CHO et HOCH₂CHO présente une bande continue et s'étend jusqu'à 340 nm environ (maximum d'absorption à 290 nm). Les composés dicarbonylés (CHOCHO, CH₃COCHO) présentent une bande d'absorption dans la région 250-350 nm, mais présentent également une deuxième bande d'absorption décalée vers les plus grandes longueurs d'ondes autour de 440 nm.

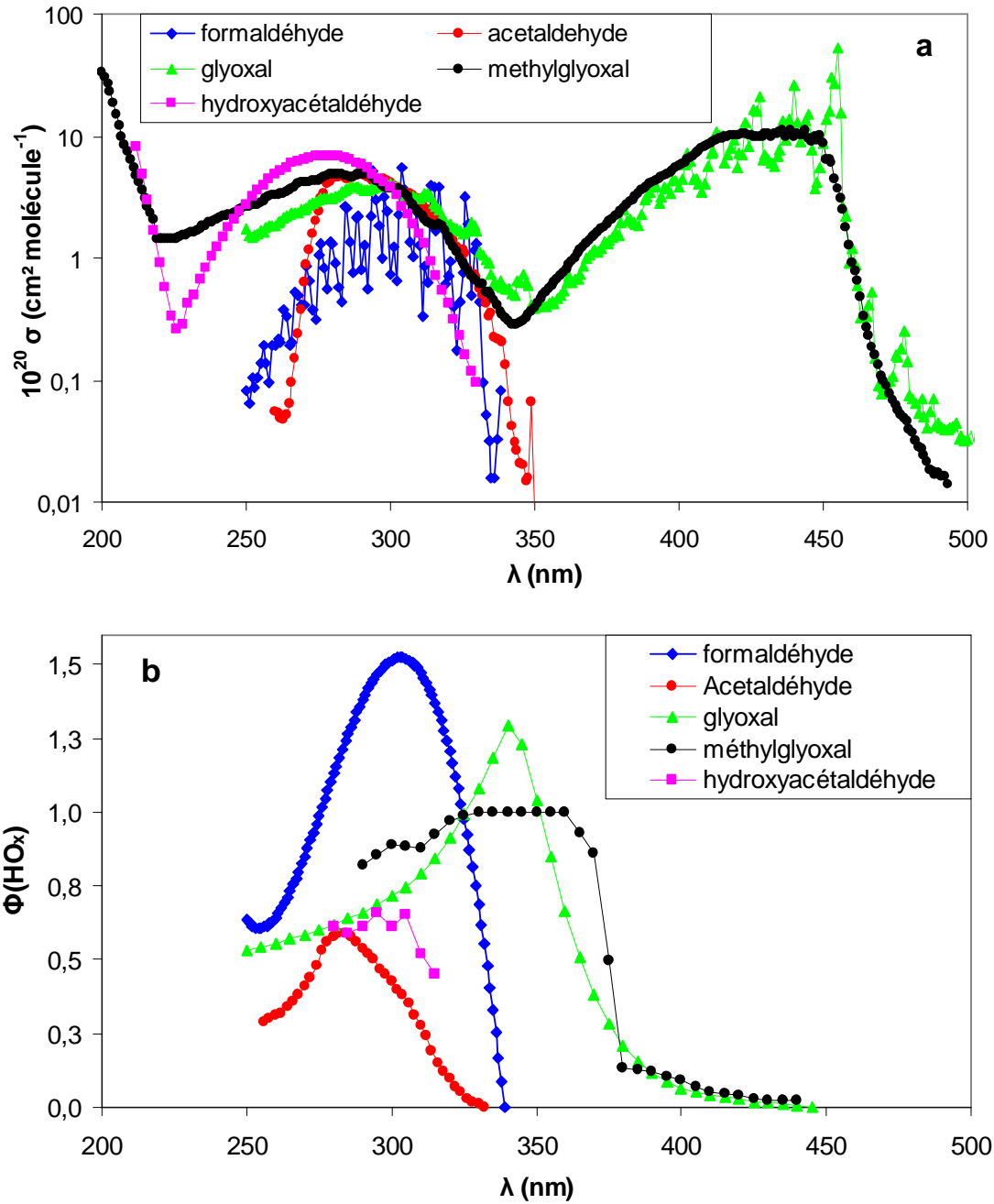


Figure 1.3 : Spectres d'absorption (a) et rendements quantiques $\Phi(\text{HO}_x)$ (b) de HCHO, CH₃CHO, CHOCHO, CH₃COCHO et HOCH₂CHO sur le domaine 200-500 nm.

De la même façon, la figure 1.3b présente les rendements quantiques pour les chemins réactionnels qui conduisent à la formation de HO_x: $\Phi(\text{HO}_x)$. La photolyse des aldéhydes pouvant conduire à la formation de plusieurs radicaux HO_x (tableau I.1), les rendements quantiques $\Phi(\text{HO}_x)$ peuvent dépasser l'unité. Les valeurs utilisées ici sont celles de la production primaire de HO_x, les rendements $\Phi(\text{HO}_x)$ considérés sont donc des valeurs minimales. Pour les trois aldéhydes linéaires (HCHO, CH₃CHO et HOCH₂CHO) les rendements quantiques $\Phi(\text{HO}_x)$ sont maximaux dans un domaine de longueur d'onde

compris entre 280 et 310 nm. Ils deviennent nuls dès $\lambda > 345$ nm. Les composés dicarbonylés (CHOCHO, CH₃COCHO) se distinguent des composés mono-carbonylés en ce sens que rendement quantique et spectre d'absorption sont décalés vers des valeurs plus élevées de longueur d'onde. Les rendements quantiques présentent un maximum dans une zone comprise entre 330 et 350 nm. Au delà, Φ diminue progressivement vers les grandes longueurs d'onde, autorisant cependant une production de HO_x jusqu'à plus de 440 nm. La combinaison à la fois d'une absorption efficace et d'un rendement quantique important leur confère donc une photo-activité tout à fait significative sur l'ensemble d'une plage comprise entre 300 et 430 nm. Les mono-aldéhydes seront quant à eux des contributeurs importants à la production de HO_x seulement dans un domaine de longueur d'onde n'excédant pas 350 nm.

En zone polaire le rayonnement incident au niveau du sol présente une intensité moindre et les radiations les plus courtes (proche UV ou du début du visible) sont encore plus fortement diminuées que le reste du spectre solaire. (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Ces radiations sont pourtant celles qui sont les plus susceptibles de permettre les réactions de photolyse présentées précédemment. La neige étant un matériau à très fort albédo, elle réfléchit efficacement la lumière (notamment dans le domaine de l'UV) ce qui permet de compenser en partie la faiblesse du rayonnement disponible (Warren, 1982).

On l'aura compris, tous les aldéhydes considérés dans ce travail n'ont pas le même potentiel de production de radicaux oxydants. C'est pour confirmer cette assertion que nous avons cherché à calculer la fréquence de photolyse (J_{HO_x}) des diverses réactions conduisant à la formation de radicaux HO_x à partir de HCHO (R I.15a), CH₃CHO (R I.18), CHOCHO (R I.19a), CH₃COCHO (R I.20) et HOCH₂CHO (R I.23). Les différentes valeurs de J_{HO_x} ont été estimées en intégrant le produit $\sigma(\lambda)\Psi(\lambda)\Phi_{HO_x}(\lambda)$ (Figure I.4) entre 250 et 450 nm. Le flux actinique $\Psi(\lambda)$ a été généré par le modèle de radiation visible et UV troposphérique mis à disposition en ligne (<http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/>) par l'Atmospheric Chemistry Division de la NCAR (National Center for Atmospheric Chemistry, USA). Les paramètres de calcul étaient les suivants : latitude, 71°N ; longitude, 156°W ; date 25 Mars 2009, 21h GMT (midi, heure locale); albédo, 0,9. Les valeurs de J_{HCO} obtenues sont respectivement de $3.9 \cdot 10^{-5}$, $4.3 \cdot 10^{-6}$, $1.3 \cdot 10^{-4}$, $1.6 \cdot 10^{-4}$ et $1.9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ pour la photolyse de HCHO, CH₃CHO, CHOCHO, CH₃COCHO et HOCH₂CHO.

Ces calculs préliminaires indiquent clairement que le glyoxal et le méthylglyoxal ont, intrinsèquement, un potentiel de production d'oxydant largement supérieur à celui du formaldéhyde. Cependant, la production effective de HCO dépend aussi de la concentration de l'aldéhyde considéré dans l'atmosphère. A ce jour, le glyoxal ou le méthylglyoxal n'ont jamais été mesurés dans les atmosphères polaires. Au dessus des océans, des concentrations pourtant élevées de glyoxal ont été récemment mesurées (Sinreich et al.,

2010), avec des valeurs de 25 à 140 pptv. La présence de glyoxal et de méthylglyoxal dans les aérosols arctiques (Kawamura et al., 1996a) nous laisse présager de leur présence dans l'atmosphère polaire. Leur origine ou la possibilité d'un échange avec la neige restent cependant des questions ouvertes. S'il a été montré que l'émission de formaldéhyde par le manteau neigeux était une source substantielle d'oxydants dans l'atmosphère (Grannas et al., 2002; Sumner and Shepson, 1999), l'émission même modérée par ce même manteau neigeux de glyoxal ou de méthylglyoxal pourrait impacter tout autant, sinon plus, la COA de l'atmosphère polaire.

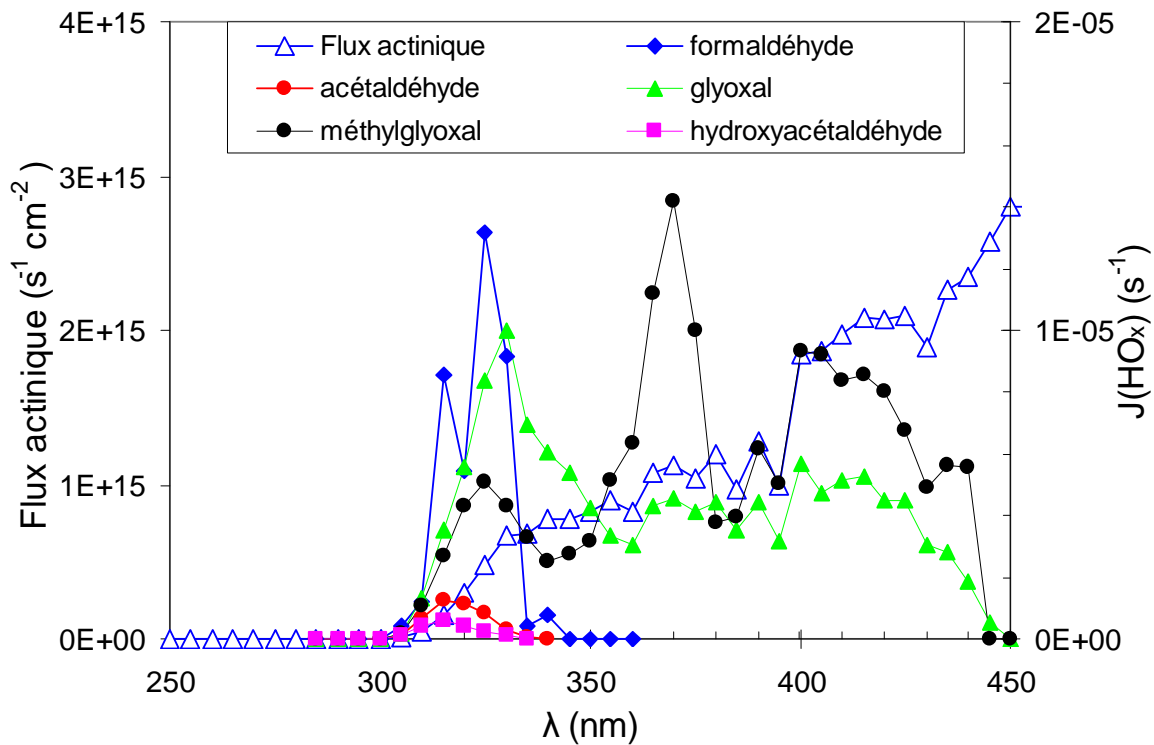


Figure I.4: Fréquence de photolyse conduisant à la formation de radicaux HCO à partir de formaldéhyde (FA), acétaldéhyde (Ac), glyoxal (GL) et méthylglyoxal (MG). Le flux actinique est pour des conditions typiques de celles rencontrées à Barrow au cours de la campagne OASIS (71°N, 25 Mars 2009 midi, albédo de surface 0.9).

I.2.2.3. Oxydation par OH

Le radical OH est incontestablement l'oxydant le plus puissant de l'atmosphère. A l'instar des COV en général, les composés carbonylés réagissent avec OH et ce puits concurrence très souvent leur photolyse. L'attaque des aldéhydes par OH se fait par abstraction d'un atome d'hydrogène H, et peut se généraliser de la façon suivante :



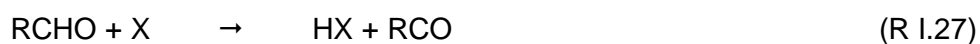
Le devenir du radical RCO formé par R I.26 est plus ou moins complexe selon la nature du composé carbonyle considéré. Dans le cas du formaldéhyde, le radical formyle

(HCO) réagit avec O₂, comme décrit précédemment (R I.16a) et conduit à la formation de HO₂. L'oxydation de HCHO par OH est donc sans influence sur le bilan des HO_x. Nous n'allons pas détailler ici l'ensemble des mécanismes mis en jeu pour tous les aldéhydes cernés par notre étude. D'une manière générale, les radicaux RCO issu de l'abstraction d'un hydrogène par OH (R I.26) réagissent ensuite avec O₂. Ces réactions avec O₂ peuvent faire intervenir de nombreux intermédiaires mais produisent *in fine* quasi-systématiquement en fin de réaction du monoxyde et du dioxyde de carbone ainsi que des radicaux HO₂ (Niki et al., 1987; Tyndall et al., 1995; Koch and Moortgat, 1998; Atkinson, 2000; Bacher et al., 2001; Orlando and Tyndall, 2001; Sander et al., 2006). La production de HO₂ en fin de chaîne réactionnelle est un élément important puisqu'elle tend à régénérer les radicaux OH consommés lors de l'oxydation des aldéhydes.

I.2.2.4. Oxydation par les halogènes,

Bien que, globalement, l'oxydation par OH et la photolyse demeurent les principaux puits des aldéhydes, leur élimination par réaction avec les halogènes (Br et Cl) mérite d'être considérée. Les halogènes jouent en effet un rôle particulièrement important dans les régions arctiques où ils sont, entre autres, à l'origine d'épisodes de destruction brutale de l'ozone (Barrie et al., 1988; Foster et al., 2001; Grannas et al., 2007; Michalowski et al., 2000; Simpson et al., 2007; Spicer et al., 2002) ou du mercure atmosphériques (Ariya et al., 2004; Douglas and Sturm, 2004; Lindberg et al., 2002; Steffen et al., 2008; Schroeder et al., 1998). La prise en compte des halogènes en région polaire est donc indispensable pour comprendre l'ensemble de la chimie atmosphérique qui s'y déroule et affecte également les concentrations en aldéhydes et autres COV.

De façon similaire à l'attaque par OH, l'oxydation des aldéhydes par les halogènes débute par l'abstraction d'un atome d'hydrogène. L'oxydation des aldéhydes par Cl ou Br peut se généraliser en écrivant la réaction suivante :



où X représente indifféremment Br ou Cl. Des radicaux alkyles ou formyles, à l'origine de la production de HO_x, sont ainsi produits lors de cette réaction (R I.27). Il faut pourtant bien être conscient que la chimie des halogènes en régions polaire modifie de manière considérable l'ensemble des processus oxydatifs et que leur présence ne conduit donc pas systématiquement à une diminution des concentrations en aldéhydes (Sumner et al., 2002).

I.2.3. Synthèse

Comme nous venons de le voir, les composés carbonylés et les aldéhydes en particulier, à la fois produits de l'oxydation des COV et sources d'oxydants, sont des composés au cœur de la photochimie atmosphérique. Dans les conditions arctiques typiques, le temps de vie du formaldéhyde est de 4 à 6h (Grannas et al., 2002), et nous avons calculé que ceux du glyoxal et du méthylglyoxal, sont respectivement de 3 et 2h. La dégradation rapide de ces aldéhydes est essentiellement le fait de leur photolyse. Ce n'est pas le cas pour l'acétaldéhyde et l'hydroxyacétaldéhyde dont la photolyse est peu efficace par rapport à l'oxydation par OH (Atkinson et al., 2006). Des temps de vie de l'ordre de 18 et 25h peuvent être calculés pour CH₃CHO et HOCH₂CHO en considérant une concentration moyenne [OH] = 1x10⁶ molécules cm⁻³. Ces calculs, même approximatifs, indiquent clairement que la présence de formaldéhyde, de glyoxal, de méthylglyoxal et dans une moindre mesure d'acétaldéhyde et d'hydroxyacétaldéhyde dans l'atmosphère arctique résulte essentiellement de processus d'oxydation locaux. Certains de ces composés étant présents et même émis par le manteau neigeux, il est primordial de comprendre les processus liés à leur incorporation dans la neige avant de tenter d'expliquer leurs échanges entre la neige et l'atmosphère.

I.3 Les aldéhydes dans la neige

I.3.1. Incorporation lors de la formation et de la précipitation de neige

La neige est un matériau poreux complexe, constitué à la fois de cristaux de glace et d'air, mais aussi de particules d'aérosols atmosphériques, minérales et organiques. Ces particules peuvent avoir servi de noyau de nucléation au cristal de neige, ou avoir été capturées lors de la précipitation (Lei and Wania, 2004). La réactivité et les échanges des aldéhydes contenus dans les aérosols organiques piégés dans la neige seront déterminée par la physico-chimie de ces particules et leurs éventuelles interactions avec la glace. Ceci constitue un sujet d'une grande complexité et très peu étudié qui sort du cadre de cette étude.

Les aldéhydes ont aussi la possibilité d'interagir directement avec les cristaux de glace dans l'atmosphère. Comme les autres gaz traces qui ont une affinité avec l'eau, ils peuvent être incorporés dans la matrice cristalline durant la croissance des cristaux de neige pour former une solution solide avec la glace (Perrier et al., 2003; Thibert and Domine, 1997, 1998). Cependant, les possibilités de formation de solution solide gaz-glace sont très mal connues, et il est très probable que la taille des molécules soit une des limites à l'incorporation des gaz dans le réseau cristallin de la glace. En effet, les seuls gaz dont on

sait qu'ils forment une solution solide avec la glace sont les gaz acides tels que HCl et HNO₃, et le formaldéhyde HCHO. Il est donc peu probable qu'une quantité importante de composés carbonylés plus lourds que le formaldéhyde puisse être incorporée en volume. Les processus d'incorporation pendant la croissance des cristaux faisant intervenir des processus cinétiques complexes, il est difficile de prédire les concentrations incorporées (Domine and Thibert, 1996). Nous retiendrons seulement le fait que lorsqu'un cristal de neige se forme, il peut contenir des aldéhydes légers. Les concentrations sont alors fonction des pressions partielles en aldéhydes dans la masse d'air dans laquelle se forme la neige, mais aussi de la vitesse de croissance des cristaux et de la température (Domine and Thibert, 1996). Une fois le cristal de neige formé, différents processus d'échanges entre la neige et l'atmosphère peuvent avoir lieu et modifier les concentrations mesurées dans la neige.

I.3.2. Processus d'échange

I.3.2.1. Adsorption

Parmi les nombreux gaz traces présents dans l'atmosphère, certaines molécules présentent une affinité avec la surface de la glace où elles peuvent se fixer par des mécanismes d'adsorption. Un équilibre dynamique s'établit alors entre les molécules qui se fixent à la surface de la glace et celles qui sont relarguées vers la phase gazeuse. Cet équilibre d'adsorption/désorption lie la pression partielle du gaz et le taux de recouvrement, c'est-à-dire la fraction de la surface disponible effectivement occupée par les molécules adsorbées.

Quantifier ce processus nécessite la connaissance de la pression partielle du gaz P, la température T, l'énergie d'interaction entre la glace et les molécules adsorbées (on parle alors d'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads}). La surface spécifique de la neige (Specific Surface Area en anglais, SSA), définie comme la surface accessible au gaz par unité de masse de neige, est également un paramètre indispensable à la quantification d'un tel équilibre. Le nombre de molécules adsorbées N_{ads} dépend de l'ensemble de ces paramètres, A étant une constante :

$$N_{ads} = A \times SSA \times \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{R T}\right)$$

Parmi les composés qui s'adsorbent sur la neige, on peut citer l'acide nitrique HNO₃ (Abbatt, 1997) l'acétone (Abbatt et al., 2008; Domine and Rey-Hanot, 2002) ou encore le méthanol (Abbatt et al., 2008; Collignon and Picaud, 2004; Winkler et al., 2002). L'adsorption a également été proposée comme mécanisme d'incorporation pour le

formaldéhyde et l'acétaldéhyde qui, du fait de leur fonction carbonyle sont effectivement enclin à établir des interactions de type liaison hydrogène avec la surface de la glace (Collignon and Picaud, 2004;Hantal et al., 2007;Houdier et al., 2002;Winkler et al., 2002).

I.3.2.2. Solubilité dans le volume de la glace

Certains composés peuvent, en plus de s'adsorber préalablement à la surface des cristaux de glace, s'incorporer en volume à l'intérieur du réseau cristallin. Par analogie avec la dissolution en phase aqueuse, on parle alors de formation d'une solution solide. C'est en particulier le cas pour les gaz acides tels que l'acide chlorhydrique (HCl) et nitrique (HNO₃) (Hanson and Mauersberger, 1988;Thibert and Domine, 1997, 1998). Lors de la formation solution solide d'un gaz dissout dans la glace, l'équilibre thermodynamique qui s'établit pour un gaz donné ne dépend que de la température et de la pression partielle du gaz. L'échange de gaz entre la neige et la phase gazeuse fait alors intervenir la diffusion en phase solide, un processus particulièrement lent. La surface spécifique de la neige intervient dans la cinétique de ces échanges : plus la SSA de la neige est importante, plus les grains sont petits et donc plus les échanges sont rapides. C'est ce type de mécanisme qui est vraisemblablement à l'œuvre dans les échanges de formaldéhydes entre la neige et l'atmosphère (Perrier et al., 2002;Perrier et al., 2003).

I.3.3. Echanges air-neige de HCHO

Le formaldéhyde est l'aldéhyde qui a fait l'objet du plus grand nombre d'étude, notamment parce qu'il est l'aldéhyde majoritaire dans les atmosphères éloignées de toute source anthropique. Les études menées en région polaire ont rapidement mis en évidence l'émission de HCHO par le manteau neigeux (Domine and Shepson, 2002;Hutterli et al., 1999;Sumner and Shepson, 1999). Une difficulté dans la compréhension de ces émissions vient du fait que HCHO peut être à la fois échangé par des processus physiques entre la neige et l'atmosphère, mais également produit par photochimie dans le manteau neigeux. Nous ferons ici abstraction des processus chimiques pour nous concentrer sur les mécanismes physiques potentiellement à l'origine de ces échanges.

Deux principales hypothèses ont été proposées pour l'incorporation de HCHO dans la neige : (i) l'adsorption à la surface des cristaux de neige et (ii) la dissolution dans le volume des cristaux, ces deux mécanismes pouvant bien entendu coexister. Les premières études conduites par Hutterli et al. (1999) ont mis en évidence une émission de HCHO par la neige fraîchement tombée. Face à la décroissance rapide des concentrations dans la neige, puis très lente pendant plusieurs semaines, les hypothèses proposées pour l'incorporation de HCHO étaient la combinaison d'adsorption à la surface des grains, et de la formation d'une

solution solide (Burkhart et al., 2002;Hutterli et al., 2002). Pour autant, la contribution respective de ces deux processus n'a pas été déterminée. Plus récemment, il a été proposé que les concentrations observées dans la neige à Alert, dans l'arctique canadien, pouvait s'expliquer par la seule formation d'une solution solide de HCHO dans la glace (Perrier et al., 2002). Le manque de données expérimentales, notamment sur la vitesse de diffusion de HCHO dans la glace, et sur l'équilibre thermodynamique des solutions solide HCHO-glace ne permettait pas de confirmer les résultats de cette étude.

I.3.4. Les aérosols organiques : un réservoir pour les autres aldéhydes ?

Une dernière possibilité d'incorporation des aldéhydes dans la neige peut être leur présence au sein des aérosols organiques piégés par la neige. La composition et la nature exacte de ces aérosols demeure cependant mal caractérisée. Les nombreuses espèces organiques concentrées dans la phase aqueuse de l'aérosol subissent de multiples réactions qui conduisent à la formation de macromolécules complexes telles que les HULIS (HUMic LIke Substances). La composition de ces aérosols, bien que mal connue, pourrait contribuer de manière conséquente à l'absorption lumineuse de la neige (Anastasio and Robles, 2007). La capacité de ces composés à absorber le rayonnement UV suggère une photochimie intense qui pourrait être à l'origine, entre autre, de la production d'aldéhydes. L'analyse de ces aérosols montre en effet la présence d'aldéhydes parmi les nombreux autres composés organiques (Kalberer et al., 2004;Kawamura et al., 1996a).

La présence d'aldéhydes dans la phase organique particulaire est une hypothèse assez récente. Les études menées sur l'acétaldéhyde et l'acétone dans la neige à Alert (Houdier et al., 2002) ont montré que les concentrations observées ne pouvaient pas être expliquées par les hypothèses d'adsorption ou de formation de solution solide. Plus récemment, il a été proposé que l'acétaldéhyde soit présent au sein des particules organiques piégées par la neige (Domine et al., 2010).

Le glyoxal et le méthylglyoxal sont l'objet d'un nombre important d'études menées depuis quelques années. Ces aldéhydes ainsi que l'hydroxyacétaldéhyde sont en effet impliqués dans la formation d'aérosols organiques secondaires (Carlton et al., 2007;Fu et al., 2008;Perri et al., 2009;Volkamer et al., 2007). La formation de ces particules atmosphériques est encore mal représentée par les modèles actuels mais leur impact à la fois sur la qualité de l'air et sur le bilan radiatif terrestre justifie l'intérêt qui leur est porté (Jones et al., 1994;Hu et al., 2005b;Pöschl, 2005). Bien que ces composés carbonylés polyfonctionnels n'aient pas

fait l'objet d'études approfondies dans les régions polaires, leur mesure dans la neige pourrait être liée à la présence d'aérosols organiques.

La caractérisation de l'aérosol organique en milieu arctique est bien au-delà des ambitions de ce travail. Nous pensons néanmoins que la mesure d'aldéhydes dont la localisation la plus crédible est la phase particulaire peut donner des pistes quant à la nature des précurseurs de ces particules. En particulier, les océans sont une source potentielle d'isoprène et de terpènes (Shaw et al., 2010). L'activité biologique et photochimique au niveau de l'océan arctique laisse donc présager de la présence d'aérosols contenant des aldéhydes polyfonctionnels dans les neiges polaires.

Chapitre II

Thermodynamique du système H₂O-HCHO

II.1 Résumé étendu

II.1.1.Problématique

Nous avons vu dans la partie précédentes que les aldéhydes jouaient un rôle central et pouvait fortement influencer la COA. Le formaldéhyde est l'aldéhyde le plus présent dans l'atmosphère ce qui justifie que l'on s'y intéresse en premier lieu. Ce composé peut également s'échanger entre la phase gazeuse atmosphérique et les phases condensées que sont l'eau des nuages et les précipitations pluvieuses ou neigeuses. Nous avons vu que de nombreuses réactions photochimiques peuvent faire intervenir HCHO dans la phase gazeuse, mais des réactions sont également possibles dans l'eau contenue dans les nuages (Ervens et al., 2004;Ervens et al., 2003a). La répartition entre phases condensées et phase gazeuse de HCHO est donc un élément crucial car cette répartition modifie les concentrations dans les différentes phases en équilibre.

Ce chapitre poursuit trois objectifs principaux :

- Réaliser une analyse critique des données bibliographiques existantes sur la solubilité en phase aqueuse de HCHO. Une formulation thermodynamique de l'équilibre de solubilité en phase aqueuse sera proposée à partir de la synthèse de tous les résultats fiables.
- Mesurer expérimentalement la solubilité et le coefficient de diffusion du formaldéhyde dans la glace. Ces deux paramètres sont indispensables à la compréhension des échanges air-neige de HCHO mais à ce jour, aucune étude ne propose de données thermodynamiques fiables.
- Construire le diagramme de phase pression partielle-température du système H₂O-HCHO à partir de l'ensemble des résultats obtenus.

La construction du diagramme de phase de ce système est un élément extrêmement important de notre travail. En effet, un tel diagramme de phase présente de manière graphique les domaines d'existence des différentes phases en présence. Il permet

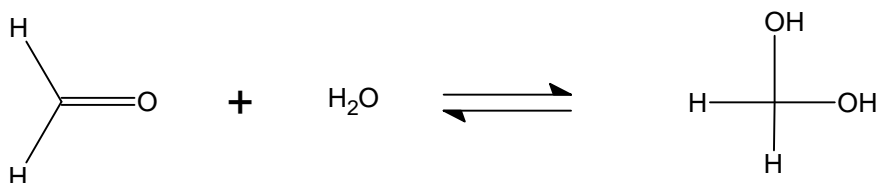
également, pour des conditions atmosphériques (P_{HCHO} et T) données, de connaître la concentration de HCHO à l'équilibre dans la phase condensée.

II.1.2. Les différentes phases du système H₂O-HCHO

Ce chapitre s'intéresse à la thermodynamique du système binaire H₂O-HCHO. Notre travail consiste à établir les relations reliant la composition des différentes phases en équilibre pour ce système. Selon les conditions de température, de pression et de composition, différentes phases peuvent exister.

La phase gazeuse est de manière générale toujours présente à l'équilibre avec les phases condensées. La composition de la phase gazeuse est décrite par les deux variables d'état que sont la pression partielle de chacun de ses constituants : $P_{\text{H}_2\text{O}}$ et P_{HCHO} .

Lorsque la phase liquide existe dans le système, elle est sous forme de solution aqueuse de formaldéhyde. Le formaldéhyde (et les aldéhydes de manière générale) présente un comportement particulier lorsqu'il se trouve en solution aqueuse. Lors de sa dissolution, le formaldéhyde réagit avec l'eau pour former un gem-diol, le méthylène glycol.



La constante d'hydratation K_{hyd} qui représente cet équilibre est de l'ordre de $2 \cdot 10^3$ à température ambiante, signe d'un équilibre très fortement déplacé vers la forme glycolique. Nous pouvons donc considérer qu'en solution, seul le méthylène glycol est présent. Lorsque nous parlerons de concentration en formaldéhyde dans la phase aqueuse, il faudra donc garder à l'esprit que ce formaldéhyde aura réagi avec l'eau et n'existera pas sous la forme HCHO en solution. Pour les considérations thermodynamiques, la composition de la phase aqueuse sera décrite par la fraction molaire de HCHO : $X_{\text{HCHO,liq}}$. Cette grandeur correspond à la quantité totale de HCHO dans la phase aqueuse et inclus le formaldéhyde moléculaire et les diols formés lors de l'hydratation. La concentration de formaldéhyde dans les échantillons naturels sera plus commodément exprimée en ppbw ($1 \text{ ppbw} = 1 \mu\text{g L}^{-1} = 3.33 \cdot 10^{-8} \text{ M}$) et compte tenu des faibles concentrations on pourra considérer que 1 ppbw correspond à une fraction molaire de $6 \cdot 10^{-10}$.

Dans les domaines de température et de pression partielles P_{HCHO} rencontrées dans l'atmosphère, la phase gazeuse peut également être en équilibre avec une phase solide.

Cette phase condensée est principalement composée de glace dans laquelle le formaldéhyde peut s'incorporer et former une solution solide. La solubilité dans les solutions solides est en générale faible, si bien que dans les domaines de forte P_{HCHO} peut se former une autre phase solide bien plus riche en HCHO. L'existence de cette phase a déjà été observée lors de la congélation de solutions concentrées en HCHO (Soboleva et al., 1984). Cette phase solide très concentrée en HCHO est constituée d'hydrates de formaldéhyde polymérisés et sera référencée dans l'article qui suit sous le terme de « solid poly-oxomethylene glycols ».

II.1.3. La structure cristalline I_h de la glace

Avant d'aller plus en avant dans notre étude thermodynamique, il est utile de préciser quelques notions sur la structure cristalline de la glace. Cette partie est inspirée du travail réalisé par Legagneux (2003) qui présente une description détaillée de la structure de la glace.

La glace peut cristalliser sous plusieurs formes cristallines, mais seule la structure cristalline hexagonale I_h est stable dans les conditions de température et de pression rencontrées sur terre. C'est cette unique forme cristalline qui nous intéresse et que nous désignerons simplement par « glace » dans ce qui suit. Lorsque la glace cristallise, les molécules d'eau s'arrangent en phase condensée pour établir un maximum de liaisons hydrogènes. Cet arrangement particulier permet de minimiser l'énergie du système et se traduit par un empilement tétraédrique des molécules d'eau (Figure II.1). Chaque molécule d'eau est entourée par 4 autres molécules, on dit alors que la coordinance vaut 4. Ce qu'on appelle cristal est la répétition périodique de ce motif dans chacune des directions de l'espace. La maille élémentaire du cristal correspond au plus petit motif représentatif du cristal. La maille du réseau cristallin de la glace est représentée sur la figure II.2, où seuls les atomes d'oxygènes sont représentés.

La maille élémentaire contient 4 atomes d'oxygènes, certains étant partagés avec les mailles voisines. Les deux atomes noirs sont au centre de la maille, les 4 atomes gris sont sur des arêtes et sont partagés entre 4 mailles, les 8 atomes blancs sont sur des sommets de la maille et sont partagés entre 8 mailles. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés sur la figure II.2 mais sont présents au nombre de 8 afin de conserver la stœchiométrie. Les paramètres de la maille sont la longueur des côtés, $a=b=4.50 \text{ \AA}$, $c=7.34 \text{ \AA}$ et la valeur de l'angle EFG = 120° .

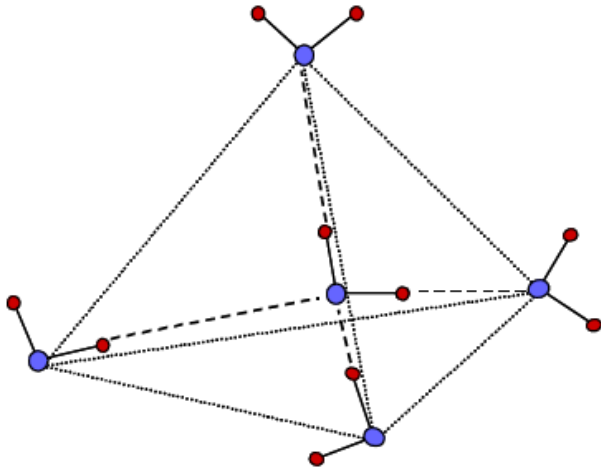


Figure II.1 : Agencement tétraédrique des molécules d'eau dans la glace. Les liaisons hydrogène sont indiqués en tirets.

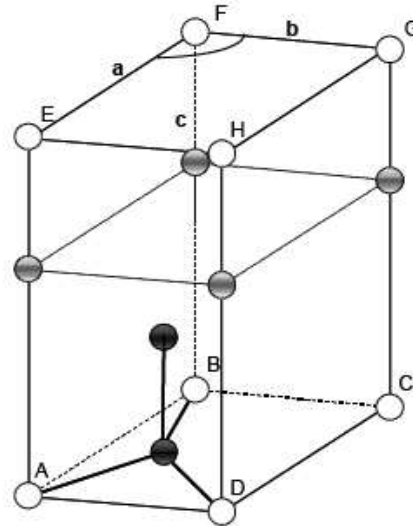


Figure II.2 : Maille élémentaire de la structure I_h de la glace. Seuls les atomes d'oxygènes sont représentés.

Lorsque l'on regarde un cristal de glace selon la direction perpendiculaire à l'axe c nous voyons apparaître la structure hexagonale de la glace (figure II.3). Cet axe c est en effet un axe de symétrie d'ordre 6, qui dans la glace est aussi l'axe optique. Les plans de forte densité atomique sont perpendiculaires à cet axe et sont appelés plans de base. Selon la température, la croissance cristalline de la glace est favorisée dans une direction cristallographique particulière. Cette anisotropie de la glace est responsable de la diversité dans la forme des cristaux de neige formés par condensation de vapeur d'eau dans l'atmosphère. La figure II.4 représentant une microphotographie d'un cristal dendritique met bien en évidence la symétrie hexagonale du cristal de neige.

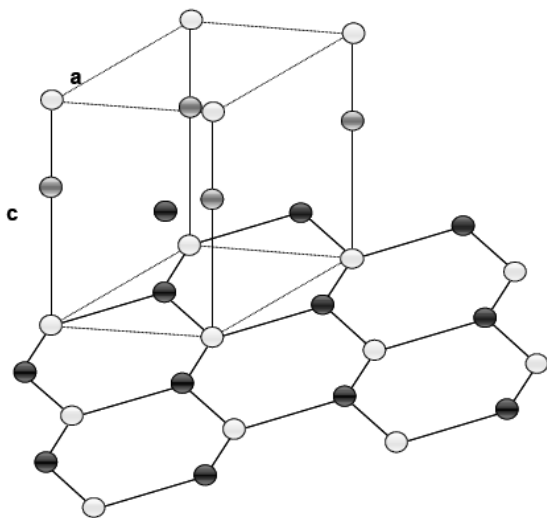


Figure II.3 : Lien entre la maille cristalline élémentaire de la glace et l'empilement hexagonal des atomes d'oxygène.

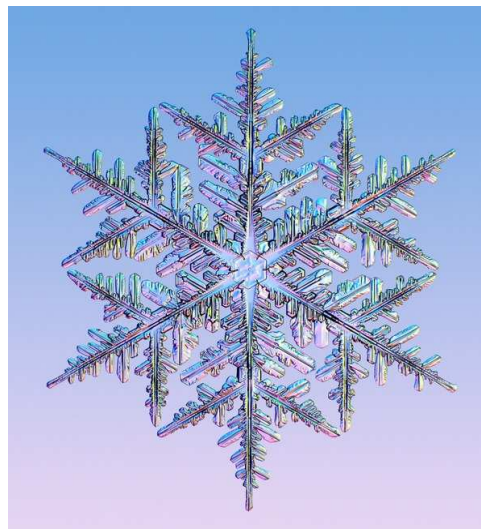


Figure II.4 : Cristal dendritique monocristallin à symétrie hexagonale.
<http://www.its.caltech.edu/~atomic/snowcrystals>

Lors de ce travail, nous avons utilisé des monocristaux cylindriques formés par congélation lente d'eau liquide au dessus d'un germe monocristallin. A 0°C, la croissance de la glace s'est faite préférentiellement selon la direction a, et nous avons ainsi obtenus des monocristaux dont l'axe c était perpendiculaire à l'axe du cylindre. Le lecteur intéressé par les différentes méthodes permettant d'obtenir de tels monocristaux est invité à se référer au travail de thèse de Capolo (2007). L'utilisation de monocristaux était nécessaire pour notre étude de la diffusion et de la solubilité du formaldéhyde dans la glace. En effet, dans de la glace polycristalline, les différents cristaux forment entre eux des joints de grains. Au niveau de ces joints de grains, le réseau cristallin est discontinu. La diffusion moléculaire dans un tel milieu fait donc intervenir à la fois la diffusion dans le réseau cristallin, mais également dans les joints de grains où la diffusion est plus rapide de plusieurs ordres de grandeur (Philibert, 1990).

II.2 Texte intégral

La section suivante est adaptée de Barret et al, 2011. La démonstration des équations liant la solubilité X_{HCHO} à la température T et à la pression partielle P_{HCHO} sont détaillées dans l'annexe A. Les résultats obtenus lors des expériences de diffusion de HCHO dans la glace sont également reportés dans l'annexe B.

Thermodynamics of the formaldehyde-water and formaldehyde-ice systems for atmospheric applications

*Manuel Barret, Stephan Houdier and Florent Domine**

CNRS, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, BP 96, 54 Rue
Molière, 38402 Saint Martin d'Hères Cédex, France

Received: September 17, 2010; Revised Manuscript Received: November 24, 2010

J. Phys. Chem. A, 2011, 115 (3), pp 307–317
DOI: 10.1021/jp108907u
Publication Date (Web): December 21, 2010
Copyright © 2010 American Chemical Society

* To whom correspondence should be addressed. Phone (+33) 476 82 42 69. E-mail: florent@lgge.obs.ujf-grenoble.fr.

ABSTRACT:

Formaldehyde (HCHO) is a species involved in numerous key atmospheric chemistry processes that can significantly impact the oxidative capacity of the atmosphere. Since gaseous HCHO is soluble in water, the water droplets of clouds and the ice crystals of snow exchange HCHO with the gas phase and the partitioning of HCHO between the air, water and ice phases must be known to understand its chemistry. This study proposes thermodynamic formulations for the partitioning of HCHO between the gas phase and the ice and liquid water phases. A reanalysis of existing data on the vapor-liquid equilibrium has shown the inadequacy of the Henry's law formulation and we instead propose the following equation to predict the mole fraction of HCHO in liquid water at equilibrium, $X_{\text{HCHO,liq}}$, as a function of the partial pressure P_{HCHO} (Pa) and temperature T (K): $X_{\text{HCHO,liq}} = 1.700 \times 10^{-15} e^{(8014/T)} (P_{\text{HCHO}})^{1.105}$. Given the paucity of data on the gas-ice equilibrium, the solubility of HCHO and the diffusion coefficient (D_{HCHO}) in ice were measured by exposing large single ice crystals to low P_{HCHO} . Our recommended value for D_{HCHO} over the temperature range 243-266K is $D_{\text{HCHO}} = 6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. The solubility of HCHO in ice follows the relationship $X_{\text{HCHO,ice}} = 9.898 \times 10^{-13} e^{(4072/T)} (P_{\text{HCHO}})^{0.803}$. Extrapolation of these data yields the P_{HCHO} versus $1/T$ phase diagram for the H₂O-HCHO system. The comparison of our results to existing data on the partitioning of HCHO between the snow and the atmosphere in the high arctic highlights the interplay between thermodynamic equilibrium and kinetics processes in natural systems.

Introduction

Formaldehyde (HCHO) is an intermediate in the atmospheric oxidation of methane and it is also emitted directly by anthropogenic and natural sources (Finlayson-Pitts et al., 1986; Possanzini et al., 2002; Riedel, 2005). HCHO is the most abundant carbonyl compound in the atmosphere and is involved in numerous key atmospheric chemistry processes. The major HCHO sink in the atmosphere is its photolysis, which produces HO_x radicals (Carter, 1990; Atkinson, 2000; Jacob, 2000), therefore impacting the oxidative capacity of the atmosphere. Since it is soluble in water, HCHO may be scavenged from the gas phase by rain or fog droplets (Munger et al., 1995; Kawamura et al., 1996b; Largiuni et al., 2002; Ervens et al., 2003b; Matsumoto et al., 2005). This scavenging has a strong impact on clouds chemistry, for instance the oxidation of dissolved HCHO in cloud water droplets by OH radicals is the most important sink for the OH radical in clouds (Ervens et al., 2003a). HCHO is also likely to be efficiently scavenged by ice crystals in the atmosphere or taken up by snow crystals on the ground, because HCHO forms a solid solution with ice (Perrier et al.,

2002;Perrier et al., 2003). HCHO can be emitted by the snowpack both from photochemical sources and by the degassing of snow grains supersaturated in HCHO (Hutterli et al., 1999). The Arctic snowpack has thus been shown to be a major reservoir of HCHO and its emission to the atmosphere may strongly impact the chemistry of the polar atmospheric boundary layer (Sumner et al., 2002;Chen et al., 2007;Grannas et al., 2007). The partitioning of HCHO between the gas phase and water or ice is thus a crucial parameter to understand atmospheric chemistry and in particular to develop multiphase chemistry models.

Several studies have been performed to determine the vapor-liquid equilibrium of HCHO (Blair and Ledbury, 1925;Dong and Dasgupta, 1986;Betterton and Hoffmann, 1988;Albert et al., 1996;Albert et al., 1999;Seyfioglu and Odabasi, 2007;Oancea et al., 2009). Results are often reported in terms of the Henry's law coefficient H defined as $H = [\text{HCHO}]/P_{\text{HCHO}}$, where $[\text{HCHO}]$ is the concentration in mol L⁻¹ (M) of HCHO in the water solution and P_{HCHO} the partial pressure in the gas phase. The different relevant studies show large discrepancies in the H values obtained, which seem to depend on the HCHO concentration in the liquid phase. For instance, H_{HCHO} values are in the range 1840-6440 M atm⁻¹ at 295K (Oancea et al., 2009), and between 3000 and 5200 M atm⁻¹ at 293K (Dong and Dasgupta, 1986).

Only little data are available on the partitioning of formaldehyde between air and ice. Burkhart et al. (2002) calculated partitioning coefficients by exposing laboratory-made "snow" obtained by freezing water in liquid nitrogen to a formaldehyde flux for experiments of a maximum duration of 44 hours. They calculated the ice-air partition coefficient (K_D) which is defined as the ratio of the HCHO concentration in snow $[\text{HCHO}]_{\text{snow}}$ over the HCHO partial pressure P_{HCHO} : $K_D = [\text{HCHO}]_{\text{snow}}/P_{\text{HCHO}}$. However this partition coefficient K_D may not be the actual equilibrium parameter since the concentration observed in ice results from several processes including adsorption at the surface of snow, diffusion and solubility in the bulk of ice and in small angle boundaries. Because diffusion in ice is orders of magnitude lower than in liquid solutions, equilibrium in the bulk of ice may not have been reached in such short experiments. Perrier et al. (2003) obtained diffusion profiles of HCHO in ice single crystals from which they calculated its solubility and diffusion coefficient in ice. Only two experiments were performed which was not sufficient to determine the thermodynamic parameters governing the temperature and partial pressure dependence of the solubility. However, the value of the diffusion coefficient that they obtained at -15°C, $D_{\text{HCHO}}(-15^\circ\text{C}) = 8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, indicates that the snow used by Burkhart et al.(2002) probably was not at thermodynamic equilibrium. Their partition coefficients may thus have been underestimated.

The aim of this study is to propose thermodynamic formulations that will allow the quantification of the solubility of HCHO in both water and ice for conditions relevant to the atmosphere. For the HCHO-water system, a literature review was performed to propose an

original formulation that we believe is more appropriate than the Henry's Law formulation to describe equilibria in this system. For the HCHO-ice system, the lack of existing data renders extra measurements mandatory. In a manner similar to Perrier et al.(2003), we exposed large ice single crystals to known P_{HCHO} values. After several weeks of exposure, serial sectioning of the doped crystals yielded the diffusion coefficient and the solubility of HCHO in ice as a function of T and P_{HCHO}.

Our study of the solid solutions of HCHO in ice was used to propose a formulation of the ice-HCHO equilibrium and to construct the solidus of the phase diagram of the H₂O-HCHO system. This complements the temperature-composition phase diagram previously proposed by Soboleva et al.(1984). The combination of existing vapor pressure equilibria for the HCHO-water system and of our new vapor pressure data on the HCHO-ice system also allowed to build the pressure-inverse temperature phase diagram and to calculate the ice-water partition coefficient of HCHO.

Thermodynamics of liquid solutions

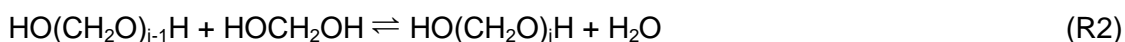
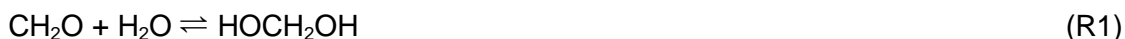
In what follows we will express HCHO concentrations in molar fraction X_{HCHO} which is the appropriate quantity for thermodynamic considerations. The HCHO concentration [HCHO] in mol L⁻¹ can be calculated from X_{HCHO} according to the following relationship:

$$[HCHO] = \frac{\rho X_{HCHO}}{X_{HCHO} M_{HCHO} + (1 - X_{HCHO}) M_{H_2O}} \quad (1)$$

where ρ is the density of the solution expressed in g L⁻¹, M_{HCHO} and M_{H₂O} are the molar masses of HCHO and H₂O in g mol⁻¹. For the dilute liquid solutions of atmospheric interest, ρ is close to the density of pure water and a value of 1000 g L⁻¹ may be used.

Previous studies

Formaldehyde and water react to yield methylene glycol and subsequently polyoxomethylene glycols following reactions R1 and R2.



The equilibrium constant for hydration of formaldehyde (R1) being close to 2 10³ at atmospheric temperatures(Winkelman et al., 2002), free HCHO can be neglected and methylene glycols largely predominate. When describing the vapor-liquid equilibrium, the Henry's law coefficient that is experimentally measured is the effective Henry's law coefficient, H*, which is the ratio between the overall concentration of formaldehyde in all its forms (i.e. polyoxomethylene glycols and free HCHO) and the HCHO partial pressure. Given

reactions R1 and R2, it is not surprising that significant deviation from a constant Henry's law coefficient is observed at high formaldehyde concentrations.

The data of Betterton and Hoffmann (1988) are commonly used as reference values with $H^*(298K) = 2.97 \cdot 10^3 \text{ M atm}^{-1}$ obtained for $X_{\text{HCHO}} = 2.0 \cdot 10^{-5}$. We can extrapolate this value to 293K by using the partial molar enthalpy of vaporization $\Delta h_{\text{vap}} = 60.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ calculated subsequently in this study, and we obtain $H^*_{\text{Betterton}}(293K) = 5.2 \cdot 10^3 \text{ M atm}^{-1}$. At higher concentrations, we can calculate H^* from the data of Blair and Ledbury (1925), who performed experiments for molar fractions between $5.6 \cdot 10^{-2}$ and 0.3. Values of $H^*_{\text{Blair}}(293K)$ are in the range $7\text{-}10 \cdot 10^3 \text{ M atm}^{-1}$ with the highest values obtained for the highest concentrations. In an early study by Dong and Dasgupta (1986), a concentration dependence of H^* values was observed for X_{HCHO} as low as $X_{\text{HCHO}} = 2 \cdot 10^{-7}$ (Figure 1). This concentration dependence was not expected at low concentrations where aqueous solutions are more likely to behave as ideal solutions. This trend in the increase of H^* with increasing aqueous concentration is also confirmed by the recent study of Oancea et al. (2009). At 295K they obtained H^* values ranging from $3 \cdot 10^3$ to $6 \cdot 10^3 \text{ M atm}^{-1}$ for HCHO aqueous molar fractions ranging from 10^{-5} to 10^{-3} .

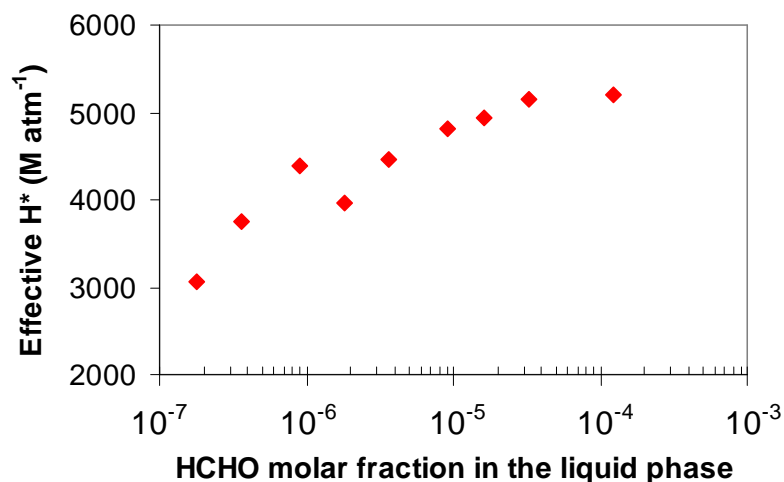


Figure 1. Effective Henry's law coefficient calculated from the data of Dong and Dasgupta (1986) obtained at 293 K. Solubility increases with the HCHO liquid molar fraction.

Dong and Dasgupta proposed to use a power law to describe their results (eq. 2).

$$\log[P_{\text{HCHO}}(\text{atm})] = 0.9261 \log(X_{\text{HCHO}}) - 2.2942 \quad (2)$$

The authors mentioned that eq. (2) has a "striking ability to fit Blair and Ledbury's data" who performed experiments at aqueous concentrations several orders of magnitude higher than the concentration range from which eq. (2) was derived.

They emphasized that such a relationship was only empirical. However it is possible to derive a similar relationship based on the laws of Gibbs-Duhem and Raoult, by introducing a

vapor depression factor n_L which expresses the decrease in volatility of the solvent with the addition of the dissolved species.

Proposed relationship for the Liquid-Vapor Equilibrium

Thermodynamics of Liquid-Vapor Equilibrium

The vapor pressure of water in such a mixture can be calculated using Raoult's law with reduction of the vapor pressure of the solvent (Leicester and Klickstein, 1969). It assumes that the decrease in the solvent vapor pressure is characterized by the vapor depression factor n_L according to:

$$P_{H_2O}(X_{HCHO}, T) = (1 - n_L X_{HCHO}) P_{H_2O}^*(T) \quad (3)$$

where $P_{H_2O}^*$ (in Pa) is the saturating vapor pressure of water, and X_{HCHO} is the molar fraction of HCHO in the liquid phase including free HCHO and hydrated glycols.

When combining the laws of Raoult and Gibbs-Duhem, we can derive eq. (4) which was successfully used to describe the solubility of acidic gases in water or ice solutions (Hanson and Mauersberger, 1988; Thibert and Domine, 1997, 1998):

$$P_{HCHO}(X_{HCHO}, T) = (X_{HCHO})^{n_L} A(T) \quad (4)$$

where $A(T)$ is a coefficient whose temperature dependence is related to the partial molar enthalpy of vaporization of HCHO, Δh_{vap} , so that eq. (4) can be written (using Clapeyron's law and the hypothesis that n_L and Δh_{vap} are not temperature-dependent):

$$P_{HCHO}(X_{HCHO}, T) = (X_{HCHO})^{n_L} A_0 \exp\left(-\frac{\Delta h_{vap}}{R T}\right) \quad (5)$$

where A_0 (in Pa) is a constant. Eq. (5) is equivalent to Henry's law only if $n_L=1$.

Experimental studies have shown that the total vapor pressure $P_{tot} = P_{H_2O} + P_{HCHO}$ of the system decreased with increasing HCHO concentrations. This pressure decrease has been observed by Brandani et al. (1980) for temperatures between 313 and 363K and X_{HCHO} between $2.95 \cdot 10^{-3}$ and 0.3. The same trend can be observed at 295 K in the data of Oancea et al.. Our proposed formulation should be able to explain such variations since we can derive from eq. (3) and eq. (5) the X_{HCHO} dependence on the total vapor pressure P_{tot} (eq. 6). As a result we see that for a given temperature, P_{tot} is a linear function of X_{HCHO} whose slope depends on n_L and on the difference between the vapor pressure terms related to HCHO and H₂O:

$$\frac{\partial P_{tot}}{\partial X_{HCHO}}(X_{HCHO}, T) = n_L \left[A_0 \exp\left(-\frac{\Delta h_{vap}}{R T}\right) - P_{H_2O}^*(T) \right] \quad (6)$$

In order to determine the values of n_L , A_0 and Δh_{vap} , we made a synthesis of available experimental studies by using eq. (5) rather than Henry's law which appears inadequate to describe the equilibrium between the gas phase and HCHO aqueous solutions.

Reinvestigated data and optimization

We used data from different studies (Albert et al., 1999; Betterton and Hoffmann, 1988; Blair and Ledbury, 1925; Dong and Dasgupta, 1986; Oancea et al., 2009) providing 116 experimental points for the (P_{HCHO} , X_{HCHO}) equilibrium over a large range of experimental conditions, covering the temperature range 278 to 423K, the X_{HCHO} range $1.8 \cdot 10^{-7}$ to 0.6, and the P_{HCHO} range $3.3 \cdot 10^{-4}$ to $4 \cdot 10^5$ Pa.

We first considered studies which reported HCHO equilibrium data at different temperatures (Albert et al., 1999; Betterton and Hoffmann, 1988; Dong and Dasgupta, 1986) to derive the partial molar enthalpy of vaporization Δh_{vap} . Values of 59.8, 61.2 and 59.3 kJ mol⁻¹ were obtained from the data of Betterton and Hoffmann, Albert et al. and Oancea et al., respectively, yielding a standard deviation of only 1.4 kJ mol⁻¹ within these data sets. The mean value of $\Delta h_{vap} = 60.3 \pm 1.4$ kJ.mol⁻¹ will be used in what follows.

For each { P_{HCHO} , T} available set of values (Albert et al., 1999; Betterton and Hoffmann, 1988; Blair and Ledbury, 1925; Dong and Dasgupta, 1986; Oancea et al., 2009), we used a least absolute deviation method to find the optimal set of parameters A_0 and n_L which minimizes the sum of absolute errors (SAE) between the logarithmic values of X_{HCHO} calculated with eq. (5) and the experimental data. The best agreement (Figure 2) was obtained for $n_L = 0.905 \pm 0.025$ and $A_0 = 2.325 \pm 0.238 \cdot 10^{13}$ Pa. The errors associated to A_0 and n_L were determined by sensitivity tests, where the values of n_L and A_0 were changed until the fit became visually unacceptable, which happened for a 10% increase of the SAE.

Using these parameters, the following relationship (eq. 7) was used to describe the liquid-vapor equilibrium of HCHO solutions in water:

$$P_{HCHO}(X_{HCHO}, T) = (X_{HCHO})^{0.905} \cdot 2.325 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{60.3 \cdot 10^3}{RT}\right) \quad (7)$$

where P_{HCHO} is the partial pressure of HCHO expressed in Pa, X_{HCHO} is the molar fraction of HCHO in the liquid solution, R is the gas constant and T the temperature in Kelvin.

Validation

Figure 2 shows that calculated and measured values of $X_{\text{HCHO}}(P,T)$ are in good agreement over an X_{HCHO} range covering more than 6 orders of magnitude, with T ranging from 278 to 423 K. The largest discrepancies were encountered with the data of Oancea et al., with a difference between calculated and measured values varying monotonically from +130% at low concentrations to -70% at high concentrations. For the others studies, the deviations from eq. (7) were below 50% with no systematic trend.

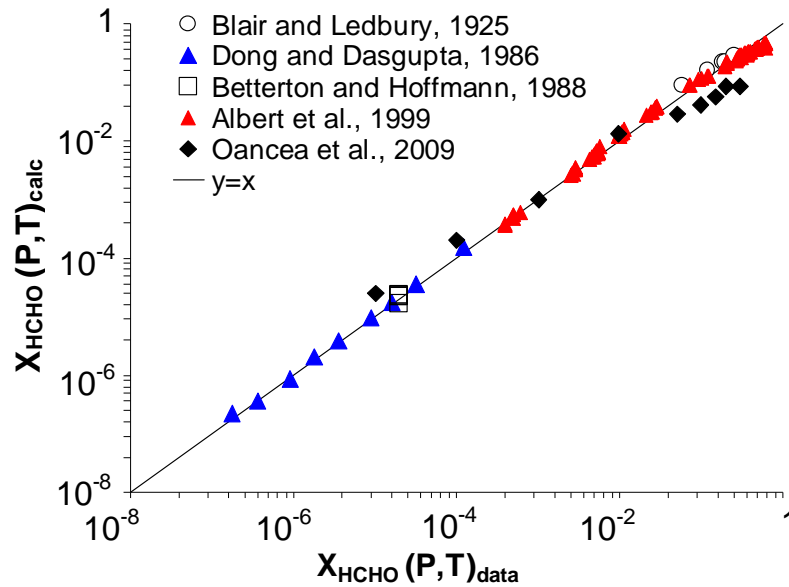


Figure 2. Comparison of experimental data $X_{\text{HCHO}}(P,T)_{\text{data}}$ with calculated values $X_{\text{HCHO}}(P,T)_{\text{calc}}$ using eq. (7).

The introduction of the vapor depression factor n_L therefore appears to be an excellent way to calculate the HCHO partial pressure at thermodynamic equilibrium. Moreover this formulation also allows the calculation of the H₂O partial pressure, using eq. (3). We can therefore calculate the total vapor pressure $P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{HCHO}}$ in the gas phase at thermodynamic equilibrium, using eq. (3) and eq. (7). This total pressure was measured by Oancea et al. (2009) and Brandani et al. (1980) by allowing a liquid solution of HCHO to equilibrate in a vacuum chamber. We compared their experimental data with the total vapor pressure calculated using our thermodynamic parameters. As shown in Figure 3, the total pressure decrease with increasing X_{HCHO} is well reproduced by our calculations for temperatures under 333 K. For higher temperatures, slight deviations appear especially for molar fractions over 0.2 where the temperature dependence of the activity and fugacity coefficients (Brandani et al., 1980) should be taken into account. As we focus here on atmospheric applications of the vapor-liquid equilibrium where HCHO concentrations do not

reach such high values, we did not perform further calculation and we recommend to use eq. (3) and eq. (7) as a convenient and accurate formulation of vapor-liquid equilibrium for HCHO liquid solutions in the temperature and concentration ranges of atmospheric relevance.

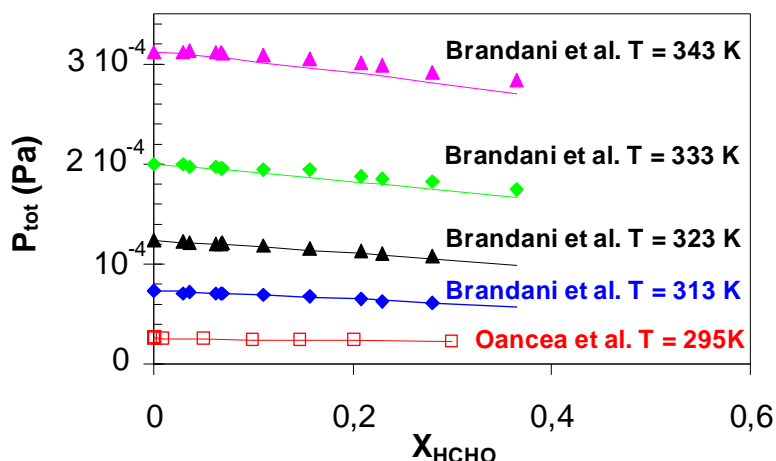


Figure 3. Equilibrium total vapor pressure ($P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{HCHO}}$) as a function of the HCHO molar fraction in the aqueous solution. Solid lines are calculations using eq. (3) and eq. (7).

Thermodynamics of the solid solution

In order to determine the thermodynamic coefficients of the solid-vapor equilibrium of HCHO and H₂O, the solubility of HCHO in ice was measured at different temperatures and partial pressures of HCHO. Experiments consisted in exposing large ice single crystals to known P_{HCHO} so that HCHO diffuses in ice. After several weeks of diffusion, ice crystals were analyzed to obtain the diffusion profile of HCHO, yielding both the solubility and the diffusion coefficient D_{HCHO} of HCHO in ice.

The experimental methods were adapted from those of Thibert and Domine (Domine et al., 1995; Thibert and Domine, 1997, 1998) who measured the diffusion coefficient and the solubility of HCl and HNO₃ in ice. The methods used for HCHO were described in the preliminary work of Perrier et al. (2003) but some improvements were necessary to allow the determination of these parameters at partial pressures closer to atmospheric conditions. A summary of the methods employed is reported here as well as the improvements that were developed for this study.

Experimental methods to study the H₂O-HCHO solid solution

Ice Crystal Growth

Ice single crystals were grown from ultrapure water delivered by a Millipore (Bedford, MA) Elix 35 system and subsequently purified by an Elga (High Wycombe Bucks, UK) Maxima HPLC system. The water was sampled when the total organic carbon level was below 5 µg L⁻¹. Ice growth was achieved in a 0°C cold room by slowly freezing water over a seed crystal in a specific cylindrical crystallizer under a gradient of temperature to obtain cylindrical ice crystals of 8 cm in diameter and 10 cm long. A Peltier element that cooled the base of the crystallizer was used to control the growth rate which was always kept under 1 cm per day. Such a low speed allows ice to grow with a low density of defects. This method leads to ice crystals having c-axes normal to the axis of the cylinder. The total density of dislocations in ice crystals grown with our method was in the range 10⁶ to 10⁸ m m⁻³ (Capolo, 2007). One of the single ice crystal used during this study was analyzed by XRay diffraction at the ESRF facility (Grenoble, France) which confirmed that the density of dislocations was lower than 10⁸ m m⁻³. This growth technique was preferred to the modified Bridgman method (Thibert and Domine, 1997) which generates ice crystals with a higher density of dislocations. Each crystal used in doping experiments was controlled between crossed polaroids to confirm the orientation of the c-axis and the absence of visible small-angle boundary. A sample of each ice crystal was systematically analyzed for HCHO initial contamination before each doping experiment. Such a contamination never exceeded $X_{\text{HCHO}} = 3 \cdot 10^{-9}$.

Sample machining

Crystals were cut in a cold room to a length of 4-5 cm, frozen onto a metal support, and lathed to a perfect cylindrical shape with a flat surface. One issue when machining ice is the formation of microcracks and appearance of small craters if the cutting procedure leads to high cutting forces. In order to minimize the formation of microcracks during lathing, ice crystals were machined with a low rotation speed (150 revolutions min⁻¹) with a modified cutting tool. The cutting tool was shaped in order to get a very small negative cutting edge angle (less than 5°) and a high back rake angle (60°). This provides a very sharp cutting edge and minimal cutting forces (Spitler et al., 2003). The tool's depth of penetration never exceeded 100 µm and a finishing pass of 25 µm was performed to provide mirror machined surfaces.

Doping

The crystals were placed in a stainless steel diffusion chamber and exposed to the desired P_{HCHO} , which was obtained by flowing gas mixtures of HCHO diluted in nitrogen (Figure 4). The water saturation of the nitrogen at the temperature of the experiment was obtained by diluting a nitrogen flow saturated in water at ambient temperature (Flow 3) with dry nitrogen (Flow 2). Flow 2 / Flow 3 was adjusted to obtain a water saturation of 110% at the temperature of the experiment, the excess water being trapped in the condenser. HCHO mixtures were prepared by heating paraformaldehyde to 140°C to generate pure gaseous HCHO which was diluted with nitrogen in 10 L glass bulbs. Based on the accuracy of the flow meters and manometer, we estimated that the uncertainty on P_{HCHO} when supplied to the ice crystal was 8 %. The P_{HCHO} value and the chemical purity of the gas mixture were controlled at the outlet of the diffusion chamber by flowing the gas through a bubbler filled with water. Quantitative collection of HCHO in the bubbler was checked by placing a second bubbler in series. HCHO in water was analyzed by DNSAOA derivatization (Houdier et al., 2000) and the derivative of the HCHO concentration with respect to time yielded the flux of HCHO and thus P_{HCHO} knowing the total gaseous flow. P_{HCHO} was as expected from the gas mixture, within the 8 % uncertainty, once the lines were conditioned, which took 6 hours. To ensure steady conditions from the beginning of the experiment, the gas lines were conditioned 12 hours before each experiment with the desired HCHO and H_2O partial pressures.

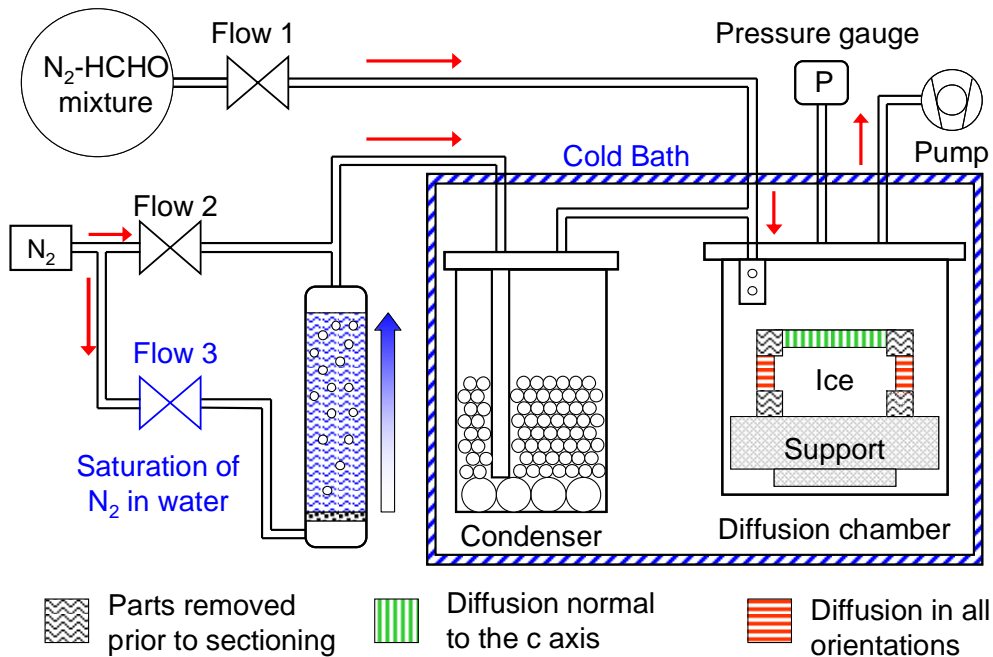


Figure 4. Experimental set up used to study the diffusion of HCHO in ice. The lathing procedure after diffusion is also indicated. Flow 2 / Flow 3 is adjusted to obtain a water saturation of 110% at the temperature of the experiment. The excess water is trapped in the condenser.

Cutting procedure

After a diffusion time of several weeks, serial sectioning of the doped crystals was performed on the lathe in the cold room, as detailed in Thibert and Domine (1997). A first profile (normal to the c axis) was obtained by removing ice layers parallel to the flat surface of the cylinder. A second profile (a mixture of all crystallographic orientations) was obtained by removing concentric layers on the side of the cylinder. To maximize the accuracy on D_{HCHO} , the first layers sampled were 15 μm thick which yielded at least 4 points with a high X_{HCHO} . Such a thin sectioning was only possible by using the modified cutting tool. The shavings of each layer were recovered through a funnel designed to guide them into 20 mL borosilicated glass vials (Kimble Glass Inc., Vineland, NJ) mounted with PTFE/silicone-lined caps. The shavings of each layer were weighed and were generally in the range 40-150 mg. Vials were preliminarily washed with ultrapure water and residual water was evaporated under a warm flux of ultrapure nitrogen generated with a liquid nitrogen evaporator.

Analysis

Shavings melted in 20 mL vials were first diluted with 150 μL of ultrapure water. The resulting mixture was then transferred in 400 μL glass vials. This procedure allows a complete recovery of the shavings with minimal contamination and dilution. Samples were analyzed using DNSAOA derivatization with fluorescence detection (Houdier et al., 2000). Typically 200 μL of a diluted solution of DNSAOA were added to perform the derivatization reaction. 5 μL of sample were then injected in the HPLC system. More details on the analytical procedure can be found in Houdier et al. (2000).

Diffusion profiles

Diffusion profiles corrected from the blanks were fitted to eq. (8) (Figure 5) which is the solution to Fick's laws of diffusion in a semi-infinite solid with a constant supply of the diffusing species (Philibert, 1990) :

$$X_{\text{HCHO}}(x,t) = X_{\text{HCHO}}^0(T, P_{\text{HCHO}}) \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{HCHO}} t}} \right) \right] \quad (8)$$

In eq. (8), $X_{\text{HCHO}}(x, t)$ is the mole fraction of HCHO at a distance x from the diffusion interface after a diffusion time t . X_{HCHO}^0 is the mole fraction at the interface and therefore corresponds to the equilibrium solubility of HCHO in ice which depends on T and P_{HCHO} . D_{HCHO} is the diffusion coefficient of HCHO in ice which may depend on temperature, and erf is the error function.

Some diffusion profiles showed a deviation from eq. (8) for $x > 100 \mu\text{m}$. This deviation at long distances has already been observed for the diffusion of HCl and HNO_3 in ice by Thibert et Domine (1997, 1998) and is typical of diffusion in defects that act as diffusion short circuits (Philibert, 1990). Thus eq. (8) was only applied to the first part of the diffusion profiles where the influence of diffusion through the defects is negligible.

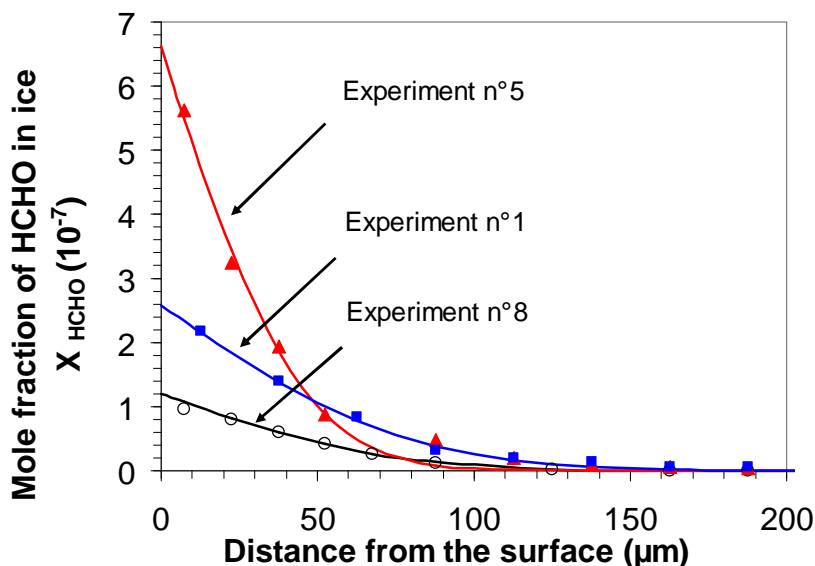


Figure 5. Typical experimental diffusion profiles of gaseous HCHO in ice single crystals. Concentrations are corrected from the blanks. Experimental conditions are detailed in Table 1. Lines are the fit of data to eq. (8).

Experimental difficulties

Obtaining a diffusion profile involves several experimental steps with their own intrinsic difficulties. Some of these difficulties deserve discussion if one is interested in reproducing this kind of experiments.

The major difficulty was to prevent any change in the ice crystal shape during the doping procedure. When exposing ice crystal to a gaseous flux for weeks, the ice crystal is prone to sublimation if the gaseous flux does not fulfill the exact saturating water pressure of ice at the experiment temperature. The ratio flow2 / flow3 was adjusted so that the nitrogen water content was slightly above the saturation vapor pressure of ice and the excess water was condensed in a stainless steel condenser packed with stainless steel balls (Figure 4). Although this method is very accurate to control P_{H_2O} , we sometimes observed sublimation on some parts of the side of the cylinder. From a perfect cylinder shape, the ice crystal was evolving towards an oval shape with the c-axis of the ice lattice as one of the axis of the oval which indicates that sublimation occurred preferentially in one of the basal or prism face of ice. The causes of this modification are beyond the scope of this work, but it may be related to the anisotropy in growth and sublimation rates between prism and basal faces of ice

crystals (Lamb and Hobbs, 1971; Beckmann and Lacmann, 1982) and in a possible difference in the saturating vapor pressure of water between basal and prism faces.

This change during the doping procedure was observed at -7 and -15°C with a maximum difference between the two axes of the projected ellipse of about 100 µm for experiment 7. When lathing such oval cylinders, the depth $x=0$ corresponds to the radius of the major axis. The recovered layers are therefore a mixture of several depths from the diffusion interface and the fit to the equation of diffusion leads to an overestimation of D_{HCHO} , although the value for solubility at the interface is not affected.

For each experiment, we attributed a quality index for the doping, cutting and analysis of samples. The quality indices reported in Table 1 is the sum of 3 independent indexes ranging from 0 to 5, the highest values corresponding to the best confidence on the data. We evaluated the doping index by monitoring the stability of the gas flows and by inspecting the amount of hoar in the condenser. The cutting procedure was crucial and its associated quality index was carefully determined for each experiment. The main difficulty lies with the recovery of the first layer, which required to slowly approach the cutting tool to the ice crystal until contact. When the first shaving started to form, the digital readout was set to 0 µm and all subsequent cutting depths were based on this absolute reference. The comparison between the recovered and expected mass of shavings for each layer was used to detect any bias in the cutting of the first layer. A lower mass for the first layer indicated an incomplete recovery of shavings, which lowered the cutting procedure index. The quality of the chemical analysis was estimated by blanks analysis and calibrations consistency. Because melted samples were prone to contamination, water blanks were prepared along with the samples. Typically, 6 blanks were analyzed and we used both the mean value and the standard deviation to attribute the chemical analysis index. Dispersion in blanks values or blanks above 0.5 ppbw lowered this quality index.

We performed 13 experiments among which 3 were discarded because their quality index was less than 8.

Results on the H₂O-HCHO solid solution

A total of 10 successful diffusion experiments were performed under various conditions of temperature (from -7 to -30°C) and P_{HCHO} (from $3.48 \cdot 10^{-4}$ to 0.1 Pa). Details of each experiment are listed in Table 1. When diffusion was measured in both surfaces of the cylinder (flat face and side), we obtained two independent measurements of the solubility. Both measurements differ from each other by 5% on average which supports the reliability of our solubility results.

TABLE 1. Experimental results for the diffusion of gaseous HCHO in ice between -7 and -30°C.

exp. #	orientation	T (°C)	P _{HCHO} (10 ⁻³ Pa)	t _{diff} (10 ⁶ s)	X _{HCHO} (10 ⁻⁸ mole frac.)	D _{HCHO} (10 ⁻¹² cm ² s ⁻¹)	Quality (over 15)
1 ^a	face	-15	17	0.77	26.1	23.4	10
2 ^a	face	-15	17	0.92	32.0	23.0	8
3	face	-15	50	0.92	61.6	13.9	9
4	face	-15	5.3	1.18	13.2	4.70	9
5	face	-7	101	0.93	77.3	6.67	11
5 ^a	side	-7	101	0.93	75.6	23.7	11
6 ^a	face	-7	2.1	0.93	3.36	41.0	12
6 ^a	side	-7	2.1	0.93	3.24	41.8	12
7 ^a	face	-7	20	1.81	14.6	17.8	10
7 ^a	side	-7	20	1.81	15.0	53.0	10
8	face	-30	2.0	2.00	12.0	5.66	14
8	side	-30	2.0	2.00	13.5	7.62	14
9	face	-30	20	1.14	77.8	3.86	12
10	face	-30	0.35	0.83	3.06	6.70	15
10	side	-30	0.35	0.83	3.00	7.70	15

^a Experiments where sublimation during the doping procedure lead to a large positive artifact in the determination of D_{HCHO}.

Kinetics of Diffusion

The diffusion coefficients we measured are very low and around 10⁻¹² cm² s⁻¹ which is of the same order as the diffusion coefficients of HCl in ice (Thibert and Domine, 1997). The scatter in the values reported in Table 1 is quite broad with values between 3.9 and 53 10⁻¹² cm² s⁻¹. These D_{HCHO} values must be considered as upper limits since the presence of diffusion short circuits affects the calculated values (Thibert and Domine, 1998). As detailed in the experimental methods, another factor that caused the overestimation of D_{HCHO} is the change in ice crystal shape because of sublimation processes during the doping procedure (see Table 1). The resulting large scatter (Figure 6) makes it impossible to detect a temperature dependence of D_{HCHO}. However we estimate that the true values of D_{HCHO} in the -7 to -30°C range are in range 3 to 8 10⁻¹² cm² s⁻¹. This D_{HCHO} range do not include the value obtained during experiment 3 because the diffusion profile showed a very large deviation from eq. (8), indicating that the amount of defects in the single ice crystal was much higher than in the other experiments.

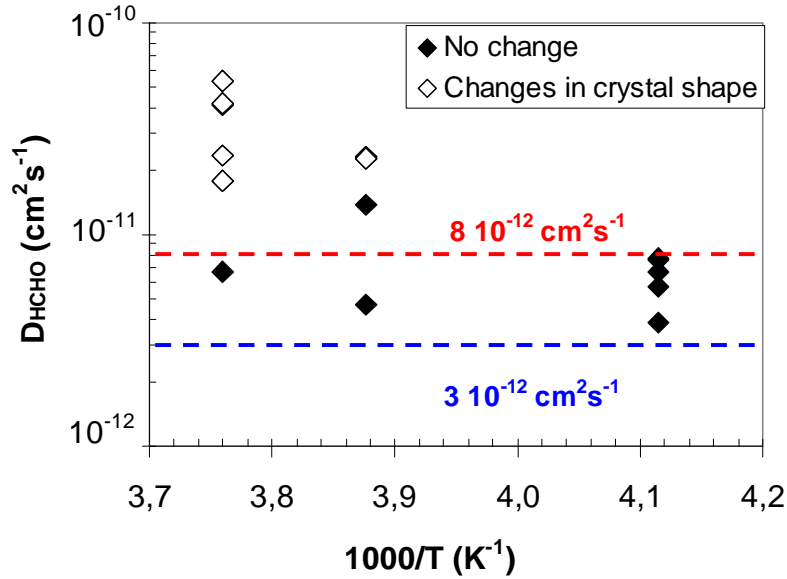


Figure 6. Arrhenius plot of the diffusion coefficient of HCHO in ice, D_{HCHO} . Open diamonds indicate experiments where a large positive artifact in D_{HCHO} was caused by partial sublimation of the ice crystal.

Thermodynamics

As done for the liquid solution, the solubility of HCHO in ice can be described by the following relationship (eq. 9):

$$P_{\text{HCHO}}(X_{\text{HCHO}}, T) = (X_{\text{HCHO}})^{n_s} A'_0 \exp\left(-\frac{\Delta h_{\text{sub}}}{RT}\right) \quad (9)$$

Where Δh_{sub} is the partial molar enthalpy of sublimation of HCHO, A'_0 a constant (in Pa) for the ice-HCHO system and n_s is the ice vapor depression factor. Our data have been analyzed using two methods to determine the values of the thermodynamic parameters in eq. (9).

1. Determination of n_s , A'_0 and Δh_{sub} from two separate linear regressions.

To test whether our data follow eq. (9), two separate linear regressions were performed. Given the range of HCHO concentrations we measured in ice, HCHO can be considered at infinite dilution and n_s can be considered independent of composition. This hypothesis was confirmed by our data where $\log X_{\text{HCHO}}$ was found to be a linear function of $\log P_{\text{HCHO}}$ whose slope is $1/n_s$ (Figure 7).

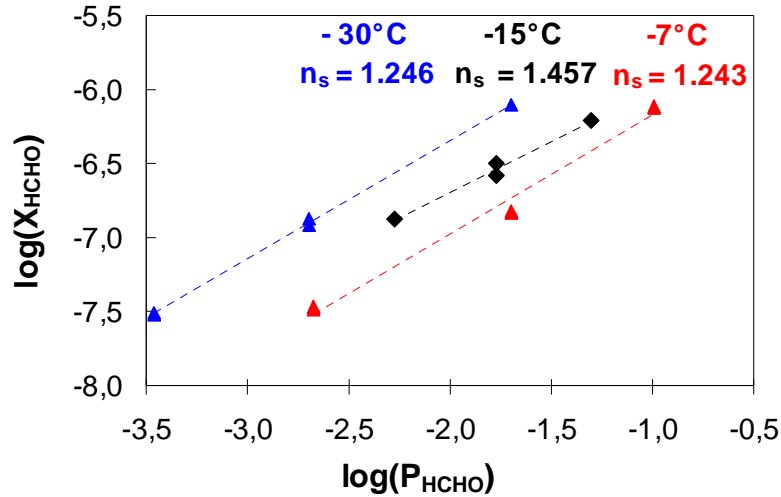


Figure 7. Equilibrium solubility of HCHO in ice as a function of the partial pressure of HCHO P_{HCHO} . For each temperature, the data have been fitted to eq. (9).

The calculated values for n_s are similar for -7°C and -30°C with respectively $n_s = 1.246 \pm 0.025$ and $n_s = 1.243 \pm 0.074$. This parameter n_s also has to be considered independent of temperature despite experiments performed at -15°C yielding a significantly higher value of $n_s = 1.457 \pm 0.135$. These experiments at -15°C were the first that we performed and appear less reliable than those at -7 and -30°C because of higher uncertainties during the lathing procedure which require substantial machining skills. Since the P_{HCHO} range is larger for -7 and -30°C and because we have a higher confidence in these latter experiments, we can reasonably consider that the higher value for n_s at -15°C is due to the addition of analytical errors and lathing uncertainties. For the following we will consider the mean value of n_s at -7°C and -30°C which is $n_s = 1.245 \pm 0.05$.

The partial molar enthalpy of sublimation of HCHO is also assumed to be independent of temperature and has been calculated using $n_s = 1.245$. From eq. (9) it appears that $\ln(P_{\text{HCHO}} / X_{\text{HCHO}}^{n_s})$ is a linear function of inverse temperature whose slope is $-\Delta h_{\text{sub}}/R$ and the Y-intercept is $\ln(A'_0)$. The Arrhenius plot of $P_{\text{HCHO}} / X_{\text{HCHO}}^{n_s}$ (Figure 7) yields $\Delta h_{\text{sub}} = 42.15 \pm 2.38$ kJ/mol and $\ln(A'_0, \text{Pa}) = 34.41 \pm 1.12$.

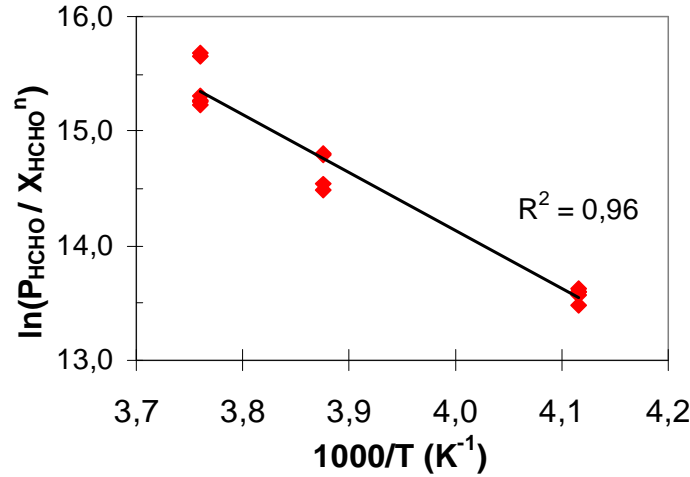


Figure 8. Arrhenius plot of $P_{\text{HCHO}} / X_{\text{HCHO}}^{n_s}$. The slope of the fit is equal to $\Delta h_{\text{sub}}/R$ and the y-intercept is equal to $\ln(A'_0, \text{Pa})$ yielding $\Delta h_{\text{sub}} = 42.15 \text{ kJ/mol}$ and $A'_0 = 8.82 \cdot 10^{14} \text{ Pa}$.

2. Three-variables least-squares method.

As already proposed for the study of HCl and HNO₃ solid solutions (Thibert and Domine, 1997, 1998), a three-variables least-squares method has been used to determine simultaneously the three parameters A'_0 , Δh_{sub} and n_s . We have not calculated the errors on the parameters determined with this method. Results of calculations are reported in Table 2 and compare well with those obtained by separate linear regressions. Both sets of values are in very good agreement and yield a calculated solubility within the experimental error of the data with a mean deviation of less than 10%.

TABLE 2. Determination of the three parameters A'_0 , Δh_{sub} and n_s according to the two methods. Values calculated with the second method are in the uncertainty range of the first method.

	n_s	$\Delta h_{\text{sub}} \text{ (kJ/mol)}$	$\ln(A'_0, \text{Pa})$
Two separate linear regressions	1.245 ± 0.05	42.15 ± 2.38	34.41 ± 1.12
Three-variables method	1.246	43.2	34.95

Since the first method provides the uncertainties of the three parameters, the pressure and temperature dependences for the solubility calculated by the first method will be used subsequently according to the following relationship (eq. 10) with T in K, P_{HCHO} in Pa and X_{HCHO} the mole fraction of HCHO in ice:

$$X_{\text{HCHO}} = 9.898 \times 10^{-13} e^{(4072/T)} (P_{\text{HCHO}})^{1/1.245} \quad (10)$$

The value of Δh_{sub} is 30% lower than Δh_{vap} (60.3 kJ mol⁻¹) which indicates a lower energy release when HCHO is dissolved in ice rather than in liquid water. The same trend

was observed for HCl and HNO₃ solid solutions in ice (Thibert and Domine, 1997, 1998), although the differences were lower (16% for HCl and 11% for HNO₃). The lower energy release by the formation of a solid solution is probably due to the lower mobility of H₂O molecules in the ice phase, which prevents the solute from finding the optimal configuration in the solid. In the case of HCHO, we speculate that the higher difference between Δh_{sub} and Δh_{vap} might be due to the formation of polyoxomethylene glycols in the liquid phase (R1 and R2) which helps to diminish the enthalpy of HCHO in liquid solution. In ice, the low concentrations of HCHO and the lower solute mobility doubtless considerably reduce the probability of polyoxomethylene glycols formation, explaining the low Δh_{sub} value, relative to Δh_{vap} .

H₂O-HCHO phase diagram

The binary system H₂O-HCHO has been studied since the early of the 1930s but synthesis of these studies was only achieved by Sobolova et al. (1984) who proposed the temperature-composition phase diagram in the mid 1980's. We propose in this study to construct the P_{HCHO} versus 1/T phase diagram that is more useful for atmospheric applications.

Construction of the P_{HCHO} - 1/T phase diagram

The first step in the construction of the P_{HCHO} - 1/T phase diagram is to determine the boundaries between the different phases (liquid, ice and solid polymers). In the P_{HCHO} - 1/T phase diagram, the boundary between the liquid phase and the solid phase is obtained by plotting the partial pressure P_{HCHO} as a function of the melting temperature of the solid phase T_{melt}(X_{HCHO}) (Figure 9). Soboleva et al. (1984) provide the melting temperature T_{melt}(X_{HCHO}) for mixtures over a HCHO concentration range from X_{HCHO} = 0 (pure ice) to X_{HCHO}=0.9. For concentrations lower than the eutectic composition at X_{HCHO} = 0.195, the solid phase in equilibrium with the liquid solution is ice. For higher concentrations the solid phase is a mixture of solid polyoxomethylene glycols. We calculated the partial pressure of formaldehyde at the melting temperature P_{HCHO}(T_{melt}) by using eq. (7) which describes the vapor-liquid equilibrium.

We also plotted isosolubility curves in this phase diagram. The consequence of eq. (4) and eq. (8) is that isosolubility curves in this phase diagram are straight lines with slopes equal to $-\Delta h_{vap}/R$ for the liquid solution, and $-\Delta h_{sub}/R$ for the solid solution. Those lines have been calculated for molar fractions in the liquid phase from X_{HCHO} = 2 · 10⁻⁷ to the eutectic

composition $X_{\text{HCHO}} = 0.195$. For solid solutions, solubility is lower and isosolubility lines are plotted for the X_{HCHO} range $1 \cdot 10^{-9} - 3 \cdot 10^{-6}$.

As there is no thermodynamic study available for the polyoxomethylene glycols, we assumed that the boundary between the solid polymers and the ice solid solutions is described by the isosolubility line of the eutectic composition. This hypothesis is similar to the one made for the boundary between the hydrates involved in HNO₃ and HCl solid solutions (Thibert and Domine, 1997, 1998).

In the atmosphere, the P_{HCHO} range is quite broad. Values in the range 5 to $50 \cdot 10^{-6}$ Pa for pristine air have been measured in polar regions (Hutterli et al., 2004; Hutterli et al., 1999; Jacobi et al., 2002; Sumner et al., 2002) but P_{HCHO} can reach values as high as 1 to $2 \cdot 10^{-4}$ Pa in the firm (Hutterli et al., 2004; Hutterli et al., 1999) and over oceans (Weller et al., 2000). Extremes values of P_{HCHO} up to 10^{-2} Pa were measured but are only marginally relevant because they correspond to highly polluted regions such as suburban areas (Grosjean et al., 2002; Possanzini et al., 2002; Odabasi and Seyfioglu, 2005; Lu et al., 2009; Correa et al., 2010). In Figure 9 we indicated by dashed green lines the P_{HCHO} range $10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$ Pa which corresponds to typical concentrations for pristine to moderately polluted areas.

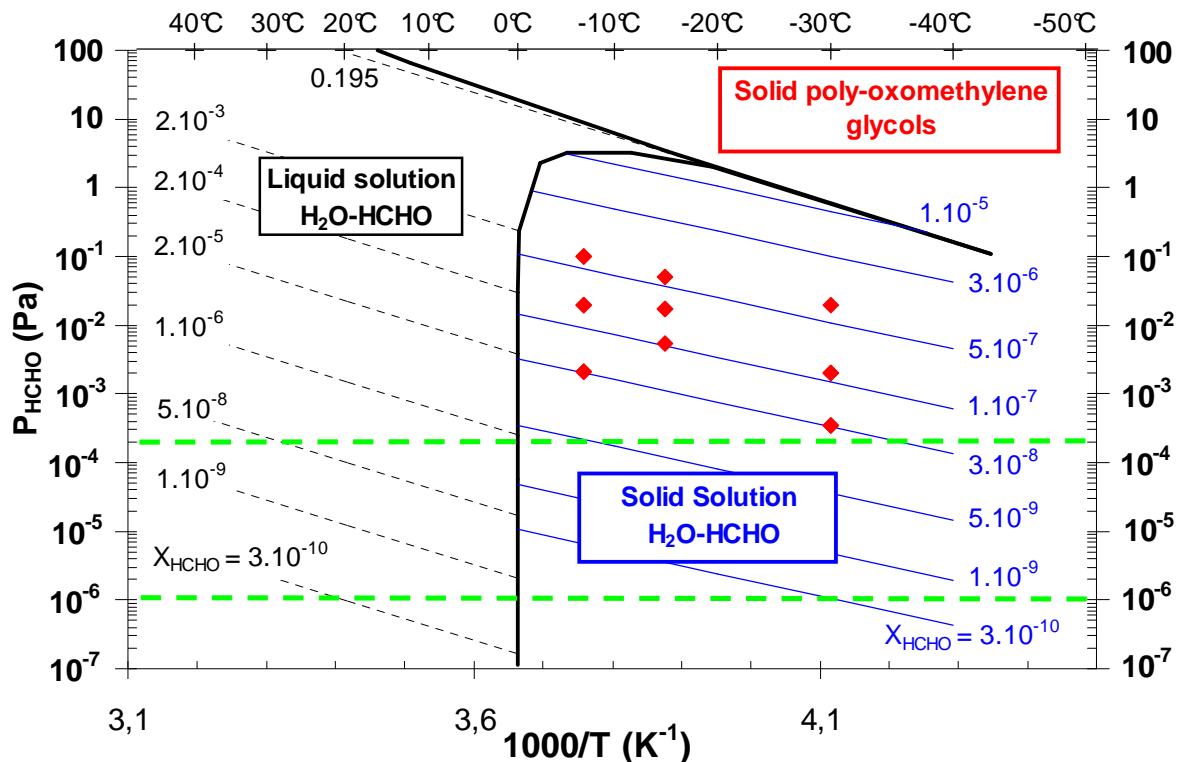


Figure 9. Pressure-inverse temperature phase diagram with isosolubility curves of HCHO in ice (calculated from eq. 10) and aqueous solutions (calculated from eq. 7). The red diamonds indicate the conditions of our experiments. The green dashed lines represent the typical atmospheric P_{HCHO} range.

Solidus

As there was no study available on solid solutions when Soboleva et al. (1984) published their temperature-composition phase diagram, they considered that the solidus was a straight line at the melting temperature of pure ice, implicitly assuming that the solubility of HCHO in ice is zero. Such an approximation is reasonable for a number of applications but absolutely not for the atmosphere. Using our results we calculated the composition of the condensed phase along the melting temperature curve and thus add the solidus to the temperature-composition phase diagram (Figure 10). We also reported the boundary between solid poly-oxomethylene glycols and the solid solution of HCHO in ice which was calculated from the concentrations in the ice solid solutions at the boundary with poly-oxomethylene glycols (see Figure 9). Again, this latter boundary should be considered as an approximate calculation, because thermodynamics of solid poly-oxomethylene glycols are not known.

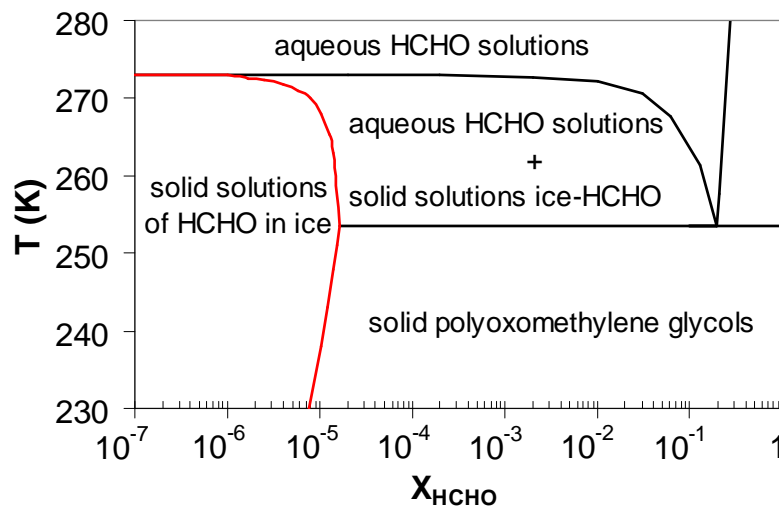


Figure 10. Temperature-composition phase diagram (logarithmic scale). Black lines are the liquidus and eutectic lines. The red line is the solidus line calculated from our data.

Partition coefficient

In the domain where aqueous and solid solution of HCHO coexist (Figure 10), the composition of ice is in equilibrium with the liquid solution according to the ice-water partition coefficient K . K is the ratio between the HCHO composition of the solid solution X_{ice} and the composition of the liquid solution X_{liq} in equilibrium at the melting temperature: $K = X_{ice}/X_{liq}$. The experimental measurement of such a coefficient by growing ice in a liquid solution is very difficult to obtain because of artifacts and non equilibrium processes occurring during crystal growth (Thibert and Domine, 1997). It is therefore more reliable to calculate K values

from properties of the liquid and solid solutions measured independently. As shown in the $P_{\text{HCHO}}, 1/T$ phase diagram (Figure 9), the solubility of HCHO is orders of magnitude lower in ice solid solutions than in liquid solutions. Figure 11 is a plot of the calculated values of K which shows a monotonic decrease from 10^{-3} to $8 \cdot 10^{-5}$ with decreasing melting temperatures and therefore increasing HCHO concentrations. These values are in the same range as those calculated for the ice-water partitioning of HCl (Thibert and Domine, 1997) but are higher than for HNO₃ which is much less soluble in ice than in water solutions (Thibert and Domine, 1998)..

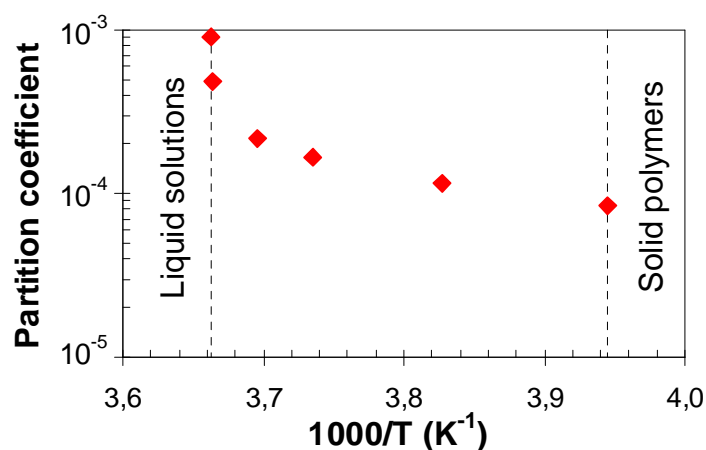


Figure 11. Calculated partition coefficient $K=X_{\text{ice}}/X_{\text{liq}}$ versus temperature. Dashed lines are the ice-liquid solutions and ice-solid polyoxomethylene glycols boundaries.

Discussion

Since we have not added new experimental data to the liquid-vapor equilibrium of the H₂O-HCHO system, this discussion will only focus on the results obtained for the solid solution of formaldehyde in ice.

Comparison with previous data

To our knowledge, the only available experimental studies on the partitioning of HCHO between the gas phase and ice are those of Burkhart et al. (2002) and Perrier et al. (2003).

Although our study is based on the same experimental setup as that used by Perrier et al., we obtained significantly different results. At -15°C and for $P_{\text{HCHO}} = 1.7 \cdot 10^{-2}$ and $3.4 \cdot 10^{-2}$ they calculated $X_{\text{HCHO}} = 5.4 \cdot 10^{-7}$ and $9.0 \cdot 10^{-7}$ whereas our results are $X_{\text{HCHO}} = 1.7 \cdot 10^{-7}$ and $2.9 \cdot 10^{-7}$ respectively. One possible reason to explain their 3 times as large solubility is contamination during their lathing and analytical procedures. Indeed, when analyzing layers in which HCHO had not diffused, they found $X_{\text{HCHO}} = 3 \cdot 10^{-8}$ which was higher than their ice

blanks. Such contamination can produce strong overestimation of solubility, especially when shavings are very diluted for analysis. For comparison, our diffusion profile obtained during experiment 10 had a maximum concentration of $X_{\text{HCHO}} = 3 \cdot 10^{-8}$ which corresponds to the blanks of Perrier et al. whereas our blanks for this experiments had a value of $1.2 \cdot 10^{-9}$. They obtained diffusion coefficients between 38 and $500 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ which barely overlap our highest values and remain 10 times higher than our lowest values. It is worth noting that their lathing procedure led to the formation of microcracks in ice and thus to higher densities of defects in ice. Such defects act as diffusion short-circuits and therefore yield higher apparent D_{HCHO} (Philibert, 1990).

Burkhart et al.'s exposed home made "snow", which consisted in a mixture of spherical ice grains of $\sim 100 \mu\text{m}$ in diameter obtained by freezing water droplets into liquid nitrogen, to a known partial pressure of HCHO at temperatures between -5°C and -35°C . They calculated partition coefficients K_d defined as the ratio between the concentration of HCHO in snow C_{HCHO} and the partial pressure P_{HCHO} : $K_d = C_{\text{HCHO}} / P_{\text{HCHO}}$ with C_{HCHO} in mol/L and P_{HCHO} in atm. This formulation assumes that the solubility is a linear function of the partial pressure ($n_S=1$), which is not the case since we measured $n_S=1.245 \pm 0.05$. However we can compare their results to concentrations at equilibrium calculated by eq. (10) for their experimental conditions. We found that on average, their concentrations are about half the concentrations at thermodynamic equilibrium derived from our work.

The authors assumed that the equilibrium was not completely reached for the experiments at -35°C . In Figure 12 we report the calculated ratio between Burkhart et al.'s concentrations and the expected concentrations at equilibrium (eq. 10) for P_{HCHO} used in their experiments at -35°C as a function of time. We also plotted the evolution of concentration in a spherical grain of $100 \mu\text{m}$ calculated by a numerical model of diffusion using a Crank-Nicolson scheme (Crank and Nicolson, 1996). As shown in Figure 12, the ratio between the concentrations X° calculated by eq. (10) and $X(t)$ measured by Burkhart et al. is in good agreement with the ratio to the equilibrium calculated by the diffusion model for D_{HCHO} in the range 5 to $30 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. This D_{HCHO} range contains a value higher than those we recommend (3 to $8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), however it is known that the amount of defects generated when freezing water in liquid nitrogen can produce an apparent diffusion coefficient greater by a factor of at least 100 than the true value (Domine and Xueref, 2001). We therefore believe that the concentrations reported by Burkhart et al. (2002) correspond to 40% to 50% of the concentrations at thermodynamic equilibrium because the duration of their experiments was not sufficient to reach equilibrium.

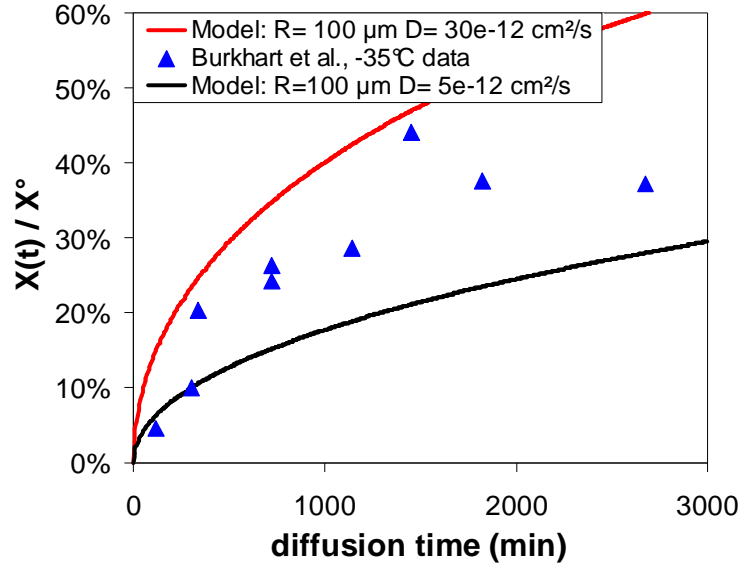


Figure 12. Ratio between the concentrations reported by Burkhardt et al. at -35°C $X(t)$ and the concentrations X° calculated by eq. (10) as a function of diffusion time. The solids lines have been calculated by a diffusion model in ice spheres for two values of D_{HCHO} .

Atmospheric applications

Partitioning of HCHO in the high arctic

We can now compare our results to the partitioning of HCHO observed between the atmospheric boundary layer and the snow during the ALERT2000 field campaign (Perrier et al., 2002; Sumner et al., 2002) which took place at Alert (Canadian High Arctic, 82°30' N). During that campaign, daily snow samples were collected for HCHO chemical analysis and P_{HCHO} was also measured with an hourly resolution. Snow physical properties such as specific surface area (SSA), density and temperature were also measured.

From those data we can calculate a partition coefficient $X_{\text{HCHO}}/P_{\text{HCHO}}^{1/n}$ with $n = 1.245$. At thermodynamic equilibrium, this variable is a linear function of inverse temperature with an associated slope of $\Delta h_{\text{sub}}/nR$. In Figure 13 we compare the equilibrium partitioning line calculated from this study (eq. 10) to the values calculated from the Alert data. We distinguish here the surface layer of snow resulting from the last snowfall from deeper snow layers which were covered by a new layer at the sampling date. Due to the small accumulation rate at Alert, a layer 5 cm below the surface can be about one month old. More details on the snowpack studied can be found in Domine et al. (2002). Values above the equilibrium line imply that the snow is supersaturated.

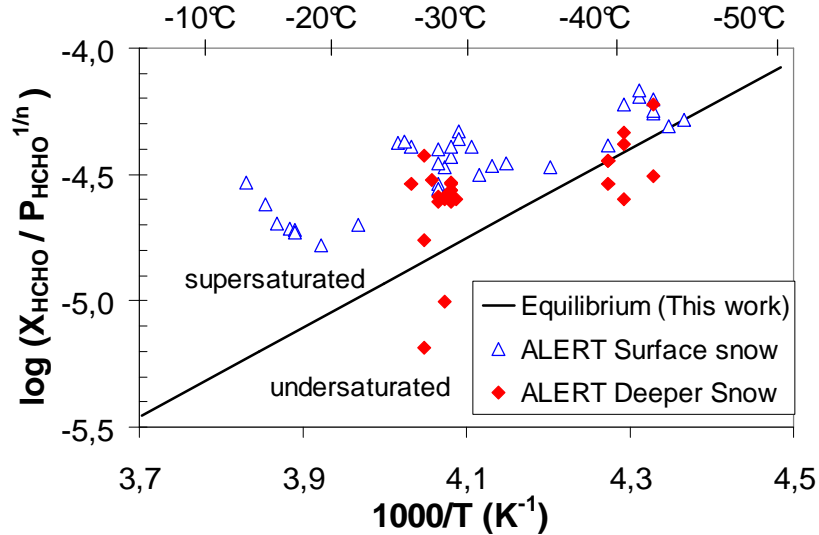


Figure 13. Arrhenius plot of $X_{\text{HCHO}} / P_{\text{HCHO}}^{1/n}$. Snow surface layers are differentiated from the rest of the snowpack.

As shown in Figure 13, snow of surface layers is always supersaturated but a trend towards equilibration is observed and older snow layers are closer to the equilibrium especially for winter layers when snow temperature was around -40°C . This trend towards equilibration is confirmed in the following case study.

Solid state diffusion as the equilibration process

As a case study for the HCHO decrease observed in fresh snow, we now consider the time-evolution of the snow layer fallen on 14 April whose HCHO concentration (in part per billion in weight, ppbw), temperature and specific surface area (SSA, in $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$) were monitored on a daily basis for one week (Perrier et al., 2002). As reported in Figure 14, HCHO concentrations show a fast decrease from 13 to 9 ppbw during the first two days following the snowfall, followed by a slow decrease to reach a value of 6.5 ppbw on 22 April. We test here whether this decrease can be explained by the following scenario: (i) Snow is deposited during the snowfall at a concentration which is out of equilibrium because of atmospheric conditions during its formation different from those at the surface. (ii) After deposition, snow composition tends towards thermodynamic equilibrium by solid state diffusion of HCHO out of snow crystals. The snow crystals in the immediate vicinity of the ice-air interface is assumed to be at thermodynamic equilibrium with a concentration $[\text{HCHO}]_{\text{eq}}$ calculated using eq. (10). Values of T and P_{HCHO} measured during the campaign were in the range -42 to -12°C and 100 to 400 pptv. The adsorption of HCHO onto the surface of ice crystals is neglected. Indeed, using results of Collignon et al. (Collignon and Picaud, 2004) and Winkler et al. (Winkler et al., 2002), we calculated that adsorption of

HCHO for the T and P_{HCHO} ranges encountered during the campaign accounts for no more than 0.03 ppbw.

In our diffusion model, snow crystals are treated as ice spheres whose equivalent diameter (d) is calculated from the specific surface area of snow with $d=6/(\rho_{ice} SSA)$, where ρ_{ice} is the density of ice (917 kg m⁻³ at 0°C). Due to metamorphism, snow SSA decreased from 84 m² kg⁻¹ on 14 April to 38 m² kg⁻¹ on 22 April, resulting in equivalent diameters of 75 and 160 μm, respectively. Our model is at this stage not able to take into account the modification of the grain size with time. We therefore performed two calculations with a static interface using SSAs of 75 and 45 m² kg⁻¹ which are assumed to be representative of snow for the time periods 14-17 April and 17-23 April, respectively.

Our model needs to be initialized with the X_{HCHO} value at the moment of snow deposition, and this value is assumed to be spatially homogeneous within a snow crystal. Since the snow was not analyzed when it fell on 14 April and because the value of D_{HCHO} is not exactly known (Figure 6), several calculations were performed with D_{HCHO} in the range 3 to 8 10⁻¹² cm² s⁻¹ and snow initial concentrations in the range 14 ppbw (value on 15 April) to 24 ppbw which is, to our knowledge, the highest value ever measured for a fresh snowfall in the arctic (Hutterli et al., 1999). The best fit to observations was obtained for an initial concentration of 18 ppbw and D_{HCHO} = 6 10⁻¹² cm² s⁻¹. This latter value is very close to the mean of our recommended range (Figure 6).

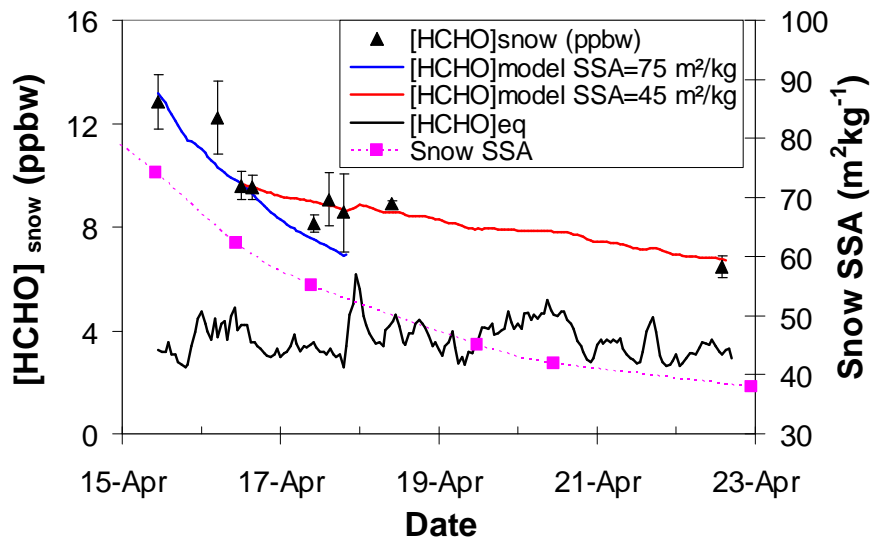


Figure 14. Measured and calculated [HCHO] for the 14 April snowfall. Specific surface area (SSA) is also reported. [HCHO] on 14 April was estimated to be 18 ppbw.

As shown in Figure 14, the fast HCHO decrease observed during 15-17 April is well reproduced by our calculation with SSA=75 m² kg⁻¹. The slow decrease observed during 17-23 April is well reproduced by the calculation with SSA=45 m² kg⁻¹. The hypothesis that snow

is equilibrating with the atmosphere by diffusion of HCHO in the ice lattice of snow crystals therefore appears consistent with observations as well as the influence of the SSA on the rate of equilibration. This case study shows that a typical snowfall at Alert took several weeks to equilibrate with the atmosphere. Our explanation of Figure 13, showing that fresh snow is always supersaturated is therefore that (1) falling snow was always supersaturated because of different conditions in the cloud where the snow formed; and (2) equilibration was slow because it is governed by solid state diffusion, and the snow was not yet equilibrated, even 9 days after the snow fall.

Although our simplified model has to be considered as a preliminary approach, it emphasizes the importance of complementing the interpretation of snow composition with measurements of its physical properties such as SSA since this variable affects the rate of equilibration of snow crystals with the atmosphere.

Conclusion

The work presented here proposes formulations of the thermodynamic equilibrium of HCHO between the gas phase, liquid water and ice. For liquid solutions of HCHO in water, we pointed out the lack of internal consistency of Henry's law coefficients which depend on the concentration of the liquid phase. The formulation we propose here accurately describes the existing data for the vapor-liquid equilibrium. We believe that similar formulations probably apply to other organics of atmospheric interest and that the frequent use of Henry's law coefficients should be reconsidered. The study of the solubility and diffusion of HCHO in ice yielded new results on the equilibrium of HCHO in ice. The partial pressure versus inverse temperature phase diagram for the H₂O-HCHO system was drawn in the light of our results. The ice/water partition coefficient was also calculated, as well as the solidus line that complements the existing temperature-composition phase diagram established in the mid 1980's.

The kinetics of diffusion of HCHO in ice was shown to be a very slow process. It needs to be considered to understand the HCHO concentrations measured in snow and in the atmosphere. Existing laboratory and field measurements were analyzed in light of our results and lead to the conclusion that deviations from thermodynamic equilibrium are consistent with the kinetics of diffusion which also depend on snow physical properties, essentially the specific surface area. We therefore emphasize the critical importance of measuring snow physical properties to quantify HCHO exchanges between the snowpack and the atmospheric boundary layer.

Acknowledgements

This work was supported by the LEFE-CHAT program of CNRS-INSU and Université Joseph Fourier of Grenoble. We thank Maurine Montagnat for the XRay analysis at the ESRF facility, Laura Capolo for her help in growing quality ice crystals and Romain Duphil for his advice on lathing procedures and tool design.

Chapitre III

Echanges air-neige de HCHO à Barrow

III.1 Prélude: la campagne polaire OASIS

Un évènement central dans le déroulement de cette thèse fut la participation à une campagne polaire qui s'est déroulée à Barrow durant la fin d'hiver et le début du printemps 2009. Cette campagne polaire multidisciplinaire, qui s'insère dans le programme international OASIS (Ocean-Atmosphere-Sea-Ice interactions), a mobilisé d'importants moyens scientifiques et humains sur le site de Barrow, communauté inuit située à l'extrême nord de l'Alaska par 71° de latitude Nord. La figure II.1 présente la localisation de Barrow dans l'Arctique, la carte étant centrée sur le pôle Nord.



Figure III.1 : Localisation de Barrow au sein de l'Arctique.

Les objectifs généraux d'OASIS s'articulent autour de cinq questions majeures:

I. Quelle est la nature des rétroactions entre les compartiments OASIS et le changement climatique global ?

II. Quels sont les processus fondamentaux physiques, chimiques et biologiques impliqués dans les échanges des espèces chimiques comme les halogènes, le DMS et autres composés soufrés, les NO_x, les composés organiques volatils, les polluants organiques persistants, le mercure, la matière particulaire et le CO₂ en région polaire ?

III. Comment interviennent les processus d'échanges OASIS au niveau de la cryosphère marine (glace et neige) et l'océan polaire ?

IV. Quel est la relation entre les processus d'échanges OASIS et la chimie, physique, et biologie des aérosols et la formation des nuages et de la neige ?

V. Quel est l'impact des échanges OASIS et le rôle des changements à long terme sur la pollution environnementale ?

La campagne OASIS qui s'est déroulée Barrow en 2009 ne pouvait évidemment pas répondre à toutes ces questions, mais avait pour objectif de contribuer à élucider les mécanismes de production des halogènes, leurs interactions avec l'ozone, les composés organiques, le mercure et les oxydes d'azote, ainsi que les interactions et échanges neige-atmosphère aussi bien sur le continent que sur la banquise. Les moyens mis en œuvre ont été à l'image de l'ambition de ce projet, avec le déploiement d'un nombre considérable de moyens de mesure. Les conditions météorologiques ont ainsi été suivies pendant l'ensemble de la campagne, avec notamment des mesures de la hauteur de la couche limite et des flux turbulents au niveau de la surface. La mesure du flux solaire, des propriétés optiques et physiques de la neige ont été mesurés afin de quantifier la photochimie se déroulant dans l'atmosphère et dans le manteau neigeux. Les aérosols et les concentrations d'un nombre considérable de composés atmosphériques (COV dont HCHO, HO_x, RO_x, NO_x, O₃, PAN, halogènes, mercure) ont également été mesurés en continu.

La contribution du LGGE pendant cette campagne était focalisée sur la physique et la chimie de la neige, afin d'aider à quantifier le rôle de ce compartiment environnemental sur la chimie et la physique de l'atmosphère. Au niveau chimique, l'accent a été mis sur les composés organiques : aldéhydes, carbone organique dissous, et composés macromoléculaires HULIS (HUmic LIke Substances). Dans ce contexte, le but de cette thèse était de mesurer la concentration des aldéhydes dans le manteau neigeux, notamment HCHO afin de proposer des mécanismes d'échange de ces composés carbonylés entre la neige et l'atmosphère. L'analyse des échantillons collectés s'est faite sur place par la méthode analytique qui sera détaillée dans le chapitre suivant.

III.2 Résumé étendu

Dans l'article qui suit, nous présentons les résultats obtenus sur l'étude du formaldéhyde pendant la campagne OASIS. Une première partie de notre travail a consisté à caractériser la répartition de HCHO au sein du manteau neigeux. Cette étude a nécessité la réalisation de plusieurs puits afin d'étudier le manteau neigeux sur toute sa hauteur. La mesure des propriétés physiques de chacune des couches de neige a été réalisée par d'autres membres du laboratoire. En utilisant les propriétés physiques de la neige et nos mesures de concentration, nous avons ainsi pu calculer la quantité de HCHO incorporé dans le manteau neigeux. La quantité de HCHO présent à l'intérieur du manteau neigeux correspond à plus de 75% de la quantité totale présente dans l'ensemble représenté par la neige et la couche limite atmosphérique. Cette répartition confirme le rôle de réservoir pour HCHO du manteau neigeux et souligne la nécessité de comprendre comment HCHO peut s'échanger entre la neige et l'atmosphère.

La collaboration avec l'équipe américaine du NCAR a permis de combiner nos mesures de HCHO dans la neige avec les mesures de pression partielle P_{HCHO} effectuées au dessus du manteau neigeux. Ceci a permis de mettre en évidence des échanges de HCHO entre la neige et l'atmosphère. Pour mieux comprendre les processus à l'origine de ces flux, nous avons développé un modèle de diffusion de HCHO dans les cristaux de neige. Ce modèle est basé sur les résultats thermodynamiques et cinétiques du chapitre précédent. Nous avons ainsi pu reproduire de manière quantitative les évolutions des concentrations dans la couche de neige située à l'interface entre le manteau neigeux et l'atmosphère. La construction du schéma numérique et l'intégralité du code développé sous Matlab sont disponibles dans l'annexe C.

III.2 Texte intégral

La section qui suit est adaptée de l'article suivant, soumis à Journal of Geophysical Research Atmosphere pour le numéro spécial consacré à la campagne polaire OASIS et accepté le 14 juin 2011.

Formaldehyde in the Alaskan Arctic snowpack: partitioning and physical processes involved in air-snow exchanges

Manuel Barret^{1,2}, Florent Domine^{1,2}, Stephan Houdier^{1,2}, Jean-Charles Gallet^{1,2}, Petter Weibring³, James Walega³, Alan Fried³, Dirk Richter³

¹ CNRS-INSU, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, BP 96, 38402 Saint-Martin d'Hères Cedex, France

² Université Joseph Fourier – Grenoble I, France

³ Earth Observing Laboratory, National Center for Atmospheric Research, 3450 Mitchell Lane, Boulder, Colorado 80301, USA

Abstract

The snowpack is a photochemically active medium which produces numerous key reactive species involved in the atmospheric chemistry of polar regions. Formaldehyde (HCHO) is one such reactive species produced in the snow, and which can be released to the atmospheric boundary layer. Based on atmospheric and snow measurements, this study investigates the physical processes involved in the HCHO air-snow exchanges observed during the OASIS 2009 field campaign at Barrow, Alaska. HCHO concentration changes in a fresh diamond dust layer are quantitatively explained by the equilibration of a solid solution of HCHO in ice, through solid-state diffusion of HCHO within snow crystals. Because diffusion of HCHO in ice is slow, the size of snow crystals is a major variable in the kinetics of exchange and the knowledge of the snow specific surface area is therefore crucial. Air-snow exchanges of HCHO can thus be explained without having to consider processes taking place in the quasi-liquid layer present at the surface of ice crystals. A flux of HCHO to the atmosphere was observed simultaneously with an increase of HCHO concentration in snow, indicating photochemical production in surface snow. This study also suggests that the difference in bromine chemistry between Alert (Canadian Arctic) and Barrow leads to different snow composition and post-deposition evolutions. The highly active bromine chemistry at Barrow probably leads to low HCHO concentrations at the altitude where diamond dust formed. Precipitated diamond dust was subsequently undersaturated with respect to thermodynamic equilibrium, which contrasts to what was observed elsewhere in previous studies.

Introduction

The snowpack is a complex multiphase photochemical reactor known to exchange reactive species with the atmosphere [Anastasio and Robles, 2007; Beine *et al.*, 2008; Domine and Shepson, 2002]. Formaldehyde (HCHO) is one of these noteworthy species. HCHO is not only the most abundant carbonyl compound in the atmosphere but, above all, a key reactive trace gas which significantly contributes to the oxidizing capacity of the atmosphere, especially in polar regions [Chen *et al.*, 2007]. Indeed, HCHO is formed by the oxidation of atmospheric organic gases but it is also, through its photolysis, a precursor of HO_x radicals [Hutterli *et al.*, 1999; Perrier *et al.*, 2002; Sumner and Shepson, 1999]. Both the production of HCHO in the snowpack and its release to the atmosphere, as well as the uptake of HCHO by the snow from the atmosphere may involve several processes.

It is likely that HCHO can be produced via direct photolysis of light-absorbing organic compounds located in snow, and via oxidation of these organics by photo-formed oxidants such as hydroxyl radicals produced, for instance, by the photolysis of hydrogen peroxide in snow [Anastasio and Robles, 2007; Anastasio *et al.*, 2007; Grannas *et al.*, 2007]. However, the nature of organic chromophores in surface snow layers remains largely unknown, which makes it impossible to predict quantitatively HCHO production by photochemical processes.

Exchanges of HCHO between the atmosphere and the snow through physical processes are also possible. Because HCHO is highly soluble in water [Barret *et al.*, 2011; Betterton and Hoffmann, 1988], water droplets efficiently scavenge atmospheric HCHO [Ervens *et al.*, 2003; Matsumoto *et al.*, 2005]. However, in general, species are much less soluble in ice than in water [Thibert and Domine, 1997; 1998], and initial studies of HCHO air-snow exchange [Hutterli *et al.*, 1999; 2002] proposed an empirical law to describe the observed partitioning of HCHO between snow and atmosphere. The partitioning law proposed in such studies was not backed up by robust studies of the HCHO adsorption and diffusion into ice, so that their sorption parameters may not actually correspond to thermodynamic parameters. Since then, subsequent studies have established that HCHO forms a solid solution with ice [Barret *et al.*, 2011; Burkhart *et al.*, 2002; Perrier *et al.*, 2003; Perrier *et al.*, 2002] and Barret *et al.* [2011] explained HCHO air-snow exchanges at Alert (Canadian high Arctic) by solid state diffusion of HCHO dissolved into the ice crystalline lattice of snow crystals. The solubility of HCHO in ice is sufficient for the snow to constitute a major HCHO reservoir. Perrier *et al.* [2002] calculated that, at Alert, at least 80% of the total amount of HCHO present in the system comprised of the atmospheric boundary layer and of the snowpack is found in snow. Therefore, the potential impact of the snowpack on HCHO atmospheric concentration is high.

The main difficulty in understanding and quantifying snowpack HCHO emissions lies in the fact that both photochemical production and physical exchange are likely to emit HCHO to the atmosphere. In most studies reporting HCHO snowpack emissions [Hutterli *et al.*, 1999; Perrier *et al.*, 2002; Sumner and Shepson, 1999; Sumner *et al.*, 2002], the lack of thermodynamic data on the physical exchanges of HCHO makes it difficult to interpret the measured fluxes between the snowpack and the atmosphere and to quantify the contribution of both photochemical and physical processes.

We propose here to investigate the physical processes involved in air-snow exchanges of HCHO. Recent data on the thermodynamics of the HCHO solid solution in ice [Barret *et al.*, 2011] and on the adsorption of HCHO on ice surfaces [Collignon and Picaud, 2004; Hantal *et al.*, 2007; Winkler *et al.*, 2002] allow detailed tests of the potential incorporation and exchange mechanisms. In particular, it is now possible, given the partial pressure of HCHO, P_{HCHO} , and the temperature T , to quantify the amount of HCHO adsorbed at the surface of snow crystals and the amount dissolved in the bulk of ice at thermodynamic equilibrium. Knowing the relative contribution of both these processes is essential because adsorbed molecules are exchanged on a very short timescale whereas HCHO dissolved into ice crystals has to diffuse through the ice crystalline lattice before being emitted to the gas phase.

With this aim, we performed the simultaneous measurements of HCHO in the snow and in the atmosphere during the OASIS 2009 field campaign that took place in Barrow, Alaska. This study reports HCHO concentrations in the Barrow snowpack from March to April 2009, with a close focus on the very surface snow layers. These surface layers mostly consisted of diamond dust (DD), i.e. clear sky precipitation usually composed of small columns and bullet rosettes, which formed snow layers a few mm thick [Walden *et al.*, 2003]. Since the interpretation of fluxes between the snow and the atmosphere requires the knowledge of snow physical properties [Domine *et al.*, 2008], they were also monitored, especially the snow specific surface area (SSA) which quantifies the surface area of the ice-air interface at the crystal scale [Domine *et al.*, 2007; Legagneux *et al.*, 2002]. In this work, we elaborated a numerical model which uses the thermodynamics of HCHO-ice solid solutions, environmental variables such as P_{HCHO} and the snow physical parameters (SSA and temperature), to compute HCHO diffusion into ice crystals. These calculations allowed us to better understand the role of some processes involved in the post deposition evolution of HCHO concentration in snow. Our findings are also of interest for modelling post deposition processes that affect snow and ultimately firn concentrations and may therefore help to invert ice core data to reconstruct past HCHO atmospheric concentrations [Hutterli *et al.*, 2002].

Methods

Snow sampling

Snow samples were collected in 60 mL borosilicate glass vials for EPA analysis (Kimble Glass Inc., Vineland, NJ) with PTFE/silicone-lined caps. Vials were washed with ultrapure water and carefully rinsed just before sampling. Vials were equilibrated to ambient temperature and filled with snow by inserting them horizontally in the layer of interest. For DD samples, snow was collected by carefully scraping the surface layer with the vial. Drifting snow was collected in small pits dug specifically to trap that snow, which were sampled once sufficient amounts of snow had accumulated in them. Depending on snow density, the water-equivalent volumes collected ranged from 5 to 20 mL. After collection, samples were stored at -40°C and thawed just before chemical analysis. Blanks made of ultrapure water were stored in 60 mL vials at -40°C . They were analyzed for HCHO regularly and no contamination was detectable during storage. Polyethylene gloves were used for vial preparation and sampling to prevent contamination.

Chemical analysis

The analytical procedure followed is described by *Houdier et al.* [2000] with subsequent improvements detailed in *Houdier et al.* (Houdier, S., M. Barret, F. Domine, T. Charbouillot., L. Deguillaume, D. Voisin, Sensitive determination of glyoxal, methylglyoxal and hydroxyacetaldehyde in environmental water samples by using Dansylacetamidooxamine derivatization and liquid chromatography/fluorescence, submitted to *Analytica Chimica Acta*, 2011) . Briefly, HCHO was analyzed by using DNSAOA derivatization followed by HPLC separation and fluorescence detection. Formaldehyde concentrations in the snow, [HCHO], are reported in parts per billion by weight, ppbw ($1 \text{ ppbw} = 1 \mu\text{g L}^{-1}$). The detection limit is below 0.3 ppbw with overall accuracy better than 5%.

Gas phase measurements

Measurements of gas-phase HCHO were acquired with a Difference Frequency Generation Absorption Spectrometer (DFGAS), which is described in detail by *Weibring et al.* [2007, 2010]. This instrument was modified to simultaneously acquire measurements of methane with HCHO. Briefly, ambient air was drawn continuously at a minimum of 10 slpm through three heated (35°C) $\frac{1}{2}$ " OD electropolished stainless steel tubes extending to various heights ($\sim 0.6 \text{ m}$, 1.5 m , and 5.4 m off the snow) on a sampling tower. The flow would increase, as each instrument connected to the tubes would cycle independently to sample

from the tubes. When sampling, the DFGAS instrument draws an additional 9 slpm and the TOGA instrument (Trace Organic Gas Analyzer, see [Apel *et al.*, 2003] for more details) draws an additional 5 slpm. Each sampling line was tested for HCHO transmission efficiency by adding calibration standards to the entrance of each sampling inlet, and in all cases the retrieved HCHO was within 3% of the input values. Ambient air was sequentially sampled from the three tower heights into a multipass absorption cell (effective pathlength of 100m) controlled at 50 Torr pressure and temperatures ~ 24 °C. Absorption data from a given sampling height was averaged for 30-seconds in 1-second increments and this was followed by a 10-second flush with zero air (supplied from a commercial Aadco zero air generator which quantitatively removes HCHO) before a 15-second averaged background spectrum was acquired. This background acquisition effectively removes optical noise as well as potential cell and line outgassing effects. Ambient air from the next sampling height flushed the system for 10 seconds before the acquisition of a new 30-second ambient average. The entire sequence was repeated. The time duration between the start of each new sampling height was ~ 65 seconds.

Infrared light at 2831.6 cm^{-1} ($3.53\text{ }\mu\text{m}$), generated by mixing two near-IR room temperature lasers (one at 1562 nm and the other at 1083 nm) in a non-linear crystal, was directed through the multipass absorption cell where the absorption due to a moderately strong and isolated vibrational-rotational transition of HCHO was detected. The absorption feature employed is free of all known spectroscopic interferences with the exception of weak methanol absorption features. These features produce a slight positive interference ranging between 0.3% and 2% for equivalent HCHO and methanol mixing ratios. Even though the methanol interference was not removed from the present measurements, on average its effect on the retrieved HCHO is insignificant. The average methanol-mixing ratio (3245 samples) by the TOGA instrument sampling through the same inlet over the course of this mission was 730 pptv, and this translates to an average HCHO error of only 2 – 15 pptv. The 15-second averaged background spectrum surrounding each ambient block was subtracted point-by-point from each 1-second ambient spectrum to arrive at a background-corrected ambient spectrum, which was then fit to a background-corrected reference spectrum, obtained by introducing a high concentration calibration standard (12 to 14 ppbv range) into the instrument inlet as needed. Calibration standards in zero air were also periodically introduced into the system and treated like an ambient measurement to check the calibration stability and system drifts. The limit of detection (LOD at 1σ) was estimated for each 30-second ambient measurement block to be 30 pptv with an estimated systematic uncertainty of 6.9% (1σ) times the ambient mixing ratio.

Because contamination was possible from local installations, we defined a clean air sector. Basically, “clean” days corresponds to wind direction coming from the $0 - 110^\circ$

sector. More details on pollution episodes and relation between meteorological conditions and HCHO mixing ratios are given by Fried et al. [*manuscript in preparation for this special issue*]. Elevated spikes of P_{HCHO} such as those observed during 21 March (Figure 3) are likely due to pollution plumes originating from local installations (*Fried et al., manuscript in preparation for this special issue*).

Solid state diffusion numerical code

A numerical code was developed to compute the variations of the HCHO concentration in snow caused by variations of P_{HCHO} , assuming that HCHO equilibrium in snow crystals is reached by solid state diffusion in the ice crystalline lattice. This model was applied to the top surface layer of freshly deposited diamond dust to compute the post depositional evolution of this layer at the interface between the snowpack and the atmosphere. Because the diffusion of HCHO in ice is order of magnitude lower than diffusion of HCHO in the gas phase [*Barret et al., 2011*], we neglected the gas phase diffusion. The model is based on a Crank-Nicolson scheme [*Crank and Nicolson, 1996*] with a time step of 10 min. The snow crystal is idealized as a sphere of radius R_{eq} which depends on the snow specific surface area (SSA), divided in concentric layers with a radius step of 50nm. SSA (in $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$) is the surface area of snow crystals accessible to gases per unit mass [*Legagneux et al., 2002*] and thus affects the rate of exchange of gases with the atmosphere. For practical purposes, we assimilate snow crystals to ice spheres whose equivalent radius is $R_{\text{eq}} = 3/(\rho_{\text{ice}} \text{ SSA})$ so that our idealized snow crystals have the same surface area to bulk volume ratio as the real snow. The SSA of the diamond dust layer was measured by infrared reflectance at 1310 nm using the DUFISSS instrument which provides a fast and accurate measurement [*Gallet et al., 2009*].

At each time step, the boundary condition is obtained by assuming that the outer layer of the spherical crystal which is in contact with the atmosphere is at thermodynamic equilibrium with P_{HCHO} and T . HCHO is then allowed to diffuse in the ice lattice according to the diffusion equation:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right) \quad (1)$$

In eq.(1), $U = [\text{HCHO}] \times r$, where r is the distance from the center of the sphere and varies between 0 and R_{eq} , D is the diffusion coefficient of HCHO in ice for which we used the value $D_{\text{HCHO}} = 6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ as recommended by *Barret et al.* [2011] for temperatures comprised between 243 and 266 K. This common change of variable makes the calculations easier for diffusion problems in spherical media [*Carslaw and Jaeger, 1959*]

The convergence of our model has been compared to the analytical solution of the following diffusion problem [*Carslaw and Jaeger, 1959*] (i) initial concentration in the sphere

is null and (ii) for time $t > 0$, the concentration at the surface of the sphere remains equal to unity. Due to the jump discontinuity in the initial condition, the Crank-Nicolson scheme responds with undesired oscillations. These oscillations have been damped by solving the first iteration with an implicit method which does not affect the final convergence [Osterby, 2003]. Our computed solution was in excellent agreement both in time and in space with the analytical solution for a spatial resolution of 50 nm and a time step of 10 min, which are the parameters that were subsequently used. The damping method was applied every 10 time steps in our case study to prevent oscillations generated by the fast variations of the boundary conditions caused by strong P_{HCHO} variations.

Results

Snow stratigraphy

The characteristics of the snowpack, including stratigraphies and physical properties of snow, are detailed by *Domine et al.* [Domine, F., J. C. Gallet, and J. Bock, Structure, specific surface area and thermal conductivity of the snowpack around Barrow, Alaska, *manuscript in preparation for this special issue*]. Therefore only a brief summary of aspects relevant to our study are given below.

The snow stratigraphy at Barrow was complex with multiple discontinuous layers and a high spatial variability at a meter scale. This type of snowpack, typical of the Arctic [*Domine et al.*, 2002], results from small amounts of precipitation associated with strong snow remobilization during wind episodes. During these episodes, the formation of new wind-drifts and the erosion of surface layers made it impossible to monitor a single snow layer during the whole campaign.

The lowermost layer of the snowpack consisted of approximately 10-25 cm of depth hoar with sometimes columnar depth hoar close to the ground. Over the depth hoar was typically a 10-20 cm thick hard wind-packed layer, sometimes interrupted by a discontinuous layer of faceted crystals or by a melt-freeze crust. During wind episodes, the newly formed wind-drifts covered only a fraction of the ground surface, typically 20%, and could be up to 40 cm thick. In places, the wind-packed layer may be covered by a recent wind-drift to reach a height up to 70 cm above the ground. The mean thickness of the snowpack was 41 cm but strong spatial variations were observed. At the beginning of the campaign, a melt-freeze crust a few mm thick covered about 50% of the surface. From mid March, several DD falls were observed during clear days, forming a layer a few mm thick that could easily be sampled over the melt-freeze crust. DD has typically SSA in the 80-100 $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ range [Domine, F., J. C. Gallet, M. Barret, S. Houdier, D. Voisin, T. Douglas, and H. Beine, The

specific surface area and chemical composition of diamond dust near Barrow, Alaska, *manuscript in preparation for this special issue*].

Vertical profiles of HCHO

Several snowpits were dug during the campaign to obtain vertical profiles of HCHO. In Figure 1 we report [HCHO] in 4 snowpits dug in March. The snowpits of 12, 21 and 25 March were dug in the snowfield near the BARC building (N 71°19.395'; W 156°39.685') whereas on 27 March the snowpit was dug 8 miles south of Point Barrow (N 71°18.098'; E 156°46.070).

A strong wind episode occurred on 9-12 March and formed several wind-drifts over the sampling area. The stratigraphies of pits dug from 12 to 25 March were similar, and the top 15 cm of the snowpack could easily be identified as the wind-drifted snow layer deposited on 9-12 March. Under this recent layer were older wind-packed layers and depth hoar. DD precipitated during clear days at the top of the snowpack to form a very uncohesive layer a few mm thick which was sampled separately [Domine, F., J. C. Gallet, M. Barret, S. Houdier, D. Voisin, T. Douglas, and H. Beine, The specific surface area and chemical composition of diamond dust near Barrow, Alaska, *manuscript in preparation for this special issue*]. On 26 March, a wind storm without any precipitation remobilized the entire DD layer, but also the wind-drifted layers formed on 9-12 March. On 27 March, after the storm, no distinguishable diamond dust layer was observed and the pit was dug at a location where a 15 cm thick new wind-drift formed, so that the comparison between all these pits is possible because of the similar stratigraphy in the surface layers.

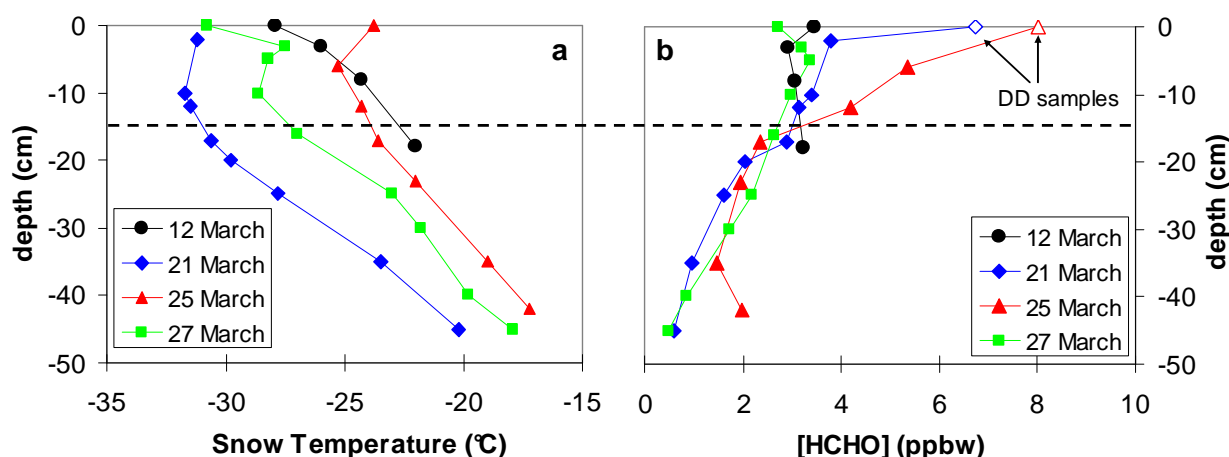


Figure 1. Temperature (a) and [HCHO] profiles (b) in different pits of similar stratigraphies between 12 and 27 March. The dotted line represents the boundary between the top wind-drift and the lower layers. Open symbols corresponds to data for diamond dust (DD) samples.

In all pits, temperature increased with depth (Figure 1a), while SSA decreased [Domine, F., J. C. Gallet, and J. Bock, Structure, specific surface area and thermal conductivity of the snowpack around Barrow, Alaska, *manuscript in preparation for this special issue*]. The main [HCHO] trend is a decrease with depth, although in fresh wind drifts studied, [HCHO] is almost homogeneous (12 and 27 March). The 12 March profile however indicates a slight increase of [HCHO] from 2.9 to 3.2 ppbw between -3 and -18 cm which is probably due to a higher sublimation of snow crystals by wind in the surface snow layers (see discussion in 4.4.1). Deep layers made of depth hoar showed almost no time variations between the start and the end of the campaign. The observed variability at the bottom of pits can be explained by spatial heterogeneity and contamination by vegetation. When comparing [HCHO] profiles obtained between 12 March and 25 March, which was a sunny period with light to zero wind, we observed that [HCHO] increased from 3.2 to 5.4 ppbw in the top wind-drift, while [HCHO] reached 8 ppbw in diamond dust. The vertical and temporal [HCHO] gradients visible in Figure 1b suggest a continuous uptake of HCHO from 12 to 25 March in the first 15 cm of the snowpack. After the windstorm which took place on 26 March, the profile obtained on 27 March showed concentrations similar to those observed on 12 March with no strong vertical gradient, suggesting mixing caused by wind, and a loss of HCHO during wind drifting.

Since the time variations of [HCHO] were maximal in the uppermost layers of the snowpack, a specific effort was made to monitor [HCHO] in DD with a sufficient time resolution to detect diurnal variations.

Time evolution of [HCHO] in the diamond dust layer

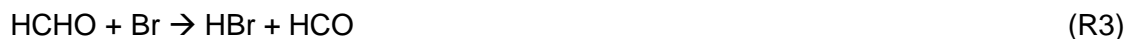
Diamond dust precipitations were observed on 14-18, 22 March and 1-3 April [Domine, F., J. C. Gallet, M. Barret, S. Houdier, D. Voisin, T. Douglas, and H. Beine, The specific surface area and chemical composition of diamond dust near Barrow, Alaska, *manuscript in preparation for this special issue*]. These few millimeter-thick DD layers at the top of the snowpack subsequently metamorphosed until a new wind episode remobilized them. Because DD layers were very light and deposited over the harder wind-packed layer or the melt-freeze crust, DD was easy to collect for chemical analysis without sampling the underlying snow. On 22 March, snow fell in the morning while the layer deposited on 18 March was still on the ground. In the afternoon, the weather became clear and new DD fell. In order to sample only the fresh precipitating DD, we had previously swept clean an area on the melt-freeze crust.

Figure 2 reports the time-evolution of [HCHO] in DD layers for the 18 March to 5 April period. For a better understanding, freshly fallen DD (less than 5 hours old) is differentiated

from the aging DD, and from the snow that fell on 22 March. [HCHO] measured in drifting snow during wind episodes is also reported. [HCHO] in DD ranged from 3.4 to 8.9 ppbw. [HCHO] in drifting snow and in fresh diamond dust were among the lowest values measured and ranged from 3.0 to 4.4 ppbw. The highest values were found in aged diamond layers during high P_{HCHO} episodes observed on 21, 26 March and 3-4 April. The low P_{HCHO} measured during 26-29 March are concomitant with an ozone depletion event (ODE), a phenomenon typical of the polar marine environment (see discussion below).

Since we suspected that [HCHO] in diamond dust may reflect P_{HCHO} variations, we performed an intensive sampling campaign after a new diamond dust layer deposited on 2 April. From 3 to 5 April, the DD layer was sampled every 2 h, revealing an essentially continuous increase in [HCHO].

As shown in Figure 2, P_{HCHO} reached extremely low values around 50 pptv during the 26-29 March period. This is concomitant with the longest ozone depletion event (ODE) which occurred during the campaign, called ODE 7. ODEs involve bromine chemistry that catalytically destroy ozone via reactions R1 and R2 [Barrie *et al.*, 1988]. However, HCHO can also react with Br [Grannas *et al.*, 2002; Sumner and Shepson, 1999], which competes with the ozone destruction process while consuming atmospheric HCHO (R3):



The low values of P_{HCHO} around 40 pptv during ODE 7 are consistent with what is expected when ozone is completely depleted [Shepson *et al.*, 1996; Sumner and Shepson, 1999]. However, since snow can also exchange HCHO with the atmospheric boundary layer, it is crucial to quantify how such a dramatic P_{HCHO} variation can impact [HCHO] in the snowpack.

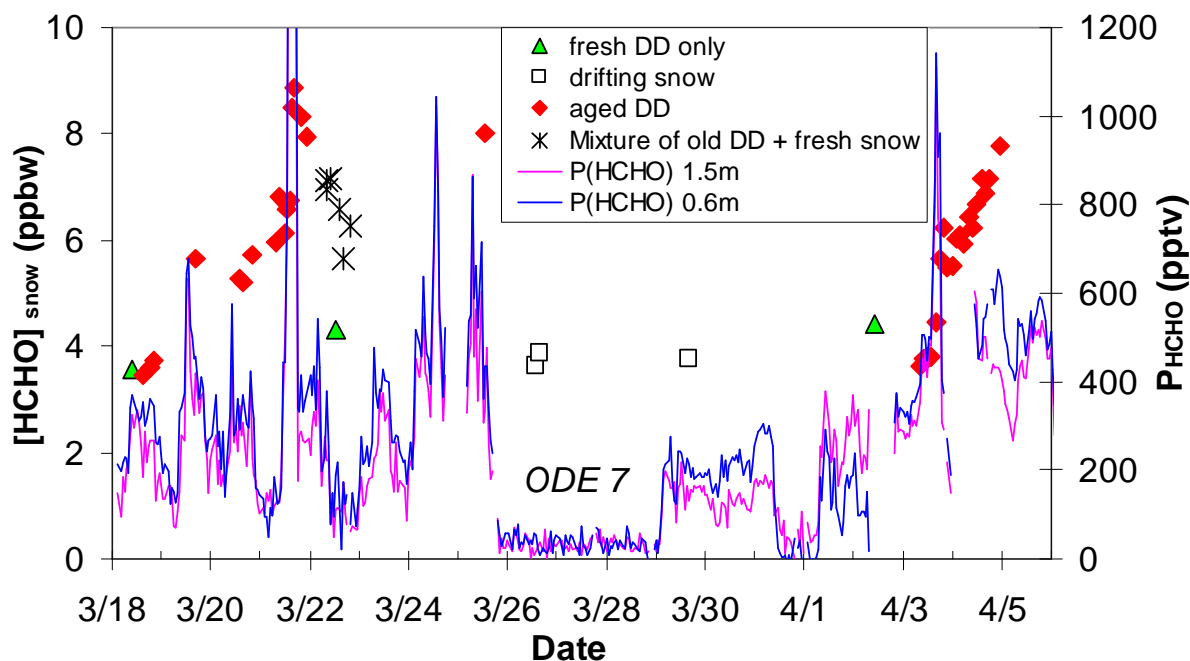


Figure 2. Temporal evolution of [HCHO] in the diamond dust layers and in drifting snow. Data for drifting snow and fresh diamond dust are differentiated from the aging DD layer. P_{HCHO} at 1.5 and 0.6 m are also reported by solid lines.

Discussion

Snow/atmosphere partitioning of HCHO

Our data show that [HCHO] can increase from 1 ppbw in the deepest layers to more than 8 ppbw in diamond dust. Using the density, thickness and mean [HCHO] of snow layers, we calculated the mean HCHO mass in the snowpack per unit surface area. The HCHO loading of the snowpack was calculated for several snowpits but we only report here (Table 1) the results for the two pits which showed the minimal (4 March) and maximal (25 March) HCHO loading in the continental snowpack.

The difference between both dates is the height and the age of the top layers. The pits presented in Table 1 were dug 30 m apart, revealing the spatio-temporal variability of snowpack stratigraphy. On 4 March, 7 cm of fresh wind-drifted snow were overlying 26 cm of depth hoar and the typical old wind-packed layer was absent, probably eroded by wind at the sampling site. On 25 March, we also observed a 7 cm-thick layer of wind-drifted snow that accumulated during the 9-12 March storm. By 25 March, the clear meteorological conditions and the very low wind speeds allowed this wind-drifted layer to metamorphose into faceted

crystals. As previously shown in Figure 1, an increase of [HCHO] in this layer was also observed.

The total loading of the snowpack varied from 20.3 to 40.6 ng cm⁻² between these two typical snowpacks, and the contribution of each snow layers is detailed in Table 1. It is noteworthy that the total HCHO loading of depth hoar layers is almost the same with values around 13 ng cm⁻² and that the difference in the HCHO loading is essentially due to the variable contribution of the top layers. On 25 March, the top layers (diamond dust + faceted wind-drift + wind-packed snow) contribution accounts for 27 ng cm⁻² whereas on 4 March, the top layer only accounts for 7 ng cm⁻², yielding a twice as high HCHO loading on 25 March. This difference in the HCHO loading of the snowpack is due to both the spatial variability in the thickness of the top layers and to the time variations of [HCHO] in the surface layers. Although [HCHO] in DD layers can reach values as high as 8.9 ppbw (Figure 2), these thin and light layers do not contribute significantly to the total loading of the snowpack (1.6 %) because of their small mass per surface area.

Table 1. Total HCHO mass per unit surface in the snowpack, 2 days after a strong windstorm (4 March), and after 12 days with no wind and sunny weather (25 March).

Snow type	Thickness (cm)	Density (kg m ⁻³)	[HCHO] _{snow} (ppbw)	HCHO loading (ng cm ⁻²)	Contribution (%)
<i>4 March</i>					
wind-drifted snow	7	384	2.8	7.3	36.1
depth hoar	4	145	2.2	1.3	6.4
indurated depth hoar	5	370	1.8	3.2	16.0
depth hoar	3	220	1.9	1.2	6.1
columnar depth hoar	14	276	2.0	7.2	35.5
Total	33			20.3	100
<i>25 March</i>					
diamond dust	0.5	165	8.0	0.7	1.6
faceted wind-drifted snow	7	303	5.4	11.4	28.0
wind-packed snow	13	351	3.3	14.9	36.7
depth hoar	27	250	2.2	13.7	33.6
Total	47.5			40.6	100

Knowing the amount of HCHO in the snowpack, we can calculate the partitioning of HCHO between the snow and the atmospheric boundary layer, using, as key variables, P_{HCHO} and the height of the mixing layer. This latter variable was estimated to be 200 m during calm and sunny conditions, whereas during wind storms it could reach 1200 m (Staebler, R., et al. Vertical mixing in the Arctic Boundary Layer, manuscript in preparation, 2011). Between 18 March and 14 April, the mean P_{HCHO} measured at a height of 5.4 m was

204 pptv, and in the absence of vertical profiles at higher altitudes, we assumed that P_{HCHO} was homogeneous within the 200 m mixing layer. As a result, we calculated that 80 % to 89 % of the total HCHO (in the atmosphere and in the snowpack) was located in the snow, depending on the loading of the snowpack. The snowpack therefore does act as an important HCHO reservoir. Windstorms remobilize the top layers, which contribute to 34-76 % of the total snowpack loading. Since wind remobilization results in snow sublimation, the potential release of HCHO from these layers during windstorms is high.

Incorporation processes of HCHO in snow

Understanding quantitatively the mechanism of incorporation of gases in ice has often been only partially successful [Domine and Thibert, 1996; Domine et al., 1995; Hutterli et al., 1999; Hutterli et al., 2002; Perrier et al., 2002] because crucial data on the relevant processes was lacking. However, recent experimental results [Barret et al., 2011; Hantal et al., 2007; Winkler et al., 2002] make such an attempt worthwhile here.

The possible incorporation processes of HCHO in snow are (i) adsorption onto the surface of crystals, (ii) formation of a solid solution and equilibration by solid-state diffusion and (iii) dissolution into organic aerosols trapped in the snow. This latter hypothesis will not be discussed here, because the exact nature of the aerosols involved is unknown and this makes it difficult to estimate the solubility of HCHO in particulate matter. However it was shown that, in suburban environments, HCHO associated to the particle phase was negligible [Odabasi and Seyfioglu, 2005].

Adsorption onto the surface of ice crystal

According to the experimental study of Winkler et al. [2002], adsorption of HCHO on ice between 198 and 223 K follows a Langmuir isotherm. However their results cannot be extrapolated to higher temperatures because they could not calculate the adsorption enthalpy (ΔH_{ads}) of HCHO on ice. In a recent numerical study, Hantal et al. [2007] calculated the adsorption isotherm and ΔH_{ads} of HCHO on ice at 200 K. They also found that HCHO adsorbed weakly to ice surfaces with $\Delta H_{\text{ads}} = - 27.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. These two studies allow us to calculate an upper limit for the amount of adsorbed molecules on snow crystals at Barrow. Using the most favorable conditions for adsorption that were encountered during the campaign, i.e. $\text{SSA} = 85 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$, $P_{\text{HCHO}} = 1000 \text{ pptv}$ and temperature $T = 233 \text{ K}$, we found that the adsorbed fraction of HCHO only reaches 0.1 ppbw which is only 3% of the typical concentrations measured in snow. Adsorption of HCHO on snow crystals is therefore negligible.

Dissolution in the volume of ice crystals

The incorporation of HCHO in snow by the formation of a solid solution has been previously proposed to explain [HCHO] in snow [Burkhart *et al.*, 2002; Perrier *et al.*, 2003]. However, the data on HCHO solid solutions in ice and on the kinetics of equilibration were not sufficient to test this incorporation mechanism for natural snow. Indeed, experiments performed by Burkhart *et al.* did not allow snow to reach equilibrium, and Perrier *et al.* [2003] performed only two experiments at a single temperature (-15°C), which makes the extrapolation to natural arctic snow uncertain. In a recent study, Barret *et al.* [2011] measured experimentally the solubility and the diffusivity of HCHO in ice over larger ranges of temperature (T= -7 to -30°C) and pressure ($P_{\text{HCHO}} = 3.5 \cdot 10^{-4}$ to 0.1 Pa). They found that HCHO diffuses very slowly into ice, with a diffusion coefficient $D_{\text{HCHO}} = 6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ which suggests that several days to weeks are required for snow to equilibrate with the atmosphere. Their study of the thermodynamics of the HCHO-ice solid solution yields the following temperature and P_{HCHO} dependence of the HCHO molar fraction (X_{HCHO}) in ice:

$$X_{\text{HCHO}, \text{ice}} = 9.898 \times 10^{-13} e^{(4072/T)} (P_{\text{HCHO}})^{0.803} \quad (2)$$

where P_{HCHO} is in Pa and T in K. Since the X_{HCHO} dependence on P_{HCHO} is not linear, the partitioning of HCHO between snow and atmosphere can be described by $K(T) = X_{\text{HCHO}} / P_{\text{HCHO}}^{0.803}$, K(T) following an Arrhenius law.

We propose to test here whether the partitioning of HCHO observed during the campaign compares with this thermodynamic equilibrium. Because P_{HCHO} was not measured into the snow during the OASIS campaign, the equilibrium will be discussed only for surface snow layers (i.e at depth less than 15 cm). Although the exact P_{HCHO} in the first 15 cm of the snowpack is not known, we will assume that P_{HCHO} can be approximated by P_{HCHO} measured 60 cm above the snow surface. In what follows, values of K(T) were calculated using the mean P_{HCHO} of the 24 h preceding the sampling date. The temperature to which this value is assigned is that of the snow layer at the time of sampling. This allows one to smooth potential daily cycles in P_{HCHO} at a timescale more consistent with the kinetics of diffusion. For a complete interpretation of [HCHO] in the whole snowpack, a snowpack model including heterogeneous chemistry associated with diffusion and advection of chemical species should be required, which is far beyond the objectives of this work. Figure 3 shows calculated values of K(T) for surface snow samples.

Figure 3 shows that snow at Barrow was mainly undersaturated except during ODE 7 where snow was supersaturated with respect to the thermodynamic equilibrium. We attribute this apparent supersaturation to the very low P_{HCHO} (50 pptv) encountered during this ODE, which may be explained by bromine chemistry efficiently removing atmospheric HCHO

[Evans *et al.*, 2003; Shepson *et al.*, 1996], while HCHO in snow remained around 2.7 to 4 ppbw (Figure 1 and 2).

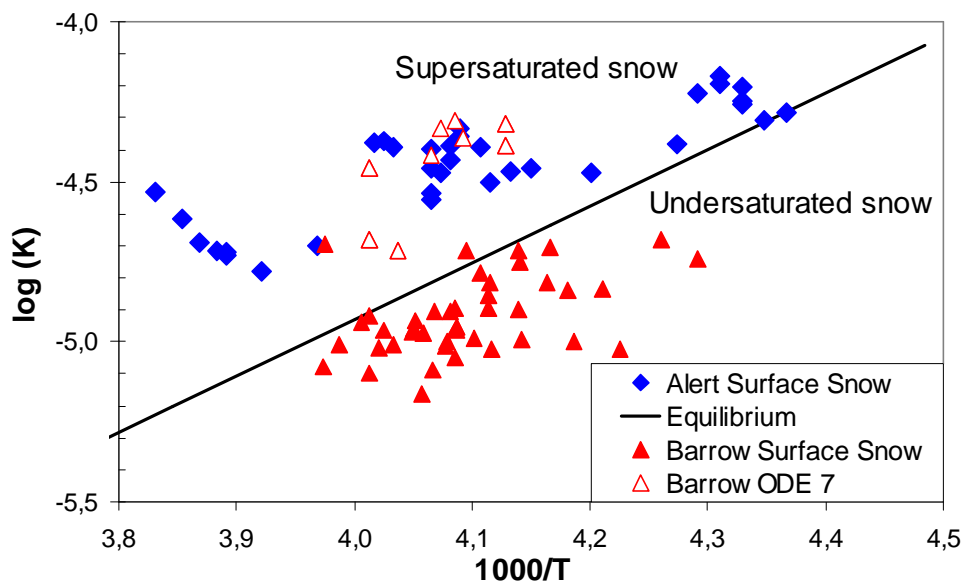


Figure 3. Arrhenius plot of the partitioning coefficient $K(T)$ for surface snow layers. Data obtained during ODE 7 are also indicated as well as values calculated from the previous Alert field campaign in 2000 [Perrier *et al.*, 2002].

In Figure 3, we also reported the values calculated from data obtained during the Alert2000 field campaign which took place in the Canadian high arctic near Alert (Ellesmere Island 82.5°N, 62.3°W) in 2000. During that campaign both snow and atmospheric HCHO concentrations were measured and evidences for HCHO emission from fresh snow were observed [Perrier *et al.*, 2002; Sumner *et al.*, 2002]. Perrier *et al.* monitored [HCHO] in a fresh snowfall that occurred in April and observed that [HCHO] decreased to reach an apparent steady state value after a few days. From such an observation, it was suggested that HCHO in fresh snow was supersaturated at the time of precipitation, and subsequently emitted HCHO to the atmosphere, which was confirmed by HCHO flux measurements out of the snowpack reaching $2 \cdot 10^9$ molecules $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ on 18 April 2000 [Grannas *et al.*, 2002]. Our calculation of $K(T)$ values for this dataset confirms that snow at Alert was supersaturated with respect to the thermodynamic equilibrium of HCHO solid solution in ice.

Since Alert and Barrow data are scattered around the thermodynamic equilibrium, dissolution of HCHO in ice and the formation of a solid solution appears to be the most likely incorporation process. However, further quantitative tests are needed to understand why snow is not at thermodynamic equilibrium.

Testing solid state diffusion as the equilibration process

The main objective of the intensive sampling period from 3 to 5 April 2009 was to test whether solid state diffusion of HCHO into snow crystals could explain [HCHO] changes in snow. Ideally, data from this period could also have been used to quantify HCHO fluxes into the snow and to the atmosphere under typical polar conditions. Unfortunately, the wind direction was not optimal so that the air mass was probably contaminated by anthropogenic emissions. This is not an issue for the understanding of the physical processes involved in the exchange of HCHO between snow and atmosphere, but the calculation of HCHO fluxes that one could make during this period is not relevant to polar chemistry. We therefore do not perform such flux calculations, for which we chose a period with better wind directions, even though snow measurements were not done with as short a time step as in this case.

As discussed above, the diamond dust layer was monitored regularly and showed a significant increase in [HCHO] while P_{HCHO} increased. When interpreting gas exchanges between snow and atmosphere, the knowledge of snow specific surface area (SSA) is required to quantify the gas fluxes through the surface of ice crystals and this variable was therefore monitored. The SSA of the studied DD layer showed small variations with a mean value of $\text{SSA} = 80 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ so that we calculated an equivalent radius for ice crystals of $R_{\text{eq}} = 41 \text{ }\mu\text{m}$.

Computed snow concentrations

Evolution of [HCHO] at the crystal scale was calculated using the numerical code presented in the methods section. Our model needs to be initialized at the beginning of the simulation with an initial concentration within the grain. The formation of DD occurs by condensation of water vapor from the gas phase and it is difficult to predict the amount of HCHO incorporated from the gas phase into the growing ice crystals. Indeed, the incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase requires the knowledge of several kinetics parameters such as the sticking coefficient of HCHO in ice and the growth rate of ice [Domine and Thibert, 1996; Domine and Rauzy, 2004]. Because data for these processes are not available, we will assume that the initial concentration of diamond dust, $[\text{HCHO}]_0$, is homogeneous within the grain and that $[\text{HCHO}]_0$ can differ from thermodynamic equilibrium. Once deposited onto the ground, diamond dust tends towards the thermodynamic equilibrium by solid-state diffusion of HCHO into the ice crystal.

There was no automatic measurement of precipitation during the campaign. Snowfalls and DD precipitation were determined by observations, but these were not continuous. The time of formation of DD and its initial concentration are therefore treated as unknowns in our model. The fresh diamond dust layer we focus on was first observed in the morning of 3

April, which leads us to suppose that DD deposited between 21:00 (2 April) and 6:00 (3 April). We simulated diffusion of HCHO into the ice crystals based on measured P_{HCHO} values and found that $[\text{HCHO}]_0 = 1.7$ ppbw at 3:00 on 3 April gave the best results and, in particular, reproduced the 3.6 ppbw concentration measured at 8:00 on 3 April. This latter set of values makes sense since at 3:00 the air temperature was close to its daily minimal value (-31°C), which may enhance the condensation of water vapor and therefore favor the formation of diamond dust. Although the initial $[\text{HCHO}]_0$ of 1.7 ppbw may sound low, we believe that such a value is not unrealistic. Indeed, an ODE lasted from 31 March to 2 April and we can reasonably assume that active bromine chemistry occurred in the air mass where diamond dust formed. This assumption is supported by ionic analyses of DD which showed a large enrichment in Br relative to seawater composition [Domine, F., J. C. Gallet, M. Barret, S. Houdier, D. Voisin, T. Douglas, and H. Beine, The specific surface area and chemical composition of diamond dust near Barrow, Alaska, *manuscript in preparation for this special issue*]. As bromine chemistry is known to deplete atmospheric HCHO (see reaction R3), such a phenomenon may have subsequently limited $[\text{HCHO}]$ in the growing DD crystals.

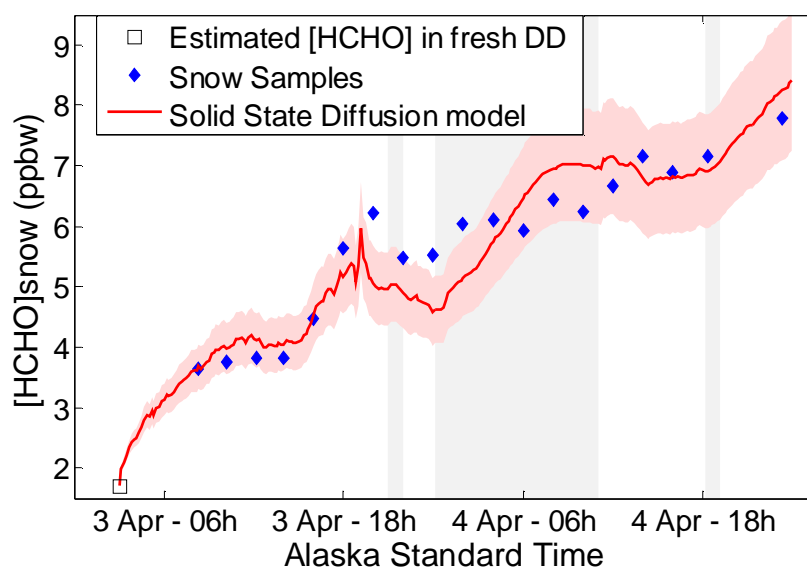


Figure 4. Computed and measured concentration in the diamond dust layer for 3 to 5 April. Grey zones indicate periods when P_{HCHO} was interpolated because no data was available. The red zone indicates calculations performed with $\pm 15\%$ error on the solubility of HCHO.

As shown in Figure 4, the calculated evolution of $[\text{HCHO}]$ is in good agreement with field measurements. Although the maximum amplitude is slightly underestimated in our model, the global trend is well reproduced, especially the decrease observed during the night of 3-4 April. We also performed similar simulations in which snow crystals shapes were approximated by thin plates $27\ \mu\text{m}$ thick so that they have the correct SSA. Such calculations led to a slightly faster equilibration of snow crystals. Their HCHO concentrations at the end of

the simulation were only 16% higher than those performed with the spherical approximation. Given the large difference in shape between spheres and plates, we conclude that crystal shape has little effect on exchanges of reactive species by solid state diffusion. Future work using actual snow crystal shapes would nevertheless be of interest. We believe that this good agreement confirms our hypothesis that [HCHO] in snow is explained by the formation of a solid solution of HCHO in ice, and that changes in [HCHO] take place by solid state diffusion with a diffusion coefficient of $6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Figure 3 shows that at Barrow, the ice crystals remain undersaturated relative to the predicted equilibrium, because HCHO does not have sufficient time to diffuse into the whole snow grain. This slow diffusion produces a concentration gradient between the interface and the center of ice crystals, and this gradient has implications worth discussing.

HCHO radial distribution into ice crystals

Diffusion of HCHO in ice being slow, exchanges between snow and atmosphere observed at an hourly or daily scale will only involve HCHO located in the first few μm below the ice-air interface. In order to estimate how this will impact the mean concentration, we need to calculate the normalized cumulative distribution function (CDF) of [HCHO]. Using R_{eq} , CDF(r) can be calculated according to eq.(3) which represents the contribution to the mean grain concentration of HCHO contained between the center of the grain and a radius r :

$$CDF(r) = \frac{1}{[HCHO]} \int_{u=0}^r C(u) 4 \pi u^2 du \quad (3)$$

where [HCHO] is the mean concentration of the ice crystal, $C(u)$ is the HCHO concentration in the ice crystal at a distance u from the center.

Using calculations done with our diffusion model, we calculated the CDF in ice crystals for the diamond dust fallen on 3 April 2009 at Barrow which subsequently took up HCHO from its initial concentration $[HCHO]_{0, \text{Barrow}} = 1.8 \text{ ppbw}$. For comparison the same calculations were performed for the 7S snow layer that deposited on 13-14 April 2000 at Alert and which released HCHO for several days [Perrier *et al.*, 2002]. Results of this calculation were previously shown by Barret *et al.*, [2011] and we used the same initial homogeneous concentration $[HCHO]_{0, \text{Alert}} = 18 \text{ ppbw}$. Both calculations were done for ice crystals 40 hours after their deposition on the ground so that concentrations in snow evolved to $[HCHO]_{48\text{h}, \text{Alert}} = 9.8 \text{ ppbw}$ and to $[HCHO]_{48\text{h}, \text{Barrow}} = 6.8 \text{ ppbw}$. Given the snow SSA of 80 and $75 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ for the diamond dust layer at Barrow and the 7S layer at Alert, we found equivalent radii for ice spheres of $R_{\text{eq}} = 41$ and $44 \mu\text{m}$, respectively. In Figure 5, we present these CDF and the amount of HCHO present in the outer volume of the snow crystals. On the time scale of 24h,

we can calculate the distance from the surface in which diffusion can significantly affect concentrations: $x_{diff} = \sqrt{D_{HCHO} \times t} = 7.2 \mu m$. This indicates that diffusion will have almost no effect on [HCHO] from the center of the snow grain to 82-84 % of R_{eq} .

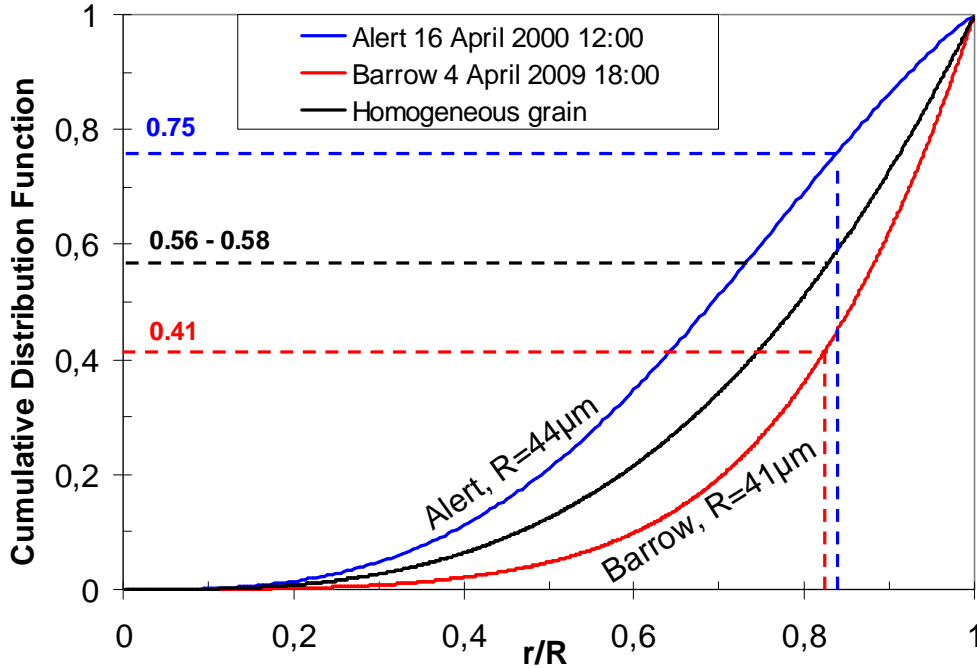


Figure 5. Cumulated Distribution Function of HCHO into ice crystals for fresh snow at Alert, diamond dust at Barrow and for a snow grain with a homogeneous [HCHO], as a function of relative radius r/R where R is the radius of the snow crystal. Dashed lines represent the relative contribution to the total [HCHO] of layers not affected by diffusion at the timescale of a day.

As shown in Figure 5, this inner region contains almost 75% of the total amount of HCHO in the snow of Alert, whereas for DD at Barrow it accounts for only 41%. This explains why [HCHO] at Alert was much less sensitive to changes in P_{HCHO} and T , since most of the HCHO was trapped into the core of ice crystals. On the contrary, the core of DD at Barrow contributed much less to the overall [HCHO], and the fast variations observed in [HCHO] can be explained by the concentration variations of the outer layers. This may also explain why the release of HCHO from wind-drifted snow was so efficient, as indicated in Figure 2. Indeed, drifting snow inevitably sublimates [Domine et al., 2009; Pomeroy and Li, 2000; Pomeroy et al., 1993], which affects the outer layers of snow grains, containing the major fraction of HCHO. To our knowledge, the only previous snow model that considered explicitly concentration gradients within ice crystals focused on H_2O_2 [McConnell et al., 1998]. We believe that such an approach in a snow chemistry model would be useful to better understand HCHO fluxes to the atmosphere and [HCHO] measured in snow and thus to improve our understanding of ice-core records [Hutterli et al., 2003]. It is now possible to

combine this understanding of the radial distribution with simultaneous snow and atmospheric measurements to constrain the HCHO budget and air-snow exchanges.

Applications

Considering the equilibration of the solid solution of HCHO in ice by solid state diffusion as the mechanisms of incorporation of HCHO in snow crystals, and since we are aware that the [HCHO] within a snow grain is not homogeneous, we can try to explain some selected observations made during the OASIS campaign.

Release of HCHO to the atmosphere during wind episodes

During wind storms, wind-drifted snow grains were rounded by sublimation. As discussed above, the outer part of ice crystals, i.e. the part that sublimated, contained the major HCHO fraction, so that during sublimation the drifting snow is likely to release a significant amount of HCHO to the atmosphere. This is illustrated in what follows by studying the evolution of both the HCHO loading of the upper layers of the snowpack and the HCHO fluxes to the atmosphere during wind episodes.

During the wind episode of 26 March, the wind coming from the clean air sector reached 7.5 m s^{-1} at 1 m above the ground. At the same time, the DD layer was blown off to form wind drifts, whose [HCHO] showed a significant decrease relative to the DD layer layer (Figure 1). Before the storm, on 25 March, the mean [HCHO] in the wind-drifted layer was 5.4 ppbw, whereas, after the storm, the mean [HCHO] in the fresh snow-drifts was 3.0 ppbw. It was not possible to monitor the chemical evolution of the snow-drifts during the storm. Therefore we made the hypothesis that, during the storm, snow was sufficiently remobilized and well mixed so that [HCHO] in fresh snowdrifts was spatially homogeneous. A drifting snow triplicate sample was nevertheless collected during the 26 March storm and [HCHO] snow concentration of 3.9 ppbw was measured. This is consistent with a decrease of snow concentrations from 5.4 before to 3.0 ppbw after the storm. From these observations, and assuming that HCHO lost from these particular surface snow layers was released to the atmosphere, we calculate that the mean HCHO flux emitted to the atmosphere and stemming from snow sublimation during this 24 h storm was $5.6 \cdot 10^9 \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

In principle, such a flux should be detectable by gas phase HCHO measurements. However, once released from the snow, HCHO can be oxidized by OH or photolyzed, but also destroyed by Br chemistry (reaction R3). On 26 March, a large ODE occurred, so that we can expect active bromine chemistry that explains the very low P_{HCHO} measured around 40 pptv. Because these values are very close to the detection limit, it was not possible to get an estimation of the atmospheric HCHO flux.

However, on 31 March, wind speeds were also around 7.5 m s^{-1} and ozone was only partly depleted (9.3 ppbv), supporting a lesser active Br chemistry and explaining the higher P_{HCHO} (200 pptv). The strong vertical P_{HCHO} gradient during 31 March and the measurement of turbulent diffusivity makes it possible to calculate a HCHO flux of $5.0 \pm 0.8 \cdot 10^9 \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ coming from the snow [Fried et al., manuscript in preparation for this issue]. This is consistent with an HCHO release from sublimating wind-blown snow crystals. Regular snow [HCHO] measurements for the 31 March period are not available.

To evaluate the atmospheric importance of the HCHO emission from the snow on 26 March, we compared it to the flux of HCHO arising from the oxidation of methane (CH_4) by the OH radical, i.e the main atmospheric source of HCHO. Assuming an average $[\text{OH}] = 1 \cdot 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ [Mauldin et al., manuscript in preparation for this issue] and a rate coefficient $k_{\text{OH}+\text{CH}_4} (245\text{K}) = 1.5 \cdot 10^{-15} \text{ molecules}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, a production rate of $8.1 \cdot 10^4 \text{ molecules cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ can be calculated. The release of HCHO by snow during the 26 March windstorm therefore equals the HCHO production by oxidation of CH_4 in a 690 m high air column. Since the height of the atmospheric mixing boundary layer ranged from 200 m to 1200 m, the release of HCHO by drifting snow may be a significant source of HCHO.

Possible photochemical production into the snowpack

In what precedes, we showed that the variations of [HCHO] in the diamond dust layer are well reproduced by the equilibration of the HCHO-ice system by diffusion of HCHO in ice, the input parameters being the DD temperature and SSA, and P_{HCHO} at the snow/air interface. However, the source of HCHO was not identified and the high P_{HCHO} observed on 3-5 April may be related to air masses contaminated by anthropogenic emissions.

To attempt to identify the HCHO source, we consider the time period of 18 to 19 March, when the wind direction was from the clean air sector, which should ensure that our data are free from local pollution. We observed a DD fall on 18 March morning, which formed a 5 mm-thick layer. [HCHO] increased from 3.7 ppbw (18 March, 20:25) to 5.4 ppbw (19 March, 16h30) which corresponds to an uptake of $2.6 \cdot 10^{12} \text{ molecules cm}^{-2}$, i.e a mean flux of $3.5 \cdot 10^7 \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Data are insufficient to calculate the amount of HCHO incorporated in the lower layers, therefore the flux of HCHO into the snowpack has to be considered as a lower limit.

At first glance we could suspect that the HCHO taken up by snow came from the atmosphere. However the vertical gradient of P_{HCHO} demonstrates an upward flux of HCHO, showing that there is a source of HCHO within the snowpack. This emission may be due to photochemical production of HCHO in the upper layers of the snowpack and/or to the release of HCHO from deeper snow layers.

Since depth hoar layers are warmer and contain less HCHO than recent snow layers, it could be suggested that they have been emitting HCHO. As detailed by [Domine et al., *Structure, specific surface area and thermal conductivity of the snowpack around Barrow, Alaska, this issue*], no significant change in depth hoar physical properties was observed, and we did not observe any clear time-variation of [HCHO] in depth hoar layers during the campaign. This apparent steady state of hoar layers could indicate that those layers are at thermodynamic equilibrium, but in the absence of data for P_{HCHO} in the interstitial air, it is not possible to confirm this hypothesis. If we assume that the snow layers more than 20 cm deep are at thermodynamic equilibrium, we find that P_{HCHO} in interstitial air has to be in the 30-120 pptv range with the lowest values at the ground interface. Such values are lower than those usually measured above the snow (Figure 3) and would indicate that HCHO diffuses towards the lowermost layers of the snowpack, which is in contradiction with snowpack emissions from the basal layers. Physical emission from deep layers is therefore probably not important, and photochemical production appears the most likely source of the HCHO flux.

Our preferred explanation is therefore that photochemical production occurred in the snowpack photic zone. HCHO produced in snowpack interstitial air subsequently both diffused to the atmosphere and into ice crystals of surface snow layers. The atmospheric flux during 18-19 March is estimated between 1 and 8×10^9 molecules $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ [Fried et al., *manuscript in preparation for this special issue*] which is about 2 orders of magnitude higher than the flux incorporated into snow. That HCHO preferentially diffuses out to the atmosphere rather than incorporates into the snow is not surprising, given that HCHO has little affinity with ice surfaces [Hantal et al., 2007; Winkler et al., 2002]. It should not be concluded that the amount of HCHO incorporated in the snow is negligible. First, the atmospheric HCHO lifetime is only a few hours, whereas its observed stability in the snowpack (Figure 1) indicates that it is protected from photolysis when in solution within ice crystals. Whatever HCHO is incorporated into the snow can then affect the HCHO budget of the (snow + boundary layer) system for a long time. It can also be subsequently emitted to the atmosphere, for example when snow sublimates during windstorms.

Sumner and Shepson [1999] hypothesized that HCHO was produced photochemically in the snowpack. Subsequent experiments performed at Alert showed that it is possible to photochemically produce HCHO and other carbonyl compounds in the snowpack from organic matter scavenged by snow [Guimbaud et al., 2002; Houdier et al., 2002; Perrier et al., 2002; Sumner et al., 2002]. Our results confirm that organic matter scavenged by snow is indeed the most likely source of HCHO coming out of the snow and incorporated into the snow crystals. As discussed by Domine et al. [*The specific surface area and chemical composition of diamond dust near Barrow, Alaska, submitted to this special issue*] there are strong evidences that DD at Barrow had elevated organics concentrations and was involved

in active photochemical reactions that are not only producing HCHO but also glyoxal and methylglyoxal. Presumably, these organics are in the form of aerosol particles which could originate from open leads in the sea ice off of Barrow.

Conclusion

Measurements of HCHO both in the atmosphere and in the snowpack at Barrow during the OASIS field campaign allowed us to investigate the processes affecting exchanges of this gas between the snow and the atmosphere. We conclude that the variations of [HCHO] in snow can be quantitatively explained by considering the kinetics and thermodynamics of the solid solution of HCHO in ice. There is no need to invoke any processes taking place in the quasi-liquid layer that exists at the surface of ice crystals [Cho *et al.*, 2002; Döppenschmidt and Butt, 2000].

The comparison of our data with those previously obtained at Alert indicates that the evolution of HCHO in the snowpack is influenced by the chemistry of halogens (and more specifically bromine) that took place at the time and place where the snow formed. At Barrow, active bromine chemistry probably yielded low P_{HCHO} where snow formed in the free troposphere, leading to snow that was undersaturated with respect to conditions encountered at the ground level. The equilibration of precipitated snow with atmospheric P_{HCHO} is explained by kinetics and thermodynamics of HCHO solid solutions in ice, and requires the knowledge of the snow specific surface area. The fact that fluxes of HCHO were simultaneously observed both into snow and to the atmosphere indicates that photochemical production of HCHO took place in the snowpack photic zone, most likely in organic particles scavenged by the snow.

We also made a reanalysis of HCHO data obtained during a previous polar campaign conducted at Alert. It appears that, at Alert, snow formed supersaturated in HCHO, and HCHO subsequently outgassed from snow on the ground. Even though gas phase measurements at Alert indicate that a photochemical production of HCHO probably exists, this production cannot be deduced from snow analyses which essentially revealed the degassing of HCHO. At Barrow, the important formation of first year sea ice associated to many open leads can explain the stronger halogen chemistry observed. This chemistry leads to completely different snow compositions and consequently to different post-deposition processes for HCHO exchanges with the atmosphere, which shed some new light on the physical processes involved in HCHO-snow interactions.

Acknowledgement

The participation of MB, FD, SH and JCG to the Barrow field campaign was funded by the French Polar Institute (IPEV) grant n°1017 to F.D. We thank many colleagues for help in many forms and discussions during the campaign and in particular Harry Beine and Cort Anastasio for greatly facilitating our coming to Barrow, and for helping us work efficiently there. The National Center for Atmospheric Research is operated by the University Corporation for Atmospheric Research under the sponsorship of the National Science Foundation.

Chapitre IV

Nouveaux développements analytiques

IV.1 Résumé étendu

La méthode analytique dont nous disposons au laboratoire pour la mesure des aldéhydes fait intervenir une dérivation en phase aqueuse. Le principe est d'utiliser un composé chimique appelé « sonde moléculaire » qui va réagir avec les composés que l'on souhaite mesurer pour former différents produits de réaction, les « adduits ». Cette sonde doit posséder des propriétés spectroscopiques qui permettent la formation d'adduits facilement détectables par des méthodes spectroscopiques classiques.

La méthode utilisée pour la mesure des aldéhydes est celle développée au LGGE par (Houdier et al., 1999; Houdier et al., 2000). Elle fait intervenir une dérivation en phase aqueuse par la dansylacétamidooxyamine (DNSAOA). La fonction oxyamine de la DNSAOA est très réactive vis-à-vis de la fonction carbonyle et permet la formation d'éthers d'oxyme avec les composés carbonyles (schéma IV.1). Ces adduits sont ensuite séparés par chromatographie liquide haute performance (HPLC) et détectés par spectrométrie de fluorescence. Les adduits formés possèdent des propriétés de fluorescence intense, ce qui permet leur dosage jusqu'à de très faibles concentrations.

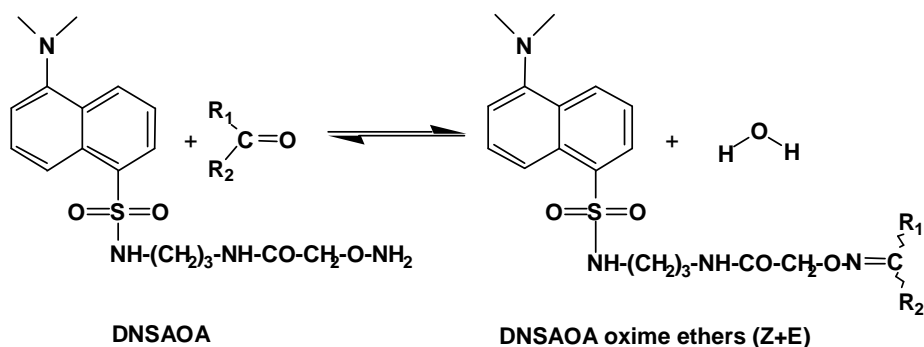


Schéma IV.1 : Dérivation des composés carbonyles par la DNSAOA et formation d'éthers d'oxyme.

Si la DNSAOA peut en principe former des adduits avec n'importe quel composé carbonyle, des problèmes de réactivité ou de séparation des adduits peuvent limiter son utilisation. Jusqu'à présent, cette méthode n'avait d'ailleurs servi qu'à la seule mesure du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, de l'acétone et du propionaldéhyde (Houdier et al., 2000). Le potentiel de fluorescence de la DNSAOA permet néanmoins d'obtenir d'excellentes

limites de détection pour d'autres aldéhydes et a motivé les développements analytiques présentés dans ce chapitre. Le travail présenté dans ce chapitre a permis d'étendre l'utilisation de cette méthode à la mesure d'autres composés carbonylés : glyoxal, méthylglyoxal et hydroxyacétaldéhyde (parfois appelé glycolaldéhyde). Ces composés carbonylés oxygénés (α OCs), impliqués dans la formation des aérosols organiques secondaires font l'objet d'un nombre croissant d'études mais n'ont pourtant jamais été mesurés dans les neiges polaires.

L'article qui suit présente une étude approfondie de la réactivité de ces α OCs avec la DNSAOA. Le recours à la spectrométrie de masse a permis de vérifier la structure des différents adduits séparés par chromatographie liquide. Nous montrons également que l'optimisation des conditions d'élution permet la mesure simultanée de l'ensemble des aldéhydes considérés ici, avec une sensibilité ne nécessitant aucune pré-concentration des échantillons naturels. Cette méthode analytique a été utilisée de manière intensive pendant la campagne polaire OASIS, et les résultats obtenus seront présentés dans le chapitre suivant.

IV.2 Texte intégral

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

Stéphan Houdier^{a,}, Manuel Barret^a, Florent Dominé^a, Tiffany Charbouillot^b, Laurent Deguillaume^c, Didier Voisin^a*

Submitted to : *Analytica Chimica Acta*

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

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

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

* Corresponding author. Tel +33 476824211; fax: +33 476824201. E-mail address: houdier@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

Abstract

In this study we improved the DNSAOA-HPLC-fluorescence method for the determination of aqueous-phase glyoxal (GL), methylglyoxal (MG) and hydroxyacetaldehyde (HA). As derivatization of dicarbonyls can potentially lead to complex mixtures, a thorough study of the reaction patterns of GL and MG with DNSAOA was carried out. Derivatization of GL and MG was shown to follow the kinetics of successive reactions, yielding predominantly doubly-derivatized compounds. We verified that the bis-DNSAOA structure of these adducts exerted only minor influence on their fluorescence properties. Contrary to observations made with formaldehyde, derivatization of GL, MG and, to a lesser extent of HA, was shown to be faster in acidic medium with a maximum of efficiency at pH~2. Concomitant separation of GL, MG, HA and of linear aldehydes was achieved within 20 min by using C₁₈ chromatography and a gradient of CH₃CN in water. Detection limits of 1.4, 0.9 and 0.6 nM were determined for GL, MG and HA, respectively. Consequently, low sample volumes are sufficient and, unlike numerous published methods, neither preconcentration nor large injection volumes are necessary to monitor trace-level samples. The method shows overall accuracies better than $\pm 8\%$ and excellent dynamic ranges ($R^2 > 0.99$) from 0.01 to 1.5 μM for all carbonyls. GL, MG and HA were identified for the first time in polar snow samples, but also in saline frost flowers for which unexpected levels of 0.1-0.3 μM were measured. Concentrations in the 0.02-2.3 μM range were also measured in cloud water. In most samples, a predominance of HA over GL and MG was observed.

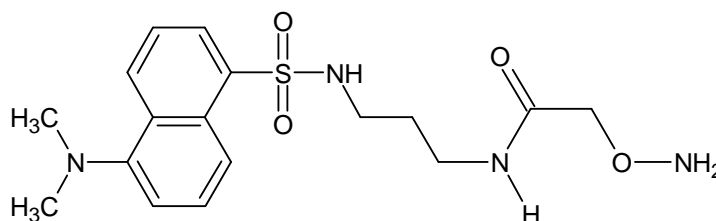
1. Introduction

In addition to formaldehyde (HCHO, FA), the main aldehyde present in the atmosphere, α -dicarbonyls (α DCs) glyoxal (CHOCHO, GL) and methylglyoxal (CH₃COCHO, MG), but also hydroxyacetaldehyde (CHOCH₂OH, HA) have attracted particular attention over the past few years because of their potential role in secondary organic aerosol (SOA) formation (Ervens et al., 2004; Carlton et al., 2007; Fu et al., 2008; Perri et al., 2009). These compounds, grouped under the term " α -oxygenated carbonyls" (α OCs), mostly originate from the oxidation of biogenic hydrocarbons such as isoprene (Ervens et al., 2004; Fu et al., 2008; Carlton et al., 2009). Oxidation of toluene (Ervens et al., 2004) or acetylene (Fu et al., 2008), which are typical anthropogenic hydrocarbons, is also thought to yield GL and MG. GL, MG and HA exhibit high Henry's law coefficients (Betterton and Hoffmann, 1988; Zhou and Mopper, 1990) and can be largely scavenged from the atmosphere by cloud, fog, dew water, rain or snow. In stagnant cloud droplets they can be further oxidized to form low

volatility dicarboxylic acids or be involved in the formation of oligomers (Carlton et al., 2007; Altieri et al., 2008; Perri et al., 2009) which, upon droplet evaporation, may condense, contributing to SOA. Like many other substances, carbonyls can also be incorporated in snow (Domine and Shepson, 2002). As already shown for FA (Perrier et al., 2002; Sumner et al., 2002), acetaldehyde (CH_3CHO , AA) (Guimbaud et al., 2002; Houdier et al., 2002; Domine et al., 2010) or acetone (CH_3COCH_3 , AC) (Domine and Rey-Hanot, 2002; Houdier et al., 2002), the behavior of carbonyls in snow is rather complex, involving physical exchanges with the atmosphere or photochemical production within the snowpack from organic precursors. Carbonyls can also absorb photons and generate radicals which can in turn react with other substances, including organic compounds (Grannas et al., 2007). These processes may strongly impact the composition of the overlying air, particularly in polar regions where the mixing layer is thin (Domine and Shepson, 2002; Grannas et al., 2007). The contribution of αOCs to these processes remains unknown and constitutes our main motivation to develop a method capable of measuring these species in the presumably low-concentrated polar snow or ice samples. In cloud water or rain, higher concentration levels are expected and our method would in theory also be suitable for the assay of αOCs in these matrices.

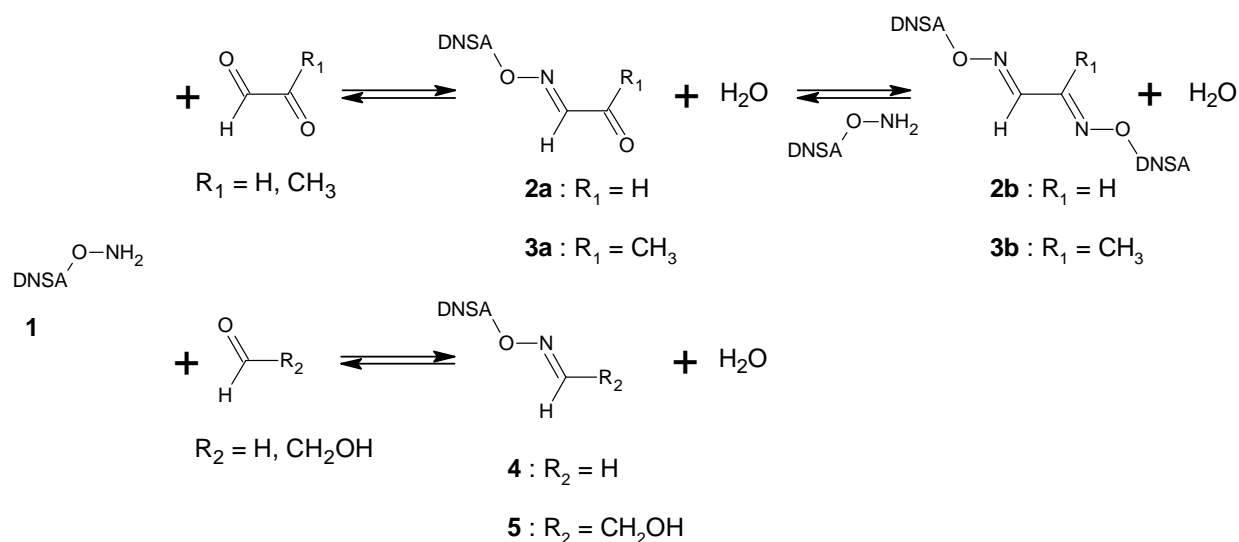
Carbonyl compounds are generally determined by indirect methods involving a preliminary derivatization step. Various derivatizing reagents have been reported for the measurement of carbonyls in the environment (Vogel et al., 2000). Among them, 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) has undoubtedly been the most extensively used. The DNPH method was used notably for the determination of both linear aldehydes and αDCs in the different types of environmental water samples we focus on (Steinberg and Kaplan, 1984; Gunz and Hoffmann, 1990; Kieber and Mopper, 1990; Munger et al., 1995; Kawamura et al., 1996b; Zhou and Mopper, 1997; Matsumoto et al., 2005; Takeda et al., 2006; Wang et al., 2009). Aromatic *o*-diamino compounds react selectively with αDCs , yielding highly fluorescent quinoxalines (Bednarski et al., 1989; Hara et al., 1988; Neng et al., 2007; Zardari et al., 2009). 2,3-diaminonaphthalene (DAN) belongs to this class of compounds and was used to determine GL and MG in tap water (Neng et al., 2007). The selective measurement of both GL and MG in rain and snow was also achieved through their transformation into the corresponding dibutyl acetals by reaction with $\text{BF}_3/\text{n-butanol}$ (Kawamura, 1993; Sempéré and Kawamura, 1994; Sempéré and Kawamura, 1996). It is noteworthy that measurements of HA in hydrometeors have rarely been reported. Matsunaga and Kawamura (2000) and Matsunaga et al. (2007) used *o*-benzylhydroxylamine (BHA) to determine GL, MG and HA in snow and rain samples. To the best of our knowledge, only these studies carried out by Matsumoto et al. (2005) and Igawa et al. (1989) have reported on the concomitant measurement of linear aldehydes, GL, MG and HA in rain, fog and dew water.

Houdier et al. (1999;2000) have proposed the use of 2-aminoxy-N-[3-(5-dimethylamino-naphthalene-1-sulfonylamino)-propyl]-acetamide (dansylacetamidooxyamine, DNSAOA, **1**) (**Scheme 1**) as a sensitive probe for the detection of carbonyls in natural water samples. Reaction between **1** and carbonyls yields oxime ethers that are separated by reversed-phase HPLC, and detected by fluorescence spectroscopy. The method has been applied to the trace determination of C1-C4 linear aldehydes in cloud-water, ice, alpine snow (Houdier et al., 2000), and more intensively in polar snow samples (Houdier et al., 2000;Houdier et al., 2002;Perrier et al., 2002;Domine et al., 2007a;Domine et al., 2010). Low α OCs levels in polar samples, combined with the poor reactivity of GL and MG with the experimental conditions used, and the intricate HPLC separation of the HA derivative, explain why Houdier and coll. did not measure α OCs.



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

This study shows that slight modifications of the original DNSAOA method render the determination of aqueous-phase GL, MG and HA concentrations possible. Given that GL and MG are dicarbonyls, theoretically either mono- (**2a** and **3a**) or bis-DNSAOA (**2b** and **3b**) oximes can be obtained (**Scheme 2**), potentially leading to complex reaction mixtures. The first part of this work was thus dedicated to a thorough study of the characteristic features of the reactions of GL and MG with **1**. Though straightforward, the isocratic elution mode used in this preliminary study was unable to achieve the separation of the HA adduct. Subsequently, gradient elution mode was used to study the reaction behavior of HA with **1** (leading to **5**, **Scheme 2**), and to assess the analytical performances of the method. Because we are particularly interested in polar snow analysis, we strove to improve sensitivity. Finally, the method was applied to the analysis of the carbonyl content of different environmental matrices: cloud water, rain, alpine or polar snow, along with saline samples such as brine and frost flowers. This latter matrix consists in ice crystals that form on the surface of young sea-ice (Domine et al., 2005).



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

2. Experimental

2.1. Materials and reagents

Glyoxal (40% w/w) and methylglyoxal (40%) were purchased from Sigma Chemical Co. (St Louis, MO). Hydroxyacetaldehyde dimer was obtained from Fluka (Buchs, Switzerland). Formaldehyde (37%), acetone (ACS reagent), nitric and sulphuric acids (ACS reagents) were from Acros Organics (Geel, Belgium). Acetonitrile (HPLC Grade) was obtained from Fisher Scientific (Loughborough, UK). Ultrapure water was delivered by an Elga (High Wycombe Bucks, UK) Maxima HPLC system. Stock solutions (c.a. 10^{-3} M) of the carbonyls in ultrapure water were stored at 4 °C. These solutions were further diluted to afford the ca. 10^{-5} M solutions used to prepare the standard reacting solutions. **1** was obtained from crystalline DNSAOA-*t*-butyloxycarbamate by acidic deprotection of the *t*-BOC protecting group (Houdier et al., 2000). Stock solutions of **1** in water (typically 0.5-2 mM) were stored at -15 °C and melted just before use.

2.2. Sample collection

All snow and rain samples were collected in 60 mL borosilicated glass vials for EPA analysis (Kimble Glass Inc., Vineland, NJ) with PTFE/silicone-lined caps. Vials were preliminarily washed with ultrapure water and carefully rinsed immediately before sampling. After collection, samples were stored at -15 °C and thawed just before preparing the reacting solutions. For snow sampling, vials were left to cool to ambient temperature before being filled with snow by inserting them horizontally in the layer of interest. Depending on snow

density, water equivalent volumes typically ranging from 5 to 20 mL were collected. Frost flowers were collected at the sea-ice surface in a manner similar to snow samples. A glass funnel was used to collect our rain sample (20 mL) directly into a 60 mL glass vial. Cloud water samples were collected by a one stage cloud impactor made of stainless steel and aluminum (Kruisz et al., 1993) with a protection screen for the wind. With the air flow used ($86 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), the lower limit of the aerodynamic diameter of collected droplets was about $7 \mu\text{m}$, which ensured 80% collection efficiency. The sampling time ranged from 60 to 180 minutes, depending on the liquid water content of the cloud, and typically 30-60 mL of water was collected. Samples were kept frozen ($-15 \text{ }^\circ\text{C}$) in 100 mL borosilicated Duran® glass bottles (Schott, Mainz, Germany) until thawing and analysis.

2.3. Preparation of samples and standard reacting solutions

All derivatization reactions were performed in 1.8 mL clear glass Qsert vials capped with LectraBond PTFE/silicone septa (Waters, Milford, MA). Vials were preliminarily filled with HNO_3 (10% v/v) and allowed to stand for at least 1 h before being rinsed with ultrapure water. Experiments carried out to evaluate the derivatization processes and the performances of the method were conducted with reacting solutions prepared according to the procedure described below for natural samples, simply by replacing the sample aliquot with ultrapure water. To a 1.5 mL aliquot of freshly-melted sample were added typically 5-20 μL of the stock solution of **1** and, for catalyzed experiments, 2 μL of H_2SO_4 (10% v/v). Typically, the reaction mixture was allowed to stand for 36 h at room temperature, in a shaded area before HPLC analysis. Cloud water, brine and frost flower samples were diluted (usually a ratio of 2 to 10) with ultrapure water to reach a final volume of 1.5 mL. Standards were prepared with volumes of the natural sample and stock solution of **1** identical to those used for the sample preparation. Increasing volumes (typically 0-40 μL) of freshly prepared ca. 10^{-5} M carbonyl solutions were added to give the standard reacting mixtures.

2.4. HPLC system and elution modes

HPLC-Fluorescence analyses were carried out by a system made up of a Waters (Waters, Milford, MA) 600E Multisolvant Delivery System, a Rheodyne (Rheodyne, Cotati, CA) 7725i injection valve mounted with a 5 μL loop, and a Waters 474 fluorescence detector mounted with a 16 μL flow cell. Excitation and emission wavelengths were set to 330 and 530 nm, respectively. Emission slit bandwidth was set to 40 nm and RC filter mode with standard response was selected. The electronic gain was adjusted to 100 or 1000 depending on sensitivity requirements. Data acquisition and analysis were performed by using a Hercule 2000 chromatography interface (JMBS Developments, France) and the Galaxie

chromatography data software (Varian Inc., Palo Alto, CA). HPLC separations were carried out by using two different chromatographic conditions thereafter referred to as Isocratic Mode and Gradient Mode:

Isocratic mode. Column: Macherey-Nagel (Düren, Germany) Nucleodur C₁₈ column (5 µm particle size, 100 Å pore size, 4 x 250 mm). Flow rate: 1.25 mL min⁻¹. Eluent : 49/51 (v/v) H₂O/CH₃CN.

Gradient mode. Column: Dionex (Camberley, UK) Acclaim 120 C₁₈ column (3 µm, 120 Å, 4.6 x 150 mm). Flow rate: 1 mL min⁻¹. Gradient elution program: we used a concave gradient (curve 9 of the Waters 600E) which evolved from 68/32 to 43/57 (v/v) H₂O/CH₃CN within 8 min. HPLC continued on 43/57 (v/v) for a further 8 min before returning to initial conditions (i.e. 68/32 v/v) following a concave gradient (curve 7) within 3 min.

Fluorescence excitation and emission spectra of compounds **2b**, **3b** and **4** were scanned with the Waters 474 detector and Isocratic elution mode. An aliquot (5 µL) of a solution of each adduct (3.3 µM) was injected in the present HPLC system and the flow was interrupted when the solute of interest was located in the flow cell (stop-flow technique). Emission and excitation spectra were recorded over the 265-520 (λ_{em} = 530 nm) and 340-650 nm (λ_{ex} = 330 nm) ranges, respectively.

2.5. Mass spectrometry

Mass spectrometric identification of the GL and MG adducts was made by coupling an Electrospray Ionization Ion Trap Mass Spectrometer (LCQ Fleet, Thermo Fischer Scientific, Waltham, MA) with the HPLC-fluorescence system. Positive mode ionization was used, with a 5 kV spray voltage. Sheath gas and auxiliary gas-flow rates were set to 8 and 5 arbitrary units, respectively. Transfer capillary temperature and voltage were set at 275°C and 29 V, respectively. A tube lens voltage of 63 V was selected to minimize unwanted fragmentation and to keep clustering by the solvent to a minimum. Full-scan spectra were obtained in the 50-1000 amu range. Each full-scan spectrum was obtained by averaging the spectrum over the elution peak and subtracting the background spectrum measured immediately before and after the peak.

3. Results and discussion

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

Chromatographic identification of the DNSAOA oxime ethers of GL and MG was achieved by preparing a solution of **1** and of the dicarbonyls in ultrapure water. FA was added to the solution to serve as a reference. Carbonyl concentrations were chosen to match those expected for moderately-concentrated natural samples *i.e.* 0.15 μM . In accordance with the protocol described by Houdier et al. (Houdier et al., 2000) for routine analysis of linear aldehydes, a 10-fold molar excess of **1** vs total aldehydes was used and no catalyst was added. **Figure 1** shows a typical chromatogram of the mixture obtained after 36 h reaction. Isocratic chromatographic conditions used were close to those reported in (Houdier et al., 2000) for the separation of the DNSAOA adducts of C1-C4 linear aldehydes. Under these conditions **1**, DNSAOA-FA (**4**) and two peaks ($t_r = 15.2$ and 18.7 min), *a priori* attributable to the DNSAOA adducts of GL and MG, are clearly defined. Identification of the compounds eluting at 15.2 and 18.7 min as mono- (**2a** and **3a**) or bis-DNSAOA oximes (**2b** and **3b**) was achieved by coupling the HPLC system to an electrospray ion trap mass spectrometer. The full scan spectrum of the compound eluting at 15.2 min (**Figure 2a**) shows a base peak at m/z 783 corresponding to the molecular ion $[M + H]^+$ of **2b**. The intense ion at m/z 805, which corresponds to the sodium adduct $[M + Na]^+$, helps to confirm the bis-DNSAOA structure. A similar ESI spectrum (**Figure 2b**) was obtained for the peak eluting at 18.7 min where ions at m/z 797 (base peak) and m/z 819 can be attributed to the $[M + H]^+$ and $[M + Na]^+$ ions of **3b**, respectively. It is worth mentioning that each spectrum shows a peak at m/z $[M + 44]^+$ whose structure remains unelucidated. These spectra do not reveal $[M + (44)_n]^+$ ion series and we excluded contamination by polyethylene glycol, a common contaminant encountered in LC/MS systems. Nevertheless, similar $[M + 44]^+$ peaks were observed for compounds **1** and **4**, leading us to suppose that $[M + 44]^+$ ions at m/z 827 and 841 in **Figures 2a** and **2b** are in fact related to adduct ions formed with **2b** and **3b** and an unknown contaminant.

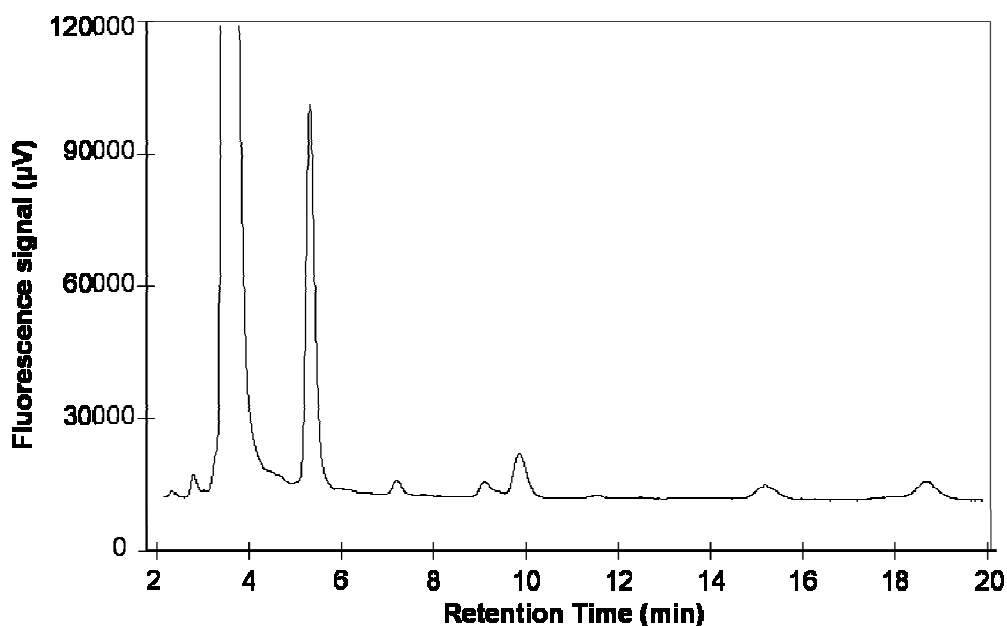


Fig. 1. Chromatogram of a mixture of **1** (5.0 μM) and of DNSAOA derivatives of FA, GL and MG (0.1 μM each). Retention times are 3.6, 5.3, 15.2, and 18.7 min, respectively. Peaks at $t_r = 7.2$ and 9.8 min are the DNSAOA adduct of AC and residual DNSAOA-tBoc (Houdier et al., 2000), respectively. HPLC conditions: Isocratic Mode.

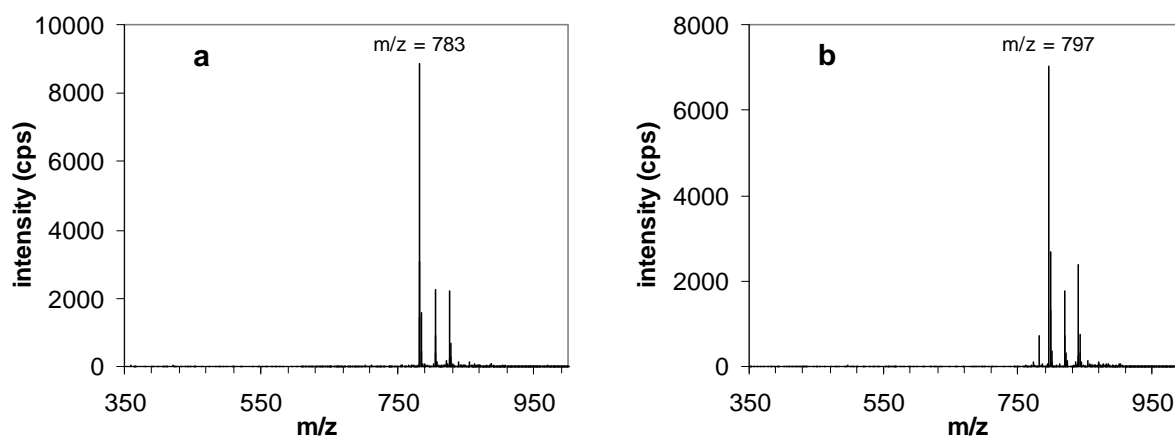


Fig. 2. Positive ion electrospray full-scan mass spectra of peaks eluting at 15.2 min (a) and 18.7 min (b).

Oximes of non-symmetric carbonyls exist as two syn (*Z*) and anti (*E*) stereoisomers. Only one peak for each derivative was observed on our chromatograms. This suggests that **2b** or **3b** formed as a sole isomer or that, if any, the different isomers coeluted. As revealed by single-crystal X-ray analysis, glyoxal dihydrazone ($\text{H}_2\text{NN}=\text{C}-\text{C}=\text{NNH}_2$), obtained by reaction of GL and hydrazine (NH_2-NH_2), crystallizes in the *s*-anti, *E*, *E* conformation (Chaloner-Gill et al., 1990). Carbon and nitrogen atoms were shown to be coplanar, allowing less steric hindrance and favoring conjugation along the molecular backbone. Obvious

similarities between dioxime ethers and dihydrazone skeletons encourage us to hypothesize that **2b** and **3b** are largely present as their *s*-anti, *E*, *E* isomers (**Scheme 2**).

No peaks demonstrating the presence of the mono derivatives **2a** and **3a** were visible on the chromatograms. As detailed in Section 3.3.4, the complete transformation of **2a** and **3a** into **2b** and **3b** was not achieved in the present experiments. Compounds **2a** and **3a** conserve a free carbonyl group that renders the molecule sufficiently polar to coelute with other adducts or, more certainly, with the excess of **1**. Nevertheless, as shown later in this paper, reaction completion leading exclusively to bis-derivatives was rendered possible by minor changes in reaction conditions. Taking the latter assertion into account, our results are in good agreement with the general observation that reaction of GL or MG with the classical DNPH reagent yields almost exclusively the bis-DNPH derivative (Jones et al., 1961; Gilbert and Brandt, 1975; Zurek and Karst, 1997; Richardson et al., 2000). Otherwise, more complex mixtures, containing numerous singly and doubly derivatized derivatives, seem to be obtained with oxyamino reagents (Matsunaga and Kawamura, 2000; Lapolla et al., 2003; Pacolay et al., 2006). In our case, even if co-elution of different isomers remains possible, observation of a single peak for **2b** and **3b** also greatly facilitate their quantification.

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

A qualitative inspection of the chromatogram in **Figure 1** shows that, for equivalent carbonyl concentrations, substantially smaller peaks were obtained for **2b** and **3b** than for **4**. The alteration of the fluorescence emission of **2b** and **3b**, presumably in relation with the bis-DNSAOA structure of these molecules, can be postulated. Fluorescence quenching may be caused by a wide variety of mechanisms (Lakowicz, 2006), including intermolecular or intramolecular interactions between fluorophores (self-quenching). Changes in both total fluorescence and emission peak position have been observed with molecules bearing two interacting dansyl (DNS) moieties (Kadirvel et al., 2008). To verify this possibility, excitation and emission spectra of **2b**, **3b** and, for comparison purposes, of **4** were recorded. All excitation and emission spectra exhibited similar shapes and, as expected for eluents with a ~50/50 H₂O/CH₃CN composition (Houdier et al., 1999), optimum excitation (λ_{ex}) and emission (λ_{em}) wavelengths lied in the 330-340 nm and 530-540 nm ranges, respectively. It is worth noting that no spectral shifts for λ_{ex} and λ_{em} were observed for **2b** and **3b** vs **4**. Single excitation and emission wavelengths can therefore be used along the whole chromatogram and, in this study, further use of λ_{ex} and λ_{em} of 330 and 530 nm will be made. If the stop-flow technique used to record the spectra does not allow a precise determination of the emission efficiencies of each adduct, qualitative comparison of the different spectra did not indicate any major loss or gain of fluorescence emission between **2b**, **3b** and **4**. Our results highlight

that both DNS units in **2b** and **3b** are not in close interaction and, in particular, strong π stacking interactions of the naphthalene rings can be ruled out. This reinforces our hypothesis that these derivatives exhibit a conformation characterized by the separation of the two DNS units. The DNSAOA design includes an acetamido bridge linking the $-\text{ONH}_2$ function to the dansyl moiety (Houdier et al., 1999; Houdier et al., 2000). This limits the influence of the nature of the reacting carbonyl compound on the fluorophore properties but, in our case, also separates the two DNS groups, thus limiting potentially adverse self-quenching. This structural particularity of **1** is clearly an asset for our method, especially when measuring α DCs. We concluded that the difference in the peak intensities observed in **Figure 1** between **2b**, **3b** and **4** cannot be explained by their intrinsic fluorescence emission features. Instead, reactivity differences between α DCs and FA may explain this observation and the following sections aim to provide a better understanding of the reaction patterns of **1** with GL and MG.

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

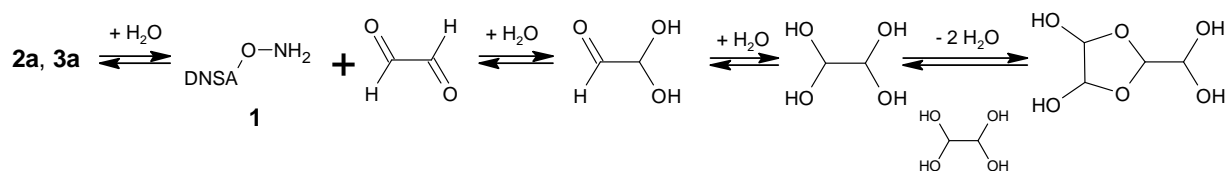
3.3.1. Preliminary calibration experiments

Oxyamino reagents are known to be more reactive than hydrazino ones (Fitzpatrick and Gettler, 1956). Whereas [reagent]/[Σ aldehydes] molar ratios higher than 100 and acidic catalysis are generally required with hydrazino reagents such as DNPH, Houdier et al. (1999;2000) showed that [DNSAOA]/[Σ aldehydes] ratios in the 10-20 range were sufficient to ensure complete derivatization of the C1-C4 aliphatic aldehydes present in low content samples, even without any H^+ catalyst addition. Preliminary calibration experiments were thus performed following conditions set out by Houdier et al. by preparing [**1**] = 6.9 μM standard solutions spiked at levels of 20 to 160 nM for GL, MG and FA. Linear regression slopes (R^2) of $0.49 \cdot 10^{10}$ (0.993) and $0.56 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}$ (0.989) for GL and MG, respectively, were measured after 36 h reaction time. Noticeably, these values were found to be significantly lower than that obtained for FA *i.e.* $3.56 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}$ (0.992). Subsequent reanalyses of the latter solutions showed that, whilst reaction between **1** and FA has reached completion after two days (identical calibration slopes, $R^2 > 0,995$), this was not the case with GL and MG for which calibration coefficients were shown to increase with increasing reaction times. However, due to repeated contacts between the reacting solutions and the air laboratory, contamination occurred and poor R^2 were obtained for the calibration curves. Consequently, it was not possible to evaluate satisfactorily the completion time for these reactions. Equilibrium between reactive and unreactive forms of GL/MG and/or inherent reactivity

differences may explain the differences we observed between α DCs and FA. These hypotheses are examined below.

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

As shown in **Scheme 3** for GL, carbonyl compounds in aqueous solution easily react with water to form partially or fully hydrated monomers (Betterton and Hoffmann, 1988). In the case of GL and MG, hydrated monomers can subsequently form acetal or hemiacetal oligomers (mainly dimers and trimers) (Chastrette et al., 1986; Hastings et al., 2005; Loeffler et al., 2006). All these compounds are unreactive toward **1**. Evaluating the reactivity of carbonyls with **1** therefore requires the understanding of their degree of hydration and oligomerization. Oligomers are likely to be present in the 40% w/w commercial solutions used to prepare the 10^{-3} M stock solutions of GL and MG. To ensure that hydrolysis of the oligomers can happen, these stock solutions were left to stand for days before use. Hydration constants ($K_h = [\Sigma \text{ hydrate monomers}]/[\text{free carbonyl}]$) of $2.3 \cdot 10^3$, $2.2 \cdot 10^5$ and $2.7 \cdot 10^3$ have been reported for FA, GL and MG, respectively (Betterton and Hoffmann, 1988). At low concentration, hydrated monomers thus largely dominate the carbonyl free form (i.e. the reactive form). This explains why a strong excess of derivatizing reagent is necessary to displace the equilibria shown in **Scheme 3** and to obtain full derivatization of the carbonyls. Assuming equivalent intrinsic reactivity for FA, GL and MG toward **1**, the proximity between $K_h(\text{FA})$ and $K_h(\text{MG})$, and the two orders of magnitude higher value for $K_h(\text{GL})$ should have led to similar slopes in the calibration curves for FA and MG and to a lower slope for GL. As shown in 3.3.1, different patterns are observed. These results lead us to assume that the differences observed do not result from insufficient excess of **1**, but are more probably due to a lack of reactivity of GL and MG in comparison to FA.



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

3.3.3. Effect of acid catalysis

The apparent poor reactivity of **1** with GL and MG contrasts with its relatively high reactivity with linear aldehydes. Indeed, derivatization of FA or AA in even nM snow samples was possible within a day and did not require any form of catalysis (Houdier et al.,

2000;Perrier et al., 2002;Domine et al., 2010). Interestingly, Lapolla et al. (2003), using the oxyamino PFBHA reagent, successfully performed derivatization of GL and MG at pH 3. They did not justify their choice, but the obvious similarities between PFBHA and DNSAOA led us to investigate the effect of H^+ catalysis on the reaction of **1** with GL and MG. **Figure 3** shows that adding a few μL of H_2SO_4 (10%, v/v) to the 1.5 mL reacting mixture results in significantly better yields for **2b** and **3b**. Optimum conditions were obtained with a 1.2 and 4 μL addition resulting in a factor of 2.8 and 4.1 higher peak areas than in the absence of catalysis for **2b** and **3b**, respectively. Calibration experiments were carried out using the same reactant concentrations as in the preliminary experiments described in 3.3.1, but with a 2 μL addition of H_2SO_4 10% leading to a pH of 2.3 for the reacting solution. Linear regression slopes (R^2) of $1.35 \cdot 10^{10}$ (0.994), $2.02 \cdot 10^{10}$ (0.991) and $3.62 \cdot 10^{10} M^{-1}$ (0.994) were inferred from the curves obtained for **2b**, **3b** and **4**, respectively. Comparison between the uncatalyzed and catalyzed experiments shows that, while the slopes for **4** are similar, thereby confirming complete derivatization of FA, **2b** and **3b** slopes are enhanced by a factor of 2.8 and 3.6, respectively. We tested that, under acidic conditions, increasing **[1]** up to a **[1]/[Σ aldehydes]** molar ratio of 50 did not lead to any increase in the calibration slopes, confirming that a ratio of 10 was sufficient to reach completion. It is also noteworthy that, despite the structural differences that exist between mono- and bis-DNSAOA derivatives, slopes for **2b** and **3b** are only a factor of 1.6 and 2.7 lower than that of **4**. This strengthens our previous conclusions that the two dansyl units in **2b** and **3b** only interact weakly.

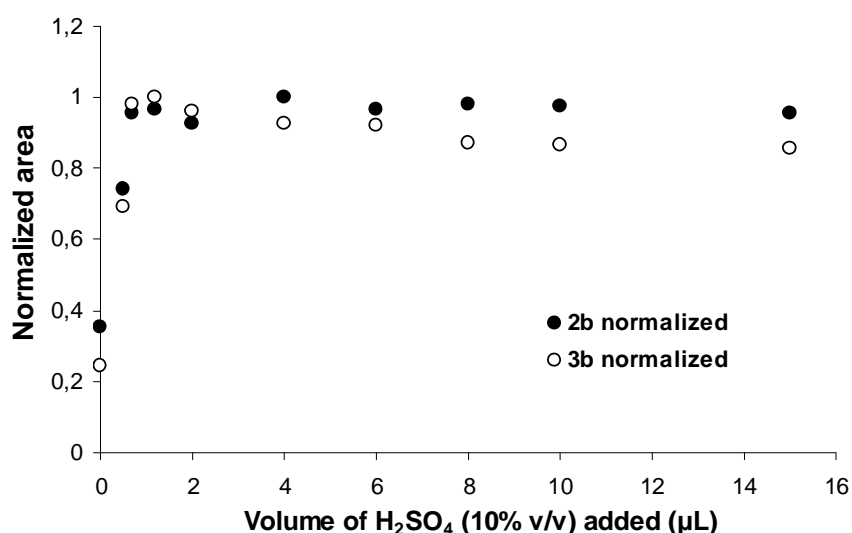
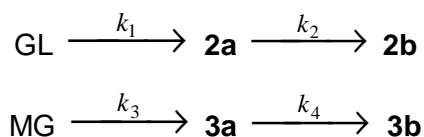


Fig. 3. Addition of variable volumes of H_2SO_4 10% (v/v) and effect on the peak area of **2b** and **3b** measured after 36h reaction times. Areas were normalized to the largest peak area observed. Initial conditions : $[GL] = 71 \text{ nM}$, $[MG] = 81 \text{ nM}$, $[1] = 2.6 \mu\text{M}$.

3.3.4. Kinetic experiments

Reaction kinetics for the derivatization of GL and MG by **1** were determined with the aim of evaluating the appropriate reaction times, but also to provide preliminary clues for the understanding of the mechanism of H⁺ catalysis. Experiments were carried out at room temperature (18 °C) in the presence or absence of H⁺ catalysis (pH 2.3) by using initial GL and MG concentrations of c.a. 0.15 μM. The concentration of **1** was 6.75 μM for catalyzed reactions, and was increased to 50 μM for uncatalyzed reactions in order to compensate for the anticipated longer reaction times. Formations of **2b** and **3b** were monitored as a function of time by HPLC analysis. **Figure 4** presents the curves that were obtained for the catalyzed experiments. Time evolution for the formation of **4** was also plotted for comparison purposes. If the time evolution of [**4**] displays a typical pseudo-first-order (PFO) kinetics plot, the upward curvature of the [**2b**] and [**3b**] curves observed at short reaction times reveals that their formations display the kinetic behavior of two consecutive reactions. To the best of our knowledge, such kinetics have never been reported for the derivatization of dicarbonyls, even with the classical DNPH reagent with which only PFO kinetics have ever been described (Gilbert and Brandt, 1975; Lee and Zhou, 1993). The kinetics of consecutive reactions for GL and MG can be summarized as follows:



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

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

$$[\mathbf{2b}] = [GL]_0 \cdot \left[1 - (k_2 \cdot e^{-k_1 t} - k_1 \cdot e^{-k_2 t}) / (k_2 - k_1) \right] \quad (2)$$

Equivalent relations **(3)** and **(4)** involving k_3 and k_4 can be written for MG. Curve fitting [**2b**] and [**3b**] experimental data to predicted values, obtained through **Eq. 2** and **4**, was used to derive the { k_1 - k_4 } and { k'_1 - k'_4 } PFO constants reported in **Table 1**, where unprimed and primed constants refer to H⁺ catalyzed and uncatalyzed kinetics, respectively. Best fits were obtained by minimizing the sum of absolute errors (SAE) between experimental and predicted values. At this stage it is important to point out that switching k_1 and k_2 or k_3 and k_4 in **Eq. 2** and **4** would lead to strictly identical theoretical curves. The possibility to determine { k_1, k_2 } and { k_3, k_4 } by using **Eq. 1** and **3**, would have more efficiently constrained our

constant determination by the mere **Eq. 2** and **4**. Regrettably, mono-adducts **2a** and **3a** were not measurable on our chromatograms (see 3.1) and concentrations for [**2a**] and [**3a**] plotted in **Figure 4** were calculated by transposing the corresponding rate constants into **Eq. 1** and **3**. Nevertheless, fairly close fits between observed and calculated [**2b**] and [**3b**] were obtained. We thus believe that the rate constants reported here provide a reasonable representation of the relative reactivities of GL and MG, but also that they clearly depict the influence of H^+ catalysis on the kinetics of **1** with α DCs.

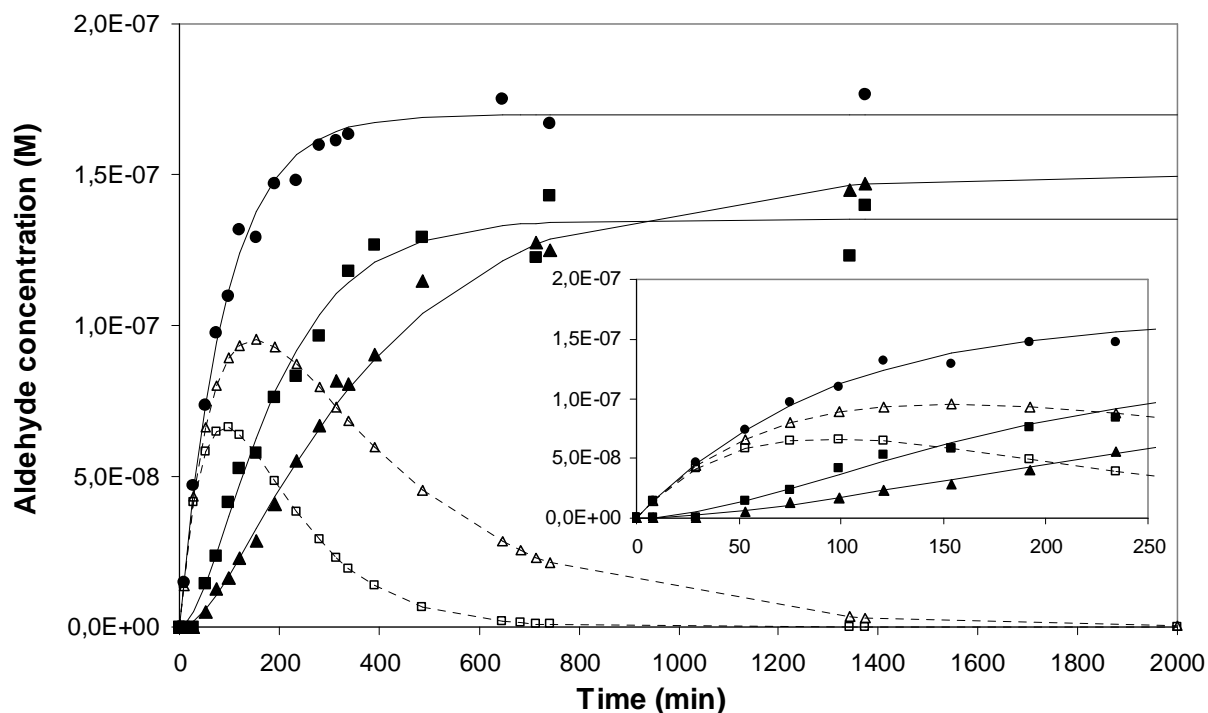


Fig. 4. Rate of formation of **2b** (■), **3b** (▲) and **4** (●) at 18°C in presence of H^+ catalysis (pH = 2.3). Solid lines are the theoretical curves giving the best fits with experimental data. Open symbols (□, Δ) are the calculated concentrations for mono-DNSAOA derivatives **2a** and **3a**, respectively. Initial concentrations (in μ M): [FA] = 0.17, [GL] = 0.14, [MG] = 0.15, [**1**] = 6.75.

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

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

Reaction	Acid catalyzed kinetics ^a			Uncatalyzed kinetics ^b		
	k_i (min^{-1})	SAE ^c	k_i^{II} ($\text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$)	k_i (min^{-1})	SAE	k_i^{III} ($\text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$)
GL \rightarrow 2a	$k_1 = 0.0135$	8.4 (n = 17)	$k_1^{II} = 2007$	$k'_1 = 0.0169$	5.7 (n = 10)	$k_1^{III} = 354$
2a \rightarrow 2b	$k_2 = 0.0076$		$k_2^{II} = 1130$	$k'_2 = 0.0165$		$k_2^{III} = 272$
MG \rightarrow 3a	$k_3 = 0.0124$	4.2 (n = 17)	$k_3^{II} = 1843$	$k'_3 = 0.0148$	9.5 (n = 10)	$k_3^{III} = 260$
3a \rightarrow 3b	$k_4 = 0.0030$		$k_4^{II} = 446$	$k'_4 = 0.0124$		$k_4^{III} = 238$

^a: [1] = 6.75 μM ^b: [1] = 50 μM ^c: SAE: Sum of absolute errors (in 10^{-8} M); n: number of data points considered in curve fitting

To facilitate comparison between catalyzed and uncatalyzed experiments, second order rate constants k_i^{II} and k_i^{III} , obtained by dividing PFO constants by [1], are reported in **Table 1**. As highlighted by the systematically higher k_i^{II} constants, H^+ catalysis seems to be effective for both GL and MG and for both consecutive reactions. Interestingly, the highest catalytic efficiency was observed for the first reaction step that lead to **2a** and **3a**, with $k_i^{II} \div k_i^{III}$ ratios of 5.7 and 7.1, respectively. To better compare with catalyzed experiments, we used our k_i^{III} constants and assumed [1] = 6.75 μM to calculate 95% reaction times of ~36 and 43 h for GL and MG, respectively. Rather long reaction times are thus required to ensure derivatization completion without H^+ catalysis and are likely to explain why MG and GL give smaller peaks relative to that of FA in the chromatogram of **Figure 1**. Indeed, [1] was only 5 μM in these experiments, and even longer reaction times would have been necessary to fully derivatize GL and MG.

Jencks (1959), studying the reaction between hydroxylamine (NH_2OH) and carbonyl compounds, showed that overall reaction rates were maximal at pH 4-5 for most carbonyls. However reactions of NH_2OH with GL or MG were not studied. Most hydrometeors are slightly acidic and this explains why Houdier et al. (2000) did not use H^+ catalysis when analyzing single carbonyls in their samples. As we aimed to develop a method capable of measuring both αOCs and linear carbonyls, we checked the influence of H^+ catalysis (pH = 2.3) against the reaction kinetics of **1** with FA and AC. AC is poorly reactive toward **1** (Houdier et al., 2000), but can serve as a simple model for the keto group of MG. Experiments were carried out at 18 $^\circ\text{C}$ using a large excess of **1** to ensure PFO conditions. In agreement with Jencks's experiments, derivatization of FA was shown to be faster in non-acidic medium with k^{II} and k^{III} values of 960 and 2260 $\text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$, respectively. This result clearly goes against the observation that rate constants for the additions of **1** to the aldehydic carbons of GL and MG were systematically higher in acidic media ($k_{1-3}^{II} > k_{1-3}^{III}$). As expected, rather low kinetics were measured for AC, with k^{II} and k^{III} rate constants of 16.1 and 15.6 $\text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$, respectively. The observation of quasi-equivalent values contrasts with the factor-of-

two catalysis effect observed between k''_4 and k''_4 for the addition to the keto carbonyl of MG. Although still preliminary, our results point out that single carbonyls and α DCs exhibit distinctively different reactivities but also different behaviors toward H^+ catalysis. Understanding the structure vs reactivity relationship for the reaction of oxyamino reagents (such as **1**) with single or polyfunctional carbonyls is thereby clearly a complex task that will require further experimental investigations as well as theoretical calculations.

3.4. HPLC conditions for concomitant separation of HA, GL, MG and linear carbonyls

HA has rarely been measured in environmental water samples. A simple explanation for this lies in the fact that this molecule was not systematically sought, but also that it is difficult to identify on chromatograms. Indeed, using Isocratic Mode HPLC conditions (49/51 (v/v) H_2O/CH_3CN), addition of HA to a solution of **1** resulted in an unchanged chromatogram. Compound **5** bears a free hydroxyl function which makes the molecule sufficiently polar to coelute with **1**. Although we achieved separation of **1** and **5** by using isocratic elution with H_2O/CH_3CN binary eluents containing more than 65% (v/v) water, such a composition was not suitable for elution of the less polar GL and MG derivatives at reasonable retention times. Gradient elution mode was thus selected and several gradient programs were investigated with the aim of separating **1** and **5**, but also to allow the simultaneous measurement of GL, MG and of single carbonyls within the shortest time. The best compromise between separation of the different adducts and run length was obtained by running the gradient program fully described in 2.4. As shown in **Figure 5**, **1** and **5** (Z+E isomers) separate well. DNSAOA adducts of FA (**4**), AA and AC separate in the 12.5-14.5 min range and those of GL and MG in the 18-20 min range.

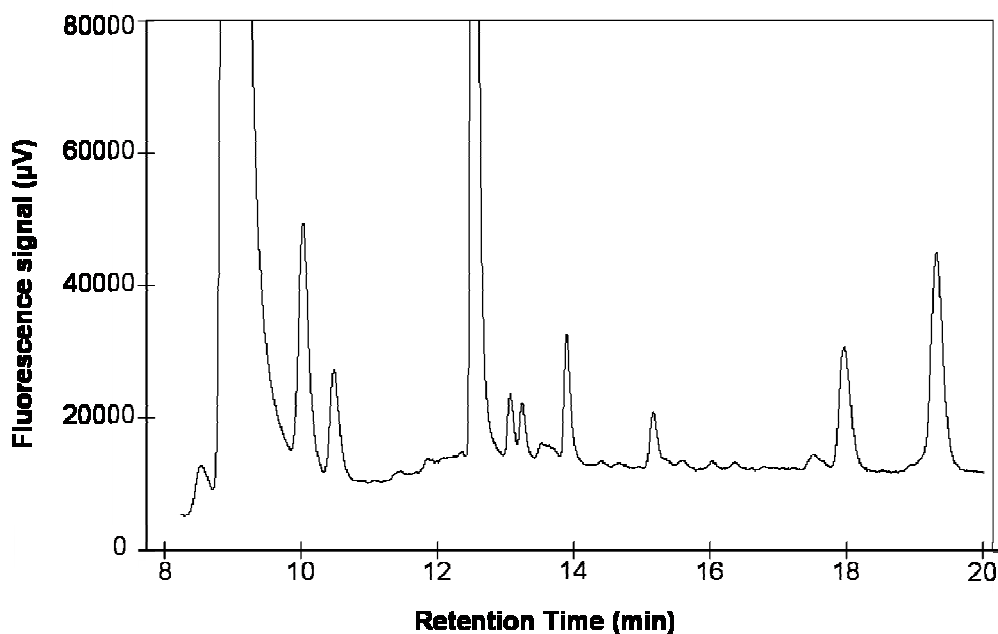


Fig. 5. Chromatogram of a mixture composed of **1** and DNSAOA oximes of HA, FA, AA, AC, GL and MG. Retention times in min (compound): 9.1 (**1**); 10.1 and 10.5 (**5**, Z + E isomers); 12.6 (**4**); 13.1 and 13.3 (AA adducts, Z+E isomers); 14.0 (AC adduct); 18.1 (**2b**); 19.5 (**3b**). HPLC conditions: Gradient Mode. Fluorometer gain :100.

3.5. Reactivity of HA with **1**

Kinetics for the formation of **5** were determined at 18 °C using concentrations of HA and **1** of 0.15 and 6.75 µM, respectively. The time-evolution of the peak area of **5** (sum of the Z+E peaks) showed a plot characteristic of first order kinetics. PFO and second order constants of 0.072 and 0.0030 min⁻¹ and of 1070 and 446 M⁻¹ min⁻¹ were derived from the plots obtained for the H⁺ catalyzed and uncatalyzed reactions, respectively. A 95% completion time of 6.9 h in catalyzed experiments, less than that of GL at equivalent concentrations of **1**, was calculated. Although the factor of 2.4 between uncatalyzed and catalyzed rate coefficients was lower than that measured for GL and MG, this result contradicts what we observed for FA. As observed with αDCs, compounds belonging to the hydroxy-aldehyde family seem to exhibit reactivity patterns different from those of simple aldehydes, and strengthen the need for further studies if one aims to correlate the structure of single or polyfunctional carbonyls to their reactivity.

3.6. Summary of reactivity studies

To summarize, derivatization of GL, MG and HA by **1** clearly benefits from the addition of H⁺ catalyst (up to pH 2) to the reacting solution. Using [**1**] of 6.75 µM, derivatization of mixtures of GL, MG and HA is complete after c.a. one day reaction. Although the reactivity of

FA appears to be higher in non-acidified media, curves in **Figure 4** show that completion time for FA at pH = 2.3 remains shorter than that of GL and MG. Inevitable contamination of the reacting solution by impurities in the solution of **1** (see 3.7.3) limits the use of [**1**] to less than 10 μM to permit the analysis of nM-level samples. In practice, analysis of real samples were carried out by using concentrations of **1** in the 3-10 μM range and we allowed reaction mixtures to react 36 h at room temperature to ensure the full derivatization of all carbonyls.

3.7. Method validation and sensitivity studies

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

3.7.1. Linearities

The linearities for derivatized aldehydes **2b**, **3b**, **4** and **5** were established over 7 to 170 and 13 to 270 nM ranges for αOCs and FA, respectively (**Figure 6**). For these experiments, the electronic gain of the fluorometer was set to 1000 to favor a high sensitivity. As shown in **Table 2**, all calibration curves showed good R^2 values (> 0.995). Calibration slopes for **2b**, **3b** and **4** ranged from 1.8 to $4.3 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1}$. The linearity has also been verified for each carbonyl and for concentrations up to 1.5 μM . To avoid detector saturation, the fluorometer gain was lowered to 100, and slopes a factor of *ca.* ten times lower than that at gain 1000 were measured. Slopes obtained at gain 1000 are an order of magnitude higher than those reported in section 3.3.3 under Isocratic Mode conditions. This results from the change in the electronic gain but also from the eluent composition which was CH_3CN -richer when these compounds eluted with the gradient. Indeed, the DNS fluorophore is sensitive to environmental polarity and fluorescence emission increases in CH_3CN -rich mixtures (Houdier et al., 1999;Lakowicz, 2006). The intercept of the calibration curve for **4** represents the initial contamination carried by **1**. Here, it represents 14 nM i.e. less than 0.3% of the initial [**1**]. The intercepts of the calibration curves for **2b**, **3b** and **5** varied only slightly from zero, illustrating the absence of contamination due to the **1** solution.

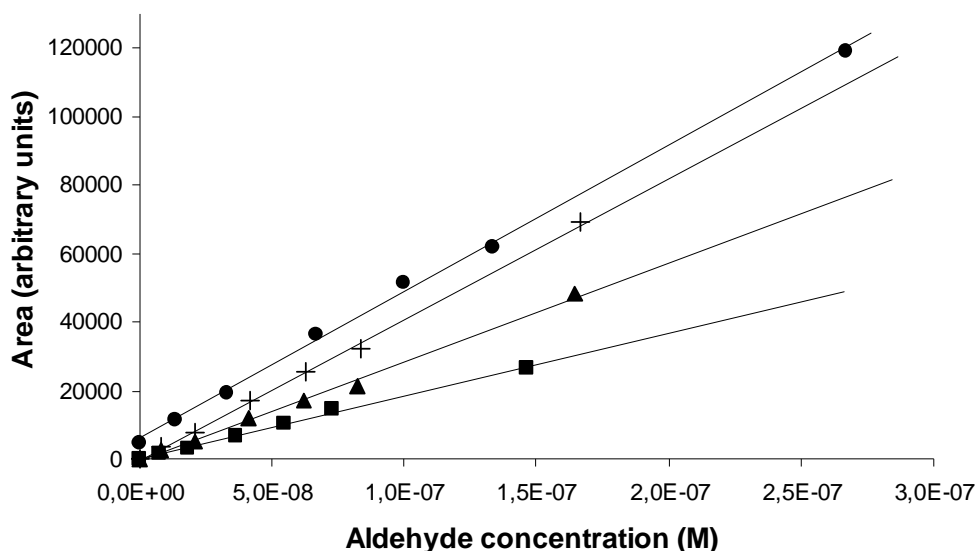


Fig. 6. Calibration curves for FA (●), GL (■), MG (▲) and HA (+) obtained using gradient elution mode. Reaction conditions: [1] = 5 μ M, pH = 2.3, reaction time: 36 h. The solid lines are the least-squares fits of the data. Linear regression equations are reported in **Table 2**. HPLC conditions: Gradient Mode. Fluorometer gain: 1000.

3.7.2. Accuracy

Random and systematic errors associated with the analytical procedure were determined to evaluate the overall accuracy of the method. Results are summarized in **Table 2**. Random errors may result from the preparation of the reacting solution but also from the derivatization reaction itself. This type of error (subsequently referred as δ_{react}), was evaluated through the assay of three identical solutions made of purified water spiked at concentration levels of 7.3, 8.2, 13.3 and 8.3 nM for GL, MG, FA and HA, respectively. The relative standard deviation (RSD) of the concentrations calculated by using the linear regressions detailed in **Table 2** was less than 6% for all targeted compounds. A RSD of 5.5% at the 7 nM level was calculated for GL. This value is comparable to the RSD of 7% (20 nM) and 5.4% (30 nM) reported by Takeda et al. (Takeda et al., 2006) and Kieber and Mopper (Kieber and Mopper, 1990). Small variations of the eluent composition, fluctuations of the fluorometer lamp intensity as well as imprecision in peak integration are also potential sources of random error. This error referred as to the instrumental error (δ_{inst}), was assessed through replicate injections ($n = 5$) of one of the spiked solutions, resulting in a RSD below 4% for all the carbonyls. Systematic errors (δ_{sys}) were determined from the tripled assay of the spiked solutions described above and were expressed in terms of recovery percentage of the theoretical concentrations. Recoveries (mean values for the $n = 3$ spiked solutions) were found to lie in the range 96.6-104.0%. Taking into account these three sources of errors and

assuming these to be independent, we calculated the overall method accuracy as the square root of the sum of the squares of all error types. In this calculation δ_{sys} was the deviation from 100% to which was added the RSD of the corresponding recovery. Overall accuracies range from 3.6% for HA to 7.2% for GL. Matsunaga and Kawamura (2000) reported that the GC/FID response for the HA derivative of BHA deviates somewhat from the linear regression line. They concluded that the measurement of hydroxycarbonyls was less accurate than that of the other carbonyls studied, including GL and MG. As shown by the R^2 value of 0.998 for the calibration curve and the good accuracy obtained for HA *i.e.* 3.6%, we did not encounter the same problems when derivatizing HA with **1**.

3.7.3. Sensitivity

A major factor in determining the sensitivity of the method is the contamination level of the **1** solution added to the analyzed sample. Contamination generally occurs while synthesizing **1** by acid deprotection of its precursor, DNSAOA-*t*-butyloxycarbamate (Houdier et al., 2000). Indeed, solvents used may contain carbonyls but may also solubilize atmospheric carbonyls during the reaction. The level of contamination was determined for a given **1** solution, before its use for analytic purposes, as described in (Houdier et al., 2000). FA is the main atmospheric carbonyl and this explains why we systematically observed contamination by **4** which ranged, depending on the deprotection experiment, between 0.1 to 1% of [**1**]. We never observed any contamination by **2b**, **3b** or **5** of the solution obtained immediately after the deprotection step. The **1** solution was kept frozen and was thawed just before use. By increasing the contact time between air and the **1** solution, freezing/thawing cycles resulted in increasing contamination levels for **4** but also in the apparition of traces of **2b** or **3b** never exceeding 0.5% of [**1**]. We never observed such contamination for **5**. The limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) for GL, MG and HA were determined by deeming that the **1** solution contained no traces of **2b**, **3b** and **5**. They were estimated as the amounts for which the signal to noise ratio was 3:1 and 10:1, respectively. The LOD and LOQ for FA were defined as the equivalent concentration of 3 and 10 times the standard deviation of the $n = 5$ replicate analyses of the 13 nM standard solution. LOD and LOQ are reported in **Table 2** along with minimum detectable quantities (MDQ) obtained by multiplying the LOD by the volume of the injection loop (5 μL). The LOD (respectively MDQ) achieved were in the 0.1-0.3 nM (0.6-1.4 fmole) range for αOCs and was 0.8 nM (4 fmole) for FA.

3.7.4. Comparison with published sensitivities

The intricacy in comparing our sensitivity values for α OCs to those found in existing publications lies in the fact that, for most techniques, the analysis of low content samples was rarely straightforward. Indeed, preconcentration of the samples implying either extraction by organic solvents (Gunz and Hoffmann, 1990; Kawamura, 1993; Munger et al., 1995; Matsunaga and Kawamura, 2000; Matsumoto et al., 2005), coated stir bars (Neng et al., 2007) or C18-cartridges (Kieber and Mopper, 1990; Zhou and Mopper, 1997), or the use of a preconcentration column (Takeda et al., 2006; Zhou et al., 2009) was often required to reach the desired sensitivity. Large injection volumes were also frequently used to compensate for the lack of sensitivity (Gunz and Hoffmann, 1990; Kieber and Mopper, 1990; Lee and Zhou, 1993; Zhou and Mopper, 1997; Takeda et al., 2006). LOD values found in literature studies for a selection of methods along with their main features are reported in **Table 3**. The highest sensitivities were reported by Zhou and Mopper (1997), with LOD values as low as 0.05 nM for both GL and MG. In that case, samples were derivatized by DNPH and pre-concentrated by a factor of 50 before HPLC analysis. Such preconcentration steps may render the analytical procedure somewhat tedious but can also generate some bias due to cumulative operations and possible loss of materials. The use of large injection volumes may also result in peak broadening, altering peak separation and quantitation. Advantageously, studies by Wang et al. (2009), Hara et al. (1988) and Igawa et al. (1989) did not resort to preconcentration steps nor to large injection volumes. MDQ of 0.8 (GL) and 1.2 pmole (MG) from Wang et al. probably represent the current limits of what can be expected from the use of the widespread DNPH-HPLC-UV technique. MDQ below 0.1 pmole for both GL and MG were reported by Hara et al. who used fluorescent 1,2-diamino-4,5-methylenedioxybenzene (DMB) as a derivatizing reagent. Nonetheless, this method is specific for α DCs and neither HA nor linear aldehydes can be measured. Because they are straightforward techniques, sensitivities reported for the last cited methods can be directly compared to our values. The DNSAOA method indubitably exhibits higher sensitivities compared to the other methods. Our method clearly benefits from the intense fluorescence of the DNSAOA molecule, which also makes possible a simple analytical procedure and the use of relatively small sample (typically 1.5 mL) and injection volumes (5 μ L). As illustrated by the lower LOD we obtained for FA, we wish to emphasize that such high sensitivities are strongly dependent upon the purity of the DNSAOA solution used, and that particular care has to be taken to preserve this solution.

Table 2. Analytical performances of the method for the determination of GL, MG, HA and FA.

Aldehyde (adduct)	Linear regression equation ^a	R ²	Concentration of the spiked solution (nM)	δ_{react} (RSD, %, n=3)	δ_{inst} (RSD, %, n=5)	Recoveries (mean value \pm RSD, %, n=3)	Overall Accuracy (%) ^b	LOD (nM)	LOQ (nM)	MDQ (fmole)
GL (2b)	$y = 1.84 \cdot 10^{11} x + 183$	0.9969	7.3	5.5	3.9	101.1 \pm 5.5	7.2	0.27	0.90	1.4
MG (3b)	$y = 2.89 \cdot 10^{11} x - 456$	0.9958	8.2	4.2	3.3	99.8 \pm 4.2	5.7	0.17	0.57	0.9
FA (4)	$y = 4.27 \cdot 10^{11} x + 6080$	0.9982	13.3	3.2	2.0	104.0 \pm 3.3	4.6	0.80	2.67	4.0
HA (5)	$y = 4.11 \cdot 10^{11} x - 347$	0.9985	8.3	2.2	1.5	96.6 \pm 2.1	3.6	0.12	1.07	0.6

^a: "y" is the area (in arbitrary units); "x" is the concentration of the carbonyl in M.

^b: $\sqrt{(\delta_{\text{react}})^2 + (\delta_{\text{inst}})^2 + (\delta_{\text{sys}})^2}$ with $\delta_{\text{sys}} = \{\text{abs}(100 - \text{recovery } \%) + \text{RSD}\}$

Table 3. Reported sensitivities for the measurement of GL, MG and HA in environmental water samples obtained from a selection of methods.

Study: Authors (Ref)	Derivatizing Reagent	Inj. vol. (μL)	LOD in nM (MDQ) ^a in pmole			Preconcentration step	Application to
			GL	MG	HA		
Gunz and Hoffmann (1990)	DNPH	500	80	10	n.m. ^b	Liquid extraction	Snow
Zhou and Mopper (1997)	DNPH	2000	0.05	0.05	n.m	Cartridge extraction	Sea water
Matsumoto et al. (2005)	DNPH	^c	235	174	51	Liquid extraction	Rain, fog water
Takeda et al. (2006)	DNPH	100	3	n.m	n.m	Preconcentr. column	Drinking water
Wang et al. (2009)	DNPH	20-50	40 (0.8)	60 (1.2)	n.m	No	Rain
Hara et al. (1998)	DMB	10	8 (0.08)	7 (0.07)	n.m	No	No application
Neng et al. (2007)	DAN	20	0.25	0.35	n.m	Stir bar extraction	Tap water
Kawamura (1993)	BF ₃ /n-butanol	50	0.86	0.69	n.m	Liquid extraction	Polar snow, rain
Igawa et al. (1989)	MBTH	100	190 (19)	99 (9.9)	55 (5.5)	No	Fog water
Lee and Zhou (1993) ^d	DNPH	1230	1.5 (1.9)	3.1 (3.8)	6.2 (7.6)	No	Air (coil technique)
This work	DNSAOA	5	0.27 (0.0014)	0.17 (0.0009)	0.12 (0.0006)	No	Snow, cloudwater

^a: MDQ are given only for methods that do not require any preconcentration step

^b: not measured

^c: not mentioned

^d: see also Zhou et al. (2009) for subsequent developments

Table 4. Analysis of natural samples.

Sample	Type	Origin	Sampling date	HPLC mode	Dilution	[FA] nM ^a	[GL] nM	[MG] nM	[HA] nM
a ₁	Surface snow	Barrow land	March 2009	Isocratic	No	98.9 (5.7)	37.1 (3.3)	6.5 (0.9)	n.mb
a ₂	Surface snow	Barrow land	March 2009	Isocratic	No	105.3 (15.3)	14.6 (1.4)	4.8 (0.6)	n.m
a ₃	Precipitating snow	Barrow land	April 2009	Gradient	No	92.8	13.9	1.9	7.0
a ₄	Depth hoar (-23 cm) ^c	Barrow land	March 2009	Isocratic	No	267.3 (3.1)	73.9 (2.5)	18.1 (0.4)	n.m
b ₁	Frost flowers	Barrow sea ice	May 2009	Isocratic	Yes	5392.8 (161.2)	439.7 (19.3)	629.4 (13.8)	n.m
b ₂	Frost flowers	Barrow sea ice	May 2009	Gradient	Yes	3298.9	114.0	112.0	351.5
b ₃	Brine on sea ice	Barrow sea ice	March 2009	Isocratic	Yes	1063.0 (3.6)	22.0 (0.4)	35.9 (0.6)	n.m
b ₄	Windpacked snow	Barrow sea ice	March 2009	Isocratic	No	87.8 (13.5)	20.4 (1.0)	3.3 (1.2)	n.m
c	Alpine Snow (-1 m) ^c	Col du Dôme ^d	May 2009	Gradient	No	278	7.0	2.4	10.9
d	Rain	Grenoble ^e	April 2010	Gradient	Yes	1155	14.0	11.0	25.7
e ₁	Cloud water	puy de Dôme ^f	Winter 2008-2009	Gradient	Yes	3260.1	359.6	23.3	730.7
e ₂	Cloud water	puy de Dôme	Winter 2008-2009	Gradient	Yes	1748.3	420.6	385.0	1514.9
e ₃	Cloud water	puy de Dôme	Winter 2008-2009	Gradient	Yes	6977.0	2288.9	1099.4	2336.2

^a: Values in parenthesis are the standard deviations calculated over triplicate samples. In this case, given concentrations are the average values.

^b: Not measured.

^c: Sampling depth.

^d: Mont-Blanc range, France, 4250 m a.s.l.

^e: Sample was collected in the vicinity of the laboratory, Grenoble University campus, France

^f: Centre of France, 1465 m a.s.l.

3.8. Application to natural samples

The proposed method was applied to the determination of α OCs and linear carbonyls (for clarity, only FA levels are reported) in a series of samples chosen for their different origins and concentrations. Sample description and concentrations are summarized in **Table 4**. Over 250 samples were collected during the Ocean Atmosphere Sea Ice Snowpack (OASIS) intensive campaign held in Barrow (Alaska) in winter 2009. The full dataset and a comprehensive interpretation of their significance in terms of atmospheric chemistry will be examined elsewhere. Analyses were performed on-site and, for practical reasons, Isocratic Mode was generally used during the campaign, which explains why HA was not systematically measured. To evaluate the snowpack spatial heterogeneity (mainly due to wind remobilization) some snow samples were tripled and standard deviations of their concentration distribution were reported in **Table 4**. In clean air conditions, and in the absence of any particular atmospheric phenomenon, concentrations of samples a_{1-3} were typical of what we observed throughout the entire campaign for surface snow samples. In all samples, FA was found to be the dominant carbonyl, followed by GL and MG. To our knowledge, apart from the GL and MG concentrations reported by Kawamura (1993) for a snow sample collected in Greenland, these data provide the first determination of GL, MG and HA (sample a_3) in polar snow. Our alpine snow sample (c) exhibits higher FA concentration than polar snow, but levels for α OCs were surprisingly lower than in samples a_{1-4} , raising the question of the sources of α OCs in these particular environments. It is noteworthy that, in a general manner, and especially during the OASIS campaign, we only measured very few samples with α OC concentrations below the LOQ of the method.

Frost flowers (FF) are highly saline (up to $100 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$) ice crystals that grow on young sea ice. Elevated salinities ($> 10 \text{ g L}^{-1}$) were shown to reduce the reactivity of **1** with carbonyls (Houdier and Barret, unpublished results). FF (b_{1-2}) and brine (b_3) samples were thus diluted by a factor of ca. 10 to reduce the salinity. Our data, which also provide the first measurements of the carbonyl content of FF and brine, are characterized by substantial concentrations for all carbonyls. Throughout their growth, FF wick up and concentrate the solutes present in the brine that generally covers the sea ice. This mechanism has been described to explain the elevated salinity of FF (Alvarez-Aviles et al., 2008) and may provide explanations for the staggering concentrations we measured. The observation of greater carbonyl levels in FF than in brine gives credence to this hypothesis. Bacteria were also shown to be present at high levels in FF (Bowman and Deming, 2010) and one cannot rule out the production of the carbonyls studied here through biological activity. Nevertheless, our FF data remain sparse and other field studies and laboratory experiments will be required to

better understand the processes responsible for the remarkable concentrations we measured during this campaign.

Samples e₁₋₄ belong to a series of cloud water samples from continental origin collected at the puy de Dôme mountain (France) in the course of the winter 2008-2009. Concentration levels for FA, GL and MG have been reported in rain or cloud water, but only a few studies have accounted for HA concentrations (Matsunaga and Kawamura, 2000; Matsumoto et al., 2005). As illustrated by samples d and e₁₋₃, we generally found that HA concentrations were higher than the ones of GL and subsequently MG. This result corroborates those of Matsunaga and Kawamura (2000) who interpreted the abundance of HA by the fact that it can form a cyclic hemiacetal dimer much less reactive toward oxidation than the free HA molecule. Neglecting other minor carbonyls such as AA or AC, GL, MG and HA contribute between 40 and 75% of the carbonyl carbon content of samples e₁₋₃. In the case of sample e₂, the contribution of HA to the carbonyl carbon content approaches 45%. The knowledge of GL, MG and HA concentrations in cloud water is critical if one wants to understand the processes that will subsequently yield SOA. In particular, our results lead us to emphasize the importance of measuring HA when analyzing cloud water chemical composition with this aim in mind.

4. Conclusions

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

Acknowledgements

This work was supported by the LEFE CHAT program of CNRS-INSU and Université Joseph Fourier of Grenoble. We would like to thank the Auvergne region for the PhD grant to T. Charbouillot. We also thank Laurent Arnaud for assistance in recording fluorescence spectra,

Delphine Six for sampling snow at the Col du Dôme and Annielle Tapper for her fruitful comments on the manuscript.

Chapitre V

Acétaldéhyde, Glyoxal et Méthylglyoxal à Barrow

V.1 Introduction

Les développements analytiques réalisés (Cf chapitre IV) permettent d'envisager la mesure, non seulement du formaldéhyde (FA) et de l'acétaldéhyde (Ac) (mesure routinière avant lesdits développements), mais également de composés carbonylés α -oxygénés (α OCs) d'importance atmosphérique comme le glyoxal (GL), le méthylglyoxal (MG) ou l'hydroxyacétaldéhyde (HA). La sensibilité élevée de cette méthode autorise également la mesure de ces espèces dans une matrice aussi diluée que la neige polaire.

Comme évoqué précédemment, cette méthode a été employée au cours de la campagne polaire OASIS pour la mesure de nombreux échantillons. Le suivi temporel de [FA] dans la neige de surface que nous avons conduit, associé aux mesures (effectuées par d'autres équipes) de la pression partielle de FA nous ont permis de proposer un modèle d'échange de FA entre la neige et l'atmosphère (chapitre III). Dans ce chapitre, nous présentons les données obtenues pour l'ensemble des autres aldéhydes mesurés lors de cette campagne polaire. Ces données seront confrontées à celles déjà présentées pour FA. Au cours de la campagne OASIS, les pressions partielles des aldéhydes autres que FA n'ont pas été mesurées. L'interprétation des concentrations de ces aldéhydes dans les échantillons collectés ne pourra donc pas être aussi aboutie que celle que nous avons pu mener à bien pour FA, notamment en ce qui concerne les mécanismes d'échanges entre l'air et la neige.

Jusqu'à présent, les mesures de composés carbonylés dans la neige se sont essentiellement focalisées sur FA, pour des raisons évidemment liées à son importance atmosphérique. Peu d'études se sont attelées à dresser un bilan aussi exhaustif que possible des aldéhydes dans la neige. Houdier et al. (2002) et Perrier et al. (2002) ont reporté la présence de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et d'acétone dans des échantillons de neige polaire prélevés au cours de la campagne ALERT2000 à Alert (Nunavut, 82°29'N). La méthode utilisée pour ces analyses ne permettait malheureusement pas la détection des composés dicarbonylés. Leur présence dans la neige avait cependant été mise en évidence quelques années plus tôt dans de la neige collectée en Californie du Sud (Kawamura et al., 1996b). Matsunaga et Kawamura (2000) ont pu identifier dans de la neige échantillonnée à

Sapporo (Japon) la présence de GL, MG et de composés α - et β -hydroxycarbonylés (dont HA). La méthode analytique utilisée ne permettait cependant pas la mesure des aldéhydes simples comme FA et Ac. Ces quelques rares études montrent que de nombreux composés carbonylés peuvent se retrouver dans la neige, mais soulignent également la difficulté de réaliser un bilan complet des aldéhydes dans la neige. Les méthodes classiquement utilisées dans les études consacrées à l'analyse d'échantillons environnementaux souffrent souvent d'un manque de sensibilité, ou d'une spécificité qui ne permet pas la mesure concomitante des aldéhydes simples et des composés α -dicarbonylés. Les améliorations apportées à notre méthode de mesure nous permettent d'envisager la détermination d'un panel relativement large de composés carbonylés, tels que les aldéhydes simples (FA, Ac, potentiellement propionaldéhyde et butyraldéhyde), mais aussi les composés α -dicarbonylés (GL, MG) et certains hydroxycarbonyles (HA). Pour illustrer cette polyvalence des échantillons environnementaux d'origines diverses (pluie, eau de nuage et brouillard, neige) ont été analysés. Les données correspondantes se trouvent dans le Tableau 3 de l'article présenté au Chapitre IV. Parmi les échantillons analysés, ont été présentés quelques échantillons représentatifs de ceux prélevés à Barrow lors de la campagne OASIS.

Plusieurs centaines d'échantillons ont cependant été collectés et analysés sur le terrain. Ce chapitre tente de tirer bénéfice de toutes les mesures effectuées. Les données recueillies nous permettent de proposer un bilan relativement complet du contenu en aldéhydes de la neige arctique. Il est nécessaire de préciser ici que la mesure de HA n'a pu être réalisée au cours de la campagne. L'utilisation d'un gradient d'élution est nécessaire à l'analyse de HA mais se traduit par une consommation d'acétonitrile (éluant) plus importante que lorsque l'élution est réalisée en mode isocratique. En raison du grand nombre d'échantillons analysés et du volume limité d'acétonitrile disponible, l'élution en mode isocratique fut choisie. Si quelques rares échantillons ont pu être ré-analysés à la fin de la campagne pour déterminer leur teneur en HA, seule la mesure des aldéhydes simples et des α DCs a été systématiquement réalisée. Les données concernant FA ont été déjà discutées dans le chapitre II. Même si le travail qui suit se consacre plus spécifiquement aux composés autres que FA (GL, MG et Ac), les données de FA utiles à la discussion seront aussi présentées à nouveau.

V.2 Rappel sur la spécificité du site de Barrow

Le site de Barrow présente une spécificité qu'il nous semble important de rappeler ici. Situé sur la pointe nord de l'Alaska par 71°N, Barrow est un site côtier qui est donc soumis à la fois à des influences continentales et à celles provenant de l'océan arctique. Le régime de vent dominant est de secteur Est-Nord-Est et provient donc de l'océan arctique. La banquise

à proximité de Barrow est donc en perpétuel mouvement et sa fracturation et l'ouverture de chenaux d'eau libre (leads) est très fréquente. L'essentiel des prélèvements a été effectué sur un site situé à proximité immédiate des laboratoires scientifiques (BARC building). Ce site, situé au Nord-Est du village de Barrow, était balayé par des vents provenant majoritairement de l'océan arctique et a priori exempts de la contamination provoquée par les installations logistiques ou l'aéroport. Barrow est également un site unique pour effectuer des prélèvements sur la banquise. Nous nous sommes efforcés d'analyser différents types d'échantillons : neige déposée sur le continent ou sur la banquise, neige précipitante et poudrin de glace (diamond dust) ou encore des échantillons marins tels cristaux de givre salés formés lors de la formation de nouvelle glace de mer (frost flowers). Le manteau neigeux a été étudié sur toute son épaisseur en réalisant des puits verticaux. Les couches de surface ont fait l'objet d'un échantillonnage plus régulier car susceptibles d'évoluer rapidement dans le temps. Enfin, les propriétés physiques de la plupart des échantillons prélevés ont également été mesurées, en particulier la densité et la surface spécifique. Ces variables sont en effet nécessaires à la compréhension des processus physicochimiques mis en jeu dans le manteau neigeux (Domine et al., 2008). Cette étude était portée par d'autres membres du laboratoire et ne sera donc pas détaillée ici (Domine et al., in preparation, a).

V.3 Résultats

V.3.1. Profils verticaux

La réalisation de puits permet de dresser un panorama du manteau neigeux en analysant les différentes couches de neiges accumulées au cours de l'hiver. Plusieurs puits ont été creusés durant la campagne, dont certains ont déjà été présentés dans le chapitre II. Nous présentons ici les profils de concentration obtenus dans les puits continentaux du 25 et 27 mars 2009 (Figure V.1a et V.1.b), ainsi que ceux obtenus dans le puits réalisé sur la banquise le 14 mars 2009 (Figure V.1c). Les stratigraphies des puits (a) et (b) sont similaires, les 10-15 premiers cm sous la surface correspondant à la neige déposée durant la précédente tempête (9-12 Mars). Entre les deux échantillonnages des puits (a) et (b), un épisode de vent d'environ 24h a soufflé la couche de diamond dust présente à la surface du puits (a) tout en ventilant les couches superficielles du manteau neigeux. Le 27 Mars, les concentrations en FA dans les premiers cm sont nettement inférieures à celles mesurées le 25 Mars: 3 ppbw contre 6 ppbw en moyenne dans les 15 cm supérieurs. Le 27 Mars, le profil de concentration du GL se différencie nettement de celui de FA dont les concentrations diminuent de manière progressive avec la profondeur entre -5 et -45 cm. Dans ce puits du 27

Mars, la concentration de GL, qui est de 2.5 ppbw en moyenne sur les 5 premiers centimètres, chute par contre brutalement à des valeurs inférieures à 0.6 ppbw lors de la transition entre la congère récente et les couches compactes plus âgées.

Les profils obtenus pour GL et MG dans le manteau neigeux déposé sur la banquise (Figure V.1c) traduisent une grande homogénéité des concentrations dans les premiers 40 cm de neige. La concentration de FA augmente quant à elle brutalement dans les échantillons collectés au niveau de la surface de la glace. Les concentrations de FA atteignent alors près de 30 ppbw pour une neige identifiée initialement comme du givre de profondeur. Cependant, de telles valeurs n'ont jamais été mesurées dans les couches de givre continental où les concentrations n'excédaient jamais 3 ppbw. Ceci nous laisse à penser que ces fortes concentrations soient liées à la présence initiale de frost flowers formées en même temps que la glace de mer à la base du manteau neigeux étudié. Une fois recouverte par la neige, ces frost flowers se sont ensuite métamorphosées avec le reste de la neige si bien qu'on ne pouvait les distinguer du givre de profondeur lors de nos prélèvements. Nous verrons plus loin que les frost flowers peuvent en effet contenir des quantités beaucoup plus importantes d'aldéhydes que celles mesurées ici.

Les profils présentés montrent que les variations de concentrations les plus importantes dans les puits continentaux sont observées dans les couches situées à proximité de l'interface air-neige. C'est une des raisons qui nous ont conduit à effectuer un suivi temporel régulier de la neige de surface.

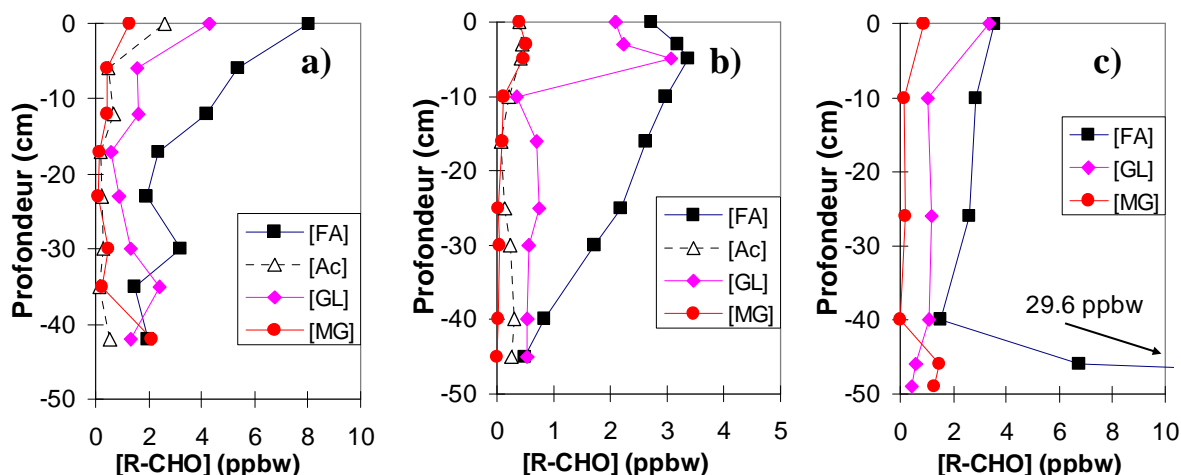


Figure V.1 : Profils de concentration obtenus dans les puits continentaux réalisés (a) le 25 et (b) le 27 Mars 2009, et (c) dans le puits réalisé sur la banquise le 14 Mars 2009.

V.3.2. Evolution temporelle des concentrations dans la diamond dust

A Barrow, les précipitations sont peu fréquentes avec un cumul annuel moyen de 106 mm (NOAA Weather Data 1971-2000). A l'exception des chutes de neige du 9-10 Mars et de celle du 1^{er} Avril matin, les précipitations observées étaient constituées de particules de diamond dust (DD). La DD se forme en absence de nuage et sa précipitation est fréquente dans les régions polaires. Ces cristaux se forment dans la couche limite atmosphérique où le refroidissement radiatif de la neige amène l'atmosphère à sursaturation par rapport à la pression de vapeur saturante de la glace. Cette sursaturation provoque la condensation de la vapeur d'eau, ce qui donne ainsi naissance ces petits cristaux de glace qui précipitent ensuite lentement (Walden et al., 2003). L'ouverture fréquente des leads à Barrow est certainement un élément favorisant la formation de la DD. En effet, la convection générée au niveau des leads permet une émission importante de vapeur d'eau vers l'atmosphère qui peut donc devenir localement sursaturée (Alam and Curry, 1995). Ces leads sont également une source d'aérosols qui pourraient servir de noyaux de nucléation à la DD (Held et al., 2011; Leck and Bigg, 2010). Les quelques mm de DD déposés à la surface du manteau neigeux restent en surface jusqu'à ce que le vent les remobilise. Un suivi de cette fine couche a ainsi pu être réalisé entre les différents épisodes de vents ou de précipitation. Il était fréquent de voir du givre de surface se former sur cette couche de DD et nos prélèvements de DD en contenaient donc une petite fraction. La Figure V.2 montre l'évolution temporelle des concentrations en aldéhydes dans la diamond dust pour la période du 16 mars au 5 Avril. La précipitation de DD ainsi que les épisodes de vents suffisamment forts pour remobiliser la neige (typiquement plus de 3 m s^{-1}) sont également représentés sur cette figure. Lors de la remobilisation de la neige par le vent, des échantillons de neige en cours de transport ont été collectés, les concentrations mesurées sont indiquées dans les zones hachurées de la figure V.2.

On remarquera en premier lieu l'amplitude des variations de concentration, les valeurs minimales étant typiquement observées dans la DD fraîchement déposée. Les concentrations observées dans la neige au cours de son transport par le vent sont également plus faibles que dans la DD avant la tempête. Après le dépôt de la DD et en l'absence de vent, ces concentrations augmentent pour l'ensemble des aldéhydes de manière visuellement synchrone. Les valeurs maximales ont été obtenues le 21 Mars au cours de l'après midi : [FA] = 8.9 ppbw ; [Ac] = 2.5 ppbw ; [GL] = 4.5 ppbw ; [MG] = 3.6 ppbw.

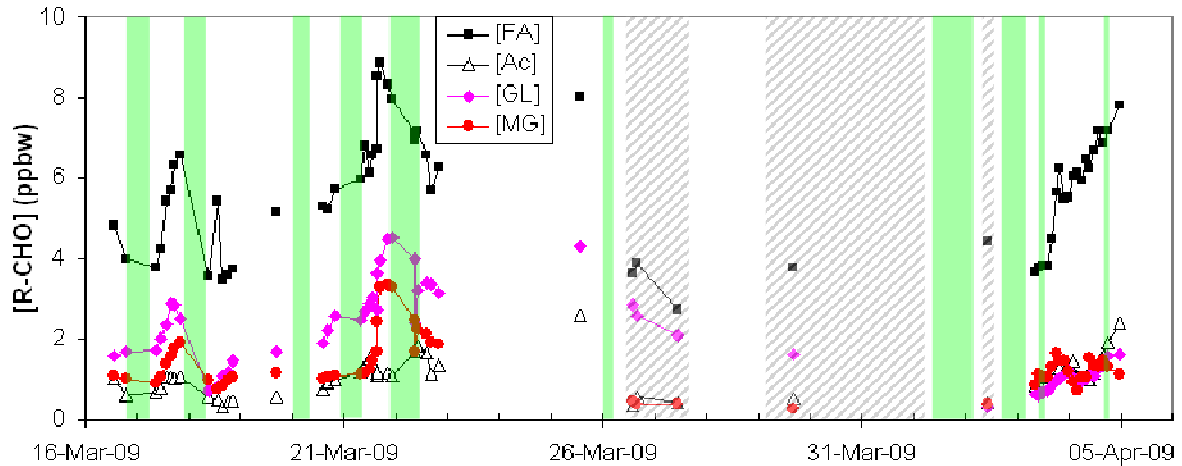


Figure V.2 : Série temporelle de concentration en aldéhydes dans la couche de diamond dust lorsque celle-ci était présente à la surface du manteau neigeux. Les zones hachurées correspondent aux périodes pendant lesquelles de la neige soufflée était observée, les précipitations de diamond dust sont indiquées en vert.

V.3.3. Mesures d'aldéhydes dans les échantillons marins

La banquise à Barrow est soumise à d'importants forçages mécaniques, ce qui entraîne une advection pratiquement permanente de la glace. Il en résulte de nombreuses fracturations, qui se traduisent par l'ouverture d'importants chenaux d'eau libre : les « leads ». Au contact de l'air plus froid, cette eau libre gèle pour former une nouvelle glace de mer, sur laquelle se développent des cristaux très fragiles : les frost flowers (FF). Les FF se forment lorsque la température de l'air se situe entre -12 et -30°C et lorsque le vent ne dépasse pas 5 m s^{-1} . Dans ces conditions, la croissance des cristaux de glace se fait par condensation de la vapeur d'eau sur la saumure hautement saline (les « brines ») rejetée à la surface de la glace en formation (Domine et al., 2005; Perovich and Richter-Menge, 1994; Rankin et al., 2002; Style and Worster, 2009). Nous avons prélevé à plusieurs reprises des échantillons « marins » sur la banquise située au Nord des installations scientifiques. Ces échantillonnages se sont fait notamment dès que l'ouverture d'un lead était avérée afin de prélever des FF, mais aussi de la neige et de l'eau de mer. La formation des leads est facilement détectable de loin par l'apparition d'une bande de nuages bas et sombres, signe que de l'eau libre était exposée à un air plus froid, générant ainsi un système convectif particulièrement actif (Alam and Curry, 1995). Le tableau V.1 présente les différents échantillons collectés sur la banquise. Il inclue également une carotte de glace de 110 cm forée au nord de Point Barrow.

Tableau V.1 : Récapitulatif et identification des échantillons marins collectés

date	Echantillon n°	Type	Age (jour)
23 mars	3/23_FF	Frost Flowers	n.e ¹
23 mars	3/23_SN	Neige	n.e
25 mars	3/25_FF	Frost Flowers	5
25 mars	3/25_BR	Saumure	5
31 mars	3/25_IC	Carotte de Glace	n.e
02 avril	4/02_FF	Frost Flowers	2
02 avril	4/02_BR	Saumure	2
02 avril	4/02_SW	Eau de mer	n.e
06 avril	4/06_1.FF	Frost Flowers	7
06 avril	4/06_2.FF	Frost Flowers	2
06 avril	4/06_3.FF	Frost Flowers	2
07 avril	4/07_1.FF	Frost Flowers	8
07 avril	4/07_1.BR	Saumure	8
07 avril	4/07_3.FF	Frost Flowers	3
07 avril	4/07_3.BR	Saumure	3
07 avril	4/07_4.FF	Frost Flowers	1

¹ : non estimé

Avant de procéder à l'analyse du contenu en aldéhydes des échantillons marins, un contrôle de la salinité des échantillons a été systématiquement effectué. Nous avons en effet pu mettre en évidence lors de tests préliminaires que la réactivité de la DNSAOA avec les aldéhydes était dégradée dès que la salinité des échantillons dépassait 10 g L⁻¹. La salinité de chaque échantillon a été mesurée par conductimétrie et les échantillons les plus salins ont été dilués en conséquence afin de maintenir des salinités inférieures à 10 g L⁻¹. Dans ces conditions, les courbes de calibration pour les différents aldéhydes analysés ne différaient pas de celles obtenues avec nos échantillons de neige continentale (non salins).

Comme l'indiquent les données rassemblées dans le tableau V.2, les frost flowers sont les échantillons qui peuvent être 3 fois plus salés que l'eau de mer. Ce sont aussi les échantillons dont les concentrations en aldéhydes sont les plus élevées, exception faite de l'acétaldéhyde. Dans les FF prélevées le 25 Mars, les concentrations sont les plus élevées que nous ayons mesuré sur l'ensemble des échantillons collecté durant la campagne polaire : [FA] = 280 ppbw, [GL] = 30 ppbw, [MG] = 40 ppbw. A l'opposé, de très faibles teneurs en aldéhydes ont été mesurées dans la carotte de glace de mer prélevée le 25 mars. Dans cette carotte de 110 cm nous avons noté une grande homogénéité des concentrations

et l'absence de tendance en fonction de la profondeur. Les valeurs reportées dans le tableau V.2 correspondent donc à la moyenne des 10 échantillons analysés (3/25_IC). Des concentrations encore plus faibles ont été mesurées dans l'eau de mer (4/02_SW).

Tableau V.2. Salinité et concentrations en aldéhydes pour les échantillons marins.

Echantillon n°	salinité (g L ⁻¹)	[FA] (ppbw)	[Ac] (ppbw)	[GL] (ppbw)	[MG] (ppbw)
3/23_FF	29,9	74,6	0,8	25,7	23,1
3/23_SN	0,5	3,4	0,8	3,2	0,7
3/25_FF	67,4	280,1	0,8	30,9	43,6
3/25_BR	94,0	68,5	1,3	4,4	6,7
3/25_IC	4,4	1,8	0,4	0,3	<LOD
4/02_FF	120,0	39,9	10,1	20,2	15,3
4/02_BR	57,1	8,3	4,6	2,1	2,8
4/02_SW	33,4	0,3	1,3	<LOD	<LOD
4/06_1.FF	70,3	125,0	2,1	19,5	28,9
4/06_2.FF	92,2	161,9	2,3	24,9	36,5
4/06_3.FF	108,7	25,6	1,9	3,1	6,0
4/07_1.FF	45,0	49,7	1,5	14,7	24,8
4/07_1.BR	45,8	15,9	1,1	1,3	2,4
4/07_3.FF	99,0	25,4	3,0	3,8	9,4
4/07_3.BR	65,5	8,9	2,2	1,0	2,0
4/07_4.FF	84,1	27,5	2,0	3,9	7,4

V.4 Discussion

V.4.1. Bilan des aldéhydes dans la neige continentale

Si le formaldéhyde reste l'aldéhyde majoritaire dans l'ensemble des échantillons analysés, les concentrations en GL et MG, dont la mesure est rapportée ici pour la première fois dans la neige polaire, apparaissent significatives. Elles sont, dans la plupart des échantillons, supérieures aux concentrations mesurées pour l'acétaldéhyde. Le tableau V.3 présente quelques valeurs de concentrations exprimées en masse équivalent carbone (1 ppbC = 1 µg de carbone L⁻¹) pour une sélection d'échantillons de différents types de neige. Ces contenus s'échelonnent sur près d'un ordre de grandeur avec des valeurs allant de 0,8 ppbC dans le givre de profondeur jusqu'à 7 ppbC dans la diamond dust. On notera que la

contribution de chaque aldéhyde à la masse totale de carbone varie peu selon le type de neige. En moyenne sur l'ensemble des échantillons continentaux mesurés (manteau neigeux + DD, n = 125), FA contribue pour 54% de la masse totale en carbone des aldéhydes. Le GL, MG et Ac contribuent respectivement pour 22%, 12.5% et 11.5% de cette masse.

La charge totale en aldéhydes du manteau neigeux a également été déterminée par unité de surface dans les divers puits analysés. Des valeurs de l'ordre de 200 à 300 $\mu\text{gC m}^{-2}$ ont été calculées, 65% de cette charge étant contenue dans les couches de surface, les couches de givre de profondeur contribuant pour les 35% restants. Les mesures de carbone organique dissous (DOC) dans la neige font état de concentrations moyennes de l'ordre de 200 ppbC, si bien que les aldéhydes contribuent pour moins de 3% au DOC (Voisin et al, en préparation). Une grande partie de cette matière organique est mal caractérisée (Anastasio and Robles, 2007), et même si la contribution des aldéhydes est faible, leur analyse peut donner des indications sur les processus photochimiques affectant cette matière organique.

Tableau V.3 : Contribution relative des aldéhydes pour des échantillons typiques.

date	type	SSA ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	[FA] (ppbC)	[AC] (ppbC)	[GL] (ppbC)	[MG] (ppbC)	$\Sigma[\text{RCHO}]$ (ppbC)	%[GL+MG]
9/03	neige soufflée	56,2	-19	1,23	0,16	0,80	0,15	2,34	40,7%
11/03	congère	59,9	-18,6	0,95	0,03	0,42	0,19	1,59	38,2%
21/03	neige compacte	28,5	-30,6	1,15	0,16	0,34	0,07	1,71	23,6%
25/03	diamond dust	64,1	-23,8	3,21	1,41	1,77	0,65	7,04	34,4%
27/03	givre	11,8	-17,5	0,47	0,14	0,19	0,02	0,82	25,1%
3/04	diamond dust	100	-28,2	1,50	0,51	0,25	0,55	2,82	28,5%

V.4.2. Corrélations entre les espèces

Comme nous venons de le voir, la part de chacun des aldéhydes semble assez peu évoluer d'un échantillon à un autre. Pour confirmer cette observation nous avons tracé, pour chaque échantillon de neige, la concentration de GL, MG et Ac en fonction de celle de FA. Les mécanismes d'échange air-neige de FA sont connus et ceci explique pourquoi nous avons choisi cette molécule comme "référence". Que ce soit dans les neiges de diamond dust ou dans les échantillons prélevés dans le reste du manteau neigeux continental, les figures V.3a-d montrent que les points ne sont pas aléatoirement répartis. Les variations de concentrations mesurées dans la DD étant plus importantes que dans le reste du manteau neigeux, ces deux types d'échantillons sont différenciés dans la Figure V.3. A l'évidence, une corrélation forte existe entre tous les aldéhydes mesurés dans l'ensemble des échantillons continentaux (manteau neigeux + DD). Elle est plus particulièrement marquée pour le méthylglyoxal et l'acétaldéhyde avec des coefficients de corrélation respectivement de $r^2 =$

0.73 et $r^2 = 0.69$ ($n = 125$). Sur l'ensemble de ces échantillons la corrélation est moins forte pour GL ($r^2 = 0.35$). Sur des périodes plus courtes (DD du 3-5 Avril par exemple), cette corrélation peut cependant devenir très bonne ($r^2 = 0.82$ $n = 18$). La mauvaise corrélation pour GL est en partie due à la dispersion observée pour les échantillons correspondant aux couches les plus profondes constituées de givre de profondeur. Ces échantillons sont proches du sol et il est possible que les valeurs les plus élevées de [GL] soient dues à une contamination de la neige par les végétaux dont des débris sont parfois récupérés dans les échantillons de neige prélevés. Les végétaux sont une source indirecte de GL mais aussi de MG (Fu et al., 2008; Sharkey and Yeh, 2001) et on s'attendrait donc à ce que cette contamination végétale affecte également [MG], ce qui n'est pourtant pas le cas.

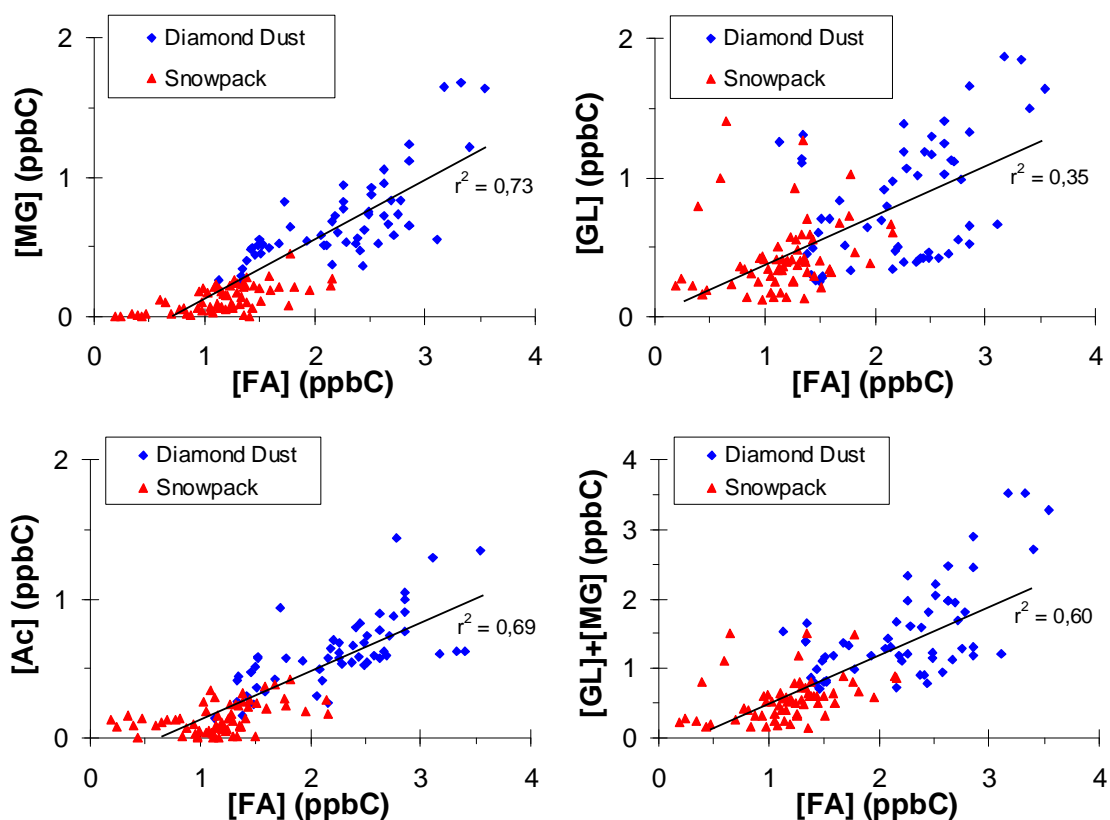


Figure V.3 : Corrélations entre les aldéhydes dans les échantillons de neige et de diamond dust collectés pendant la campagne OASIS.

V.4.3. Interprétation préliminaire

Nous avons montré dans le chapitre II que les concentrations en FA mesurées dans la diamond dust pouvaient être expliquées par la formation d'une solution solide FA-glace. Les échanges de FA entre la neige et l'atmosphère se font ensuite par diffusion du formaldéhyde dans le réseau cristallin de la glace. Les corrélations observées pourraient s'expliquer par des processus d'incorporation similaires pour tous les aldéhydes. L'incorporation de gaz au

sein de la maille cristalline de la glace est pourtant un processus fortement limité par la taille des molécules. En effet, la solubilité des gaz qui forment une solution solide diminue avec la taille des molécules. A titre d'exemple, la solubilité de HNO₃ dans la glace est environ 25 fois plus faible que celle de HCl dans les mêmes conditions de pression et de température (Thibert et Domine, 1997,1998). Si la taille des molécules de HNO₃ et HCHO est comparable, la solubilité de HCHO dans la glace est 15 fois inférieure à celle de HNO₃ dans les conditions typiques de température et de pression des régions polaires. L'incorporation en volume de molécules aussi grosses que Ac, GL ou MG apparaît donc très improbable.

Les composés carbonylés peuvent établir des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, et leur adsorption à la surface de la glace pourrait être un processus responsable de leur présence dans la neige. Les études de terrain menée sur l'acétone et l'acétaldéhyde ont pourtant démontré que l'adsorption de ces gaz ne permettait pas d'expliquer les concentrations observées (Domine et al., 2010;Houdier et al., 2002) A notre connaissance, il n'existe pas, à l'heure actuelle, d'étude expérimentale sur l'adsorption de GL et MG sur la glace, mais on peut supposer que ces molécules ne s'adsorbent pas mieux que FA. Nous avons calculé dans le chapitre III que l'adsorption de FA expliquait moins de 3% des concentrations mesurées dans la neige. Ces résultats nous laissent donc à penser que l'hypothèse de l'adsorption peut être rejetée pour expliquer la présence de Ac, GL et MG dans la neige.

La seule autre explication possible est donc que ces composés soient présents au sein des particules d'aérosols organiques. Cette hypothèse a été proposé pour expliquer les concentrations observées en Ac dans la neige arctique d'Alert (Domine et al., 2010). Les composés dicarbonylés que sont GL et MG sont connus pour être impliqués dans la formation d'aérosols organiques secondaires (Carlton et al., 2007;Volkamer et al., 2007). Leur incorporation dans les particules organiques piégées par la neige est donc l'hypothèse la plus probable.

Les corrélations observées entre les différents aldéhydes sont pourtant signe qu'il existe une similitude dans au moins une partie des processus impliquant les échanges air-neige de ces aldéhydes. Puisque seul FA s'incorpore sous forme d'une solution solide et que les autres aldéhydes semblent présent dans les aérosols, l'hypothèse que nous mettons en avant est celle de la production de ces aldéhydes par une source commune. A l'instar des aldéhydes, la neige renferme de nombreuses autres espèces organiques. Une fraction importante de cette composante organique provient vraisemblablement des particules atmosphériques qui peuvent s'associer à la neige au cours de sa précipitation ou après son dépôt (Gill et al., 1983). La matière organique particulaire (MOP) est caractérisée par une composition très complexe, riche notamment en composés étant de très bons chromophores. Cette matière organique, bien que mal caractérisée, est probablement à

l'origine de près de 50% de l'absorption lumineuse par les chromophores solubles contenus dans la neige et pourrait donc être impliqué dans de nombreux processus photochimiques (Anastasio and Robles, 2007). La production photochimique des aldéhydes par cette MOP pourrait permettre d'expliquer les corrélations que nous avons observées. Le scénario qui nous paraît le plus crédible est une production faisant intervenir des réactions photochimiques et hétérogènes au niveau des particules organiques, et conduisant à la formation des différents aldéhydes que nous mesurons. Une partie de ces aldéhydes resterait dans les aérosols (Ac, GL, MG), tandis que FA, plus volatil, serait émis vers la phase gazeuse. Une fraction du FA ainsi produit est alors incorporée dans la glace des cristaux de neige par diffusion en phase solide.

La matière organique piégée par la neige peut provenir de différentes sources, et nos seules mesures ne peuvent élucider l'origine de ces espèces. Le transport de COV ou de particules d'origine anthropogénique est possible, de même que des émissions biogéniques marines locales. L'oxydation locale de composés transportés sur longue distance est aussi une possibilité. Cependant, les ouvertures de leads étant fréquentes à Barrow, l'hypothèse d'une source marine pour les aldéhydes que nous mesurons est une hypothèse qui mérite d'être testée et qui a en partie motivé l'analyse des frost flowers.

V.4.4. Le cas particulier des échantillons marins

Les concentrations observées dans la neige déposée sur la banquise (exception faite de couches à l'interface avec la glace) sont similaires à celles mesurées dans la neige continentale. Les valeurs maximales relevées sont de 3.5, 0.8, 3.3 et 1.5 ppbw pour FA, Ac, GL et MG, respectivement. Par contre, l'analyse des FF et des saumures ont mis en évidence des concentrations bien plus élevées. A titre de comparaison, les concentrations d'aldéhydes mesurées dans les FF collectées le 25 mars sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par Kawamura et al. (1996b) dans la pluie de Los Angeles. Si les fortes concentrations en composés carbonylés dans les milieux urbains s'expliquent notamment par les émissions véhiculaires (Correa et al., 2010; Grosjean et al., 2002; Sigsby et al., 1987), de telles concentrations sur la banquise étaient inattendues. La présence de corrélations entre FA, GL et MG est également observée pour les 9 échantillons de FF collectés (Figure V.4). Face aux questions soulevées par ces résultats, nous avons examiné plusieurs hypothèses relatives à l'incorporation et aux sources des aldéhydes dans les FF.

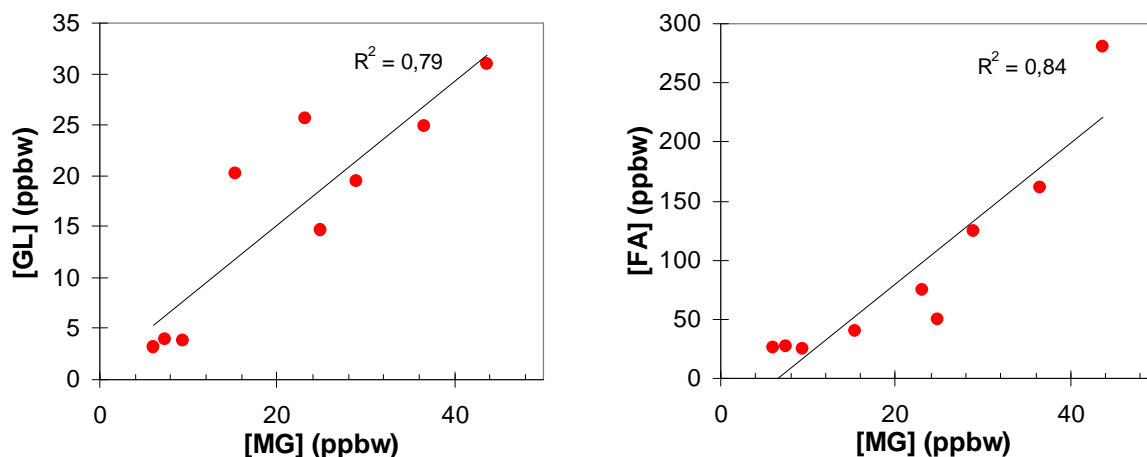


Figure V.4 : Corrélations entre FA, GL et MG dans les frost flowers.

V.4.4.1. Dissolution dans la fraction liquide des FF

La première hypothèse envisagée pour expliquer les concentrations élevées est que les aldéhydes soient dissouts dans la saumure hautement saline qui recouvre les FF. En effet, les aldéhydes sont très solubles dans les solutions aqueuses (Barret et al., 2011; Betterton and Hoffmann, 1988; Ip et al., 2009; Zhou and Mopper, 1990), et la présence d'eau liquide fortement salée à la surface des FF pourrait expliquer nos mesures.

Dans le chapitre II, nous avons décrit la solubilité du formaldéhyde dans la glace et dans les solutions aqueuses, ces résultats sont utilisés ici pour estimer la fraction d'eau liquide dans les FF permettant d'expliquer les concentrations de FA mesurées. Ce calcul nécessite évidemment certaines approximations, la première d'entre elles étant de considérer que les FF peuvent être décrites comme un mélange de glace et d'eau liquide surfondue. Nous avons également supposé que la solubilité de FA dans les solutions aqueuses pouvait être extrapolée jusqu'aux températures négatives des saumures. Compte tenu des pressions partielles moyennes de FA pendant la campagne, $P_{FA} = 250$ pptv, nous estimons ainsi la solubilité de FA dans la saumure à 1300 ppbw pour une température de -20°C . La solubilité dans la glace n'est elle que de 3.2 ppbw. Ce calcul, bien qu'approximatif, indique qu'une fraction liquide de 1 à 21% peut permettre d'expliquer les concentrations en FA observées dans les FF. Ce calcul ne peut être réalisé pour GL et MG car les pressions partielles de ces composés n'ont pas été mesurées durant la campagne. Néanmoins, ces dicarbonyles sont plus solubles dans l'eau que le formaldéhyde d'un à deux ordres de grandeur (Ip et al., 2009; Zhou and Mopper, 1990), si bien que leur concentrations dans les saumures peuvent être élevées, même pour des pressions partielles très faibles. La dissolution dans la fraction liquide des FF permettrait également d'expliquer les écarts de concentrations observés dans des FF de différentes morphologies. Les concentrations sont

en effet plus importantes dans les FF à l'aspect mouillé (figure V.5a) que dans celles qui paraissent plus sèches (figure V.5b,c).

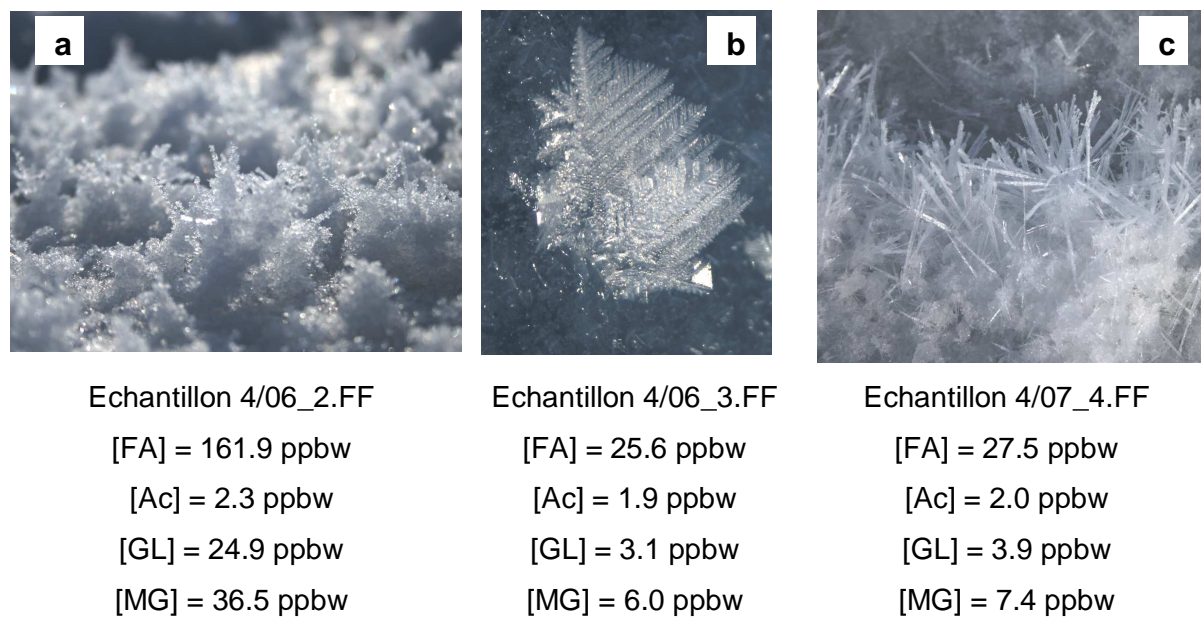


Figure V.5: Concentrations mesurées dans des frost flowers de différents aspects.

V.4.4.2. Influence de la salinité

La concentration élevée de sel dans la saumure et les FF (jusqu'à 120 g L^{-1} de sel) permet qu'une certaine quantité d'eau reste liquide, même pour les températures négatives. Nous avons donc pensé que la salinité pouvait être un paramètre indicateur du contenu en eau liquide des FF. Comme nous le montrons dans la figure V.6, aucune corrélation n'est pourtant visible entre [MG] et la salinité. C'est également le cas pour l'ensemble des autres aldéhydes mesurés. La figure V.6 montre aussi que les saumures ont une salinité similaire à celles de FF mais que les concentrations en MG y sont bien moindres. En moyenne, la salinité des FF est 1.3 fois plus élevée que celles de la saumure sur laquelle se développent les FF, alors que les concentrations en FA, GL et MG y sont respectivement 3.7, 8.0 et 6.8 fois plus élevées. Pourtant, le contenu en eau liquide est certainement plus faible dans les FF que dans les saumures, si bien que la seule hypothèse de dissolution des aldéhydes dans l'eau liquide ne peut expliquer ces écarts de concentrations.

Les FF ont une surface spécifique importante (Domine et al., 2005) et peuvent donc capter les aldéhydes présents en phase gazeuse de manière plus efficace que ne le font les saumures. Il est possible que l'incorporation des aldéhydes dans les saumures soit limitée par des aspects cinétiques. En particulier la diffusion des espèces solubles dans ce milieu si particulier et visqueux pourrait être difficile. Pour que la diffusion des aldéhydes dans les saumures soit un processus limitant, il faudrait, qu'à l'échelle d'une journée ($t = 8.4 \cdot 10^4 \text{ s}$), la

distance parcourue par les aldéhydes depuis l'interface air-saumure n'excède pas $x = 0.1\text{cm}$. Avec $x = \sqrt{Dt}$, cela correspondrait à un coefficient de diffusion dans les saumures $D=1.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La diffusion dans l'eau liquide fait typiquement intervenir des coefficients de diffusion de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Philibert, 1990). Même si cela reste spéculatif, il est envisageable que la diffusion dans les saumures soit 2 ordres de grandeur plus lente que dans l'eau liquide, compte tenu des températures plus froides, mais surtout de la viscosité plus élevée. La prise en compte de ces aspects cinétiques reste complexe, et le peu de données dont nous disposons ne nous permet pas d'identifier clairement la cause de cette différence de solubilisation des aldéhydes entre les FF et les saumures.

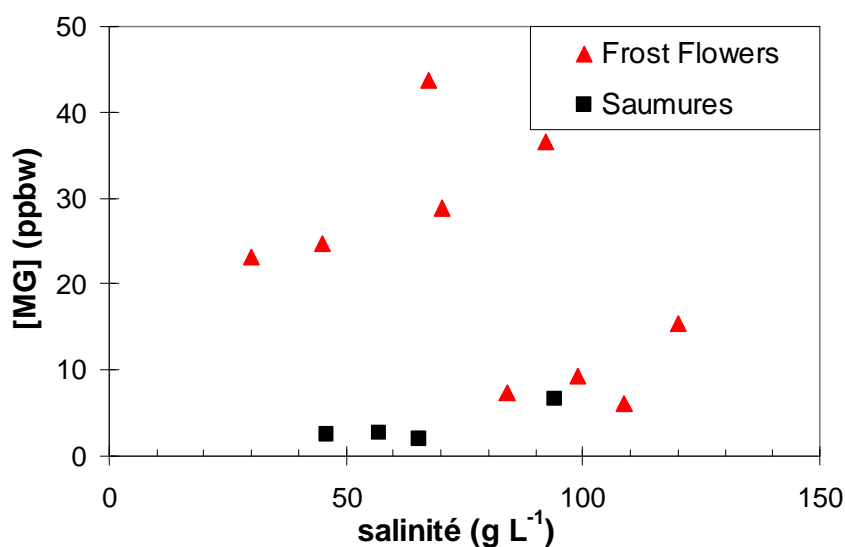


Figure V.6 : Concentration en MG en fonction de la salinité pour les frost flowers et les saumures.

V.4.4.3. Production locale d'aldéhydes

La dernière hypothèse que nous pouvons mettre en avant est celle de la production des aldéhydes au sein même des FF. Lorsque l'eau de mer commence à geler après l'ouverture d'un lead, la saumure qui se forme à la surface concentre le sel, mais probablement aussi la matière organique dissoute. Cette saumure sert ensuite de substrat pour la croissance des FF. Des études ont montré que la couche de surface de l'océan pouvait être à l'origine de la production d'aldéhydes incluant FA, Ac, GL et MG (Zhou and Mopper, 1997). Une telle photochimie apparaît donc envisageable également dans la fine couche de saumure recouvrant les FF. Cette production marine reste encore mal comprise, mais pourrait provenir de l'oxydation de composés tels que l'isoprène ou les terpènes émis par les organismes marins (Shaw et al., 2010). Une activité photo-biochimique a aussi été mise en avant pour expliquer les processus de transformation de certains composés organiques à la surface des océans (Kieber and Mopper, 1987; Mopper and Kieber, 1991).

Il est désormais acquis que les bactéries peuvent survivre dans les régions arctiques, et même garder une activité biologique dans des substrats tels que la neige, impactant ainsi les échanges air-neige (Amoroso et al., 2010; Ariya et al., 2011). Certaines souches bactériennes ont la capacité de produire des composés carbonylés de faible poids moléculaire (Knietsch et al., 2003). La quantité importante de bactéries et de matière organique dans les FF (Bowman and Deming, 2010; Møller et al., 2011) nous laisse donc envisager qu'une production d'aldéhydes ou de leurs précurseurs par des processus photo-biologiques soit possible.

V.5 Conclusion

La mesure des aldéhydes dans les échantillons de neige à Barrow nous a permis de mieux caractériser le contenu en composés carbonylés du manteau neigeux. Nous avons ainsi montré que les dialdéhydes GL et MG étaient présents à des concentrations significatives dans l'ensemble de nos échantillons et représentaient en moyenne 30% de la masse des aldéhydes mesurés. La forte corrélation observée entre les différents aldéhydes ainsi que les évolutions synchrones des concentrations dans la diamond dust suggèrent une production photochimique commune de ces espèces, probablement à partir d'aérosols organiques. La question des échanges air-neige des aldéhydes autres que FA reste entière et souligne la nécessité de mesurer aussi ces espèces dans la phase gazeuse.

L'analyse des frost flowers a mis en évidence des concentrations supérieures de plus d'un ordre de grandeur à celles rencontrées dans le manteau neigeux. Divers processus peuvent contribuer à expliquer ces observations :

- La solubilisation des aldéhydes dans la fraction liquide des FF. Cette hypothèse pourrait expliquer les fortes concentrations car les aldéhydes sont très solubles dans l'eau. Cette seule considération, d'ordre uniquement thermodynamique, ne permet cependant pas d'expliquer l'ensemble de nos observations, en particulier la différence de concentration entre les FF et les saumures. Des processus cinétiques, comme la diffusion en phase liquide, sont sans doute également à l'œuvre, mais nous n'avons pas pu les quantifier précisément.
- Un fractionnement des espèces lors de la congélation de l'eau de mer est envisageable. La réjection du sel vers la surface est un phénomène à l'origine de la formation des FF. Il est très probable que les espèces organiques dissoutes soient également concentrées dans les FF.

- La production photochimique et biochimique d'aldéhydes dans les FF. La concentration de la matière organique et des bactéries dans les FF pourrait permettre une photochimie intense dans les FF.

Notre étude est véritablement la première étude qui établit un bilan aussi complet des aldéhydes dans les régions polaires. Cette étude ne permet bien évidemment pas de répondre à toutes les questions soulevées par nos résultats. De nouvelles études sont nécessaires pour mieux appréhender les sources et les processus photo-biochimiques impliqués dans la production d'aldéhydes. Il nous apparaît prioritaire d'examiner les flux de ces aldéhydes dans la phase gazeuse car ils peuvent impacter, au moins autant que FA, la capacité oxydante de l'atmosphère. La caractérisation de la matière organique présente dans la neige est un élément indispensable pour comprendre la réactivité chimique du manteau neigeux. L'abondance de bactéries et de matière organique dans les FF suggèrent une activité biologique élevée au niveau des leads qu'il serait également intéressant d'évaluer.

Conclusion et perspectives

Ce travail avait pour objectif principal de contribuer à la compréhension des échanges de composés réactifs entre la neige et l'atmosphère, une des applications étant de comprendre la capacité oxydante de la troposphère polaire. Ce thème de recherche est réellement apparu en 1999, avec la découverte simultanée de l'émission de NO_x (Honrath et al., 1999) et de HCHO (Sumner and Shepson, 1999) par la neige polaire à Summit, Groenland. L'année suivante, deux campagnes d'ampleur à Alert et Summit (Bottenheim et al., 2002) ont mis en évidence l'émission par le manteau neigeux d'autres composés carbonylés, l'acétaldéhyde et l'acétone (Grannas et al., 2002; Guimbaud et al., 2002), d'acides organiques, (Dibb and Arsenault, 2002), d'hydrocarbures et d'organo-halogénés (Swanson et al., 2002), de H_2O_2 (Jacobi et al., 2002), et de composés halogénés (Foster et al., 2001; Spicer et al., 2002) impliqués dans la destruction d'ozone et l'oxydation du mercure.

En 2002, il était donc clair que le manteau neigeux était un réacteur photochimique dont il était obligatoire de tenir compte si l'on voulait comprendre la chimie de l'atmosphère polaire. Malgré ces enjeux, notre connaissance des interactions air-neige reste embryonnaire car la neige est un réacteur photochimique multiphasique très complexe et difficile à appréhender. Les phases en présence comprennent, outre la glace et l'air, les différents aérosols, sulfatés, organiques, minéraux, et éventuellement l'eau liquide (Domine et al., 2008; Grannas et al., 2007). La compréhension quantitative de la chimie qui se déroule au sein de ce réacteur nécessite au préalable d'identifier la localisation des différents réactifs dans ces nombreuses phases et de comprendre leur réactivité dans ces milieux variés (Domine et al., 2008). Jusqu'à tout récemment, des approches simplifiées ont été proposées, basées sur l'hypothèse que toutes les espèces réactives étaient concentrées dans la couche quasi-liquide à la surface des grains de neige et que leurs réactivités étaient celles de la phase liquide (Bock and Jacobi, 2010; Boxe and Saiz-Lopez, 2008; Jacobi and Hilker, 2007; Thomas et al., 2010). Cette hypothèse a le mérite de rendre des calculs possible, mais elle est de toute évidence simpliste et irréaliste : toutes les espèces ne sont pas nécessairement à la surface des cristaux de neige dans la couche quasi-liquide. Il est connu depuis longtemps que de nombreuses espèces comme HCl, HNO_3 et HCHO forment une solution solide avec la glace et sont donc incorporées dans le volume des cristaux de neige (Perrier et al., 2003; Thibert and Domine, 1997, 1998). Il a également été démontré que les concentrations dans la neige des composés carbonylés comme l'acétaldéhyde et l'acétone ne pouvaient pas s'expliquer par leur adsorption à la surface des grains de neige (Domine et al., 2010; Houdier et al., 2002).

Un des buts de ce travail était donc de tenter de quantifier les mécanismes d'incorporation dans la neige et d'échanges air-neige de HCHO, une espèce clé de la chimie troposphérique contribuant notamment à la capacité oxydante des atmosphères polaires.. Nous avons confirmé les travaux préliminaires de Perrier et al. (2003) et avons établi le diagramme de phase de la solution solide HCHO-glace. Nous avons aussi mesuré le coefficient de diffusion de HCHO dans la glace et avons élaboré un modèle numérique d'échange de HCHO entre la neige et la glace. Ce modèle basé sur la cinétique d'équilibration de la solution solide HCHO-glace par diffusion en phase solide a été testé avec succès sur les résultats d'Alert et de Barrow. Ceci montre que HCHO n'est pas adsorbé à la surface des cristaux de glace, confirmant les expériences de Winkler (2002) et illustre une fois de plus le fait que la localisation des espèces à l'échelle des cristaux de neige est un élément crucial pour comprendre les échanges air-neige et donc la chimie du manteau neigeux. Notons au passage qu'une variable indispensable à la quantification de ces processus est la surface spécifique de la neige, démontrant si besoin est qu'on ne saurait comprendre la chimie de la neige sans en étudier la physique (Domine et al., 2008). Nous espérons que ces résultats permettront d'envisager l'implantation dans les modèles de chimie de la neige de processus physiques bien moins simplistes que la seule dissolution dans la couche quasi-liquide.

Si nous pensons avoir réalisé une avancée significative pour comprendre les échanges air-neige de HCHO, le problème reste peu compris pour les autres aldéhydes que nous avons étudiés. Certes, nous avons quantifié pour la première fois la présence de GL et MG dans la neige polaire, l'interprétation de ces mesures reste délicate. Nos résultats ne sont pas associés à des mesures de ces espèces en phase gazeuse, ni à la mesures de paramètres thermodynamiques pour ces espèces tels que leur solubilité dans la glace ou leur adsorption sur la neige, de telle sorte que toute interprétation quantitative nous reste interdite. Des spéculations raisonnables nous suggèrent néanmoins que Ac, GL et MG ne forment probablement pas de solution solide avec la glace. En effet, l'insertion dans le réseau cristallin de la glace de molécules de la taille de ces aldéhydes imposerait sans doute une perturbation du réseau cristallin considérable et donc des termes énergétiques défavorables pour une solubilisation efficace. A l'appui de cette hypothèse, on peut noter que, pour les molécules dont on sait qu'elles s'incorporent dans le réseau cristallin (HCl, HCHO et HNO₃), la solubilité dans la glace décroît avec la taille croissante de la molécule.

Les données de Houdier et al. (2002) et de Domine et al. (2010) indiquent que l'adsorption à la surface des cristaux de neige ne peut pas expliquer les concentrations de Ac observées dans la neige. Domine et al. (2010) concluent de plus Ac est probablement localisé dans les aérosols organiques piégés dans la neige. Aujourd'hui, l'hypothèse la plus probable est donc que des molécules comme Ac, GL et MG sont localisés dans les aérosols

organiques. Étant donné que la structure même de ces aérosols est quasiment inconnue, il est pour l'instant illusoire de tenter de quantifier leur réactivité.

Cette matière organique particulaire est probablement composée de macromolécules complexes telles que les HULIS (Graber and Rudich, 2006;Baduel et al., 2009;Calace et al., 2001) ou les gels présents dans la microcouche marine (Leck and Bigg, 2010). La caractérisation de ces composés complexes est actuellement dépendante des méthodes analytiques utilisées, si bien que l'on quantifie des familles de composés en fonction du protocole permettant de les mesurer. C'est en particulier le cas des HULIS dont la quantification dépend de la méthode d'extraction utilisée (Baduel et al., 2009). De la même manière, la quantification des chromophores solubles dans la neige se fait à l'heure actuelle après la fonte des échantillons, ce qui modifie probablement la structure de certains composés (Anastasio and Robles, 2007;Beine et al., in preparation). Si l'étude de la structure de la matière organique particulaire reste aujourd'hui un objectif à long terme, ce travail sera nécessaire pour comprendre la réactivité des aérosols organiques avec des applications qui dépassent largement l'étude de la chimie du manteau neigeux.

Il semble donc que la modélisation de la chimie de la matière organique particulaire (MOP) piégée dans la neige reste aujourd'hui un objectif à long terme, où des progrès vont nécessiter des idées nouvelles et originales permettant de ne pas restés bloqués par la complexité des structures chimiques. Il serait présomptueux de proposer une stratégie d'étude dans la cadre des perspectives d'une simple thèse. Néanmoins, il n'est pas interdit de proposer humblement quelques idées préliminaires, émises avec de grandes réserves et en soulignant leur caractère totalement spéculatif. Une meilleure caractérisation de la MOP est indispensable, et les techniques de spectrométrie très fines pourraient permettre d'améliorer la compréhension de la composition des aérosols organiques. Parmi ces méthodes, on peut citer l'Orbitrap (Hu et al., 2005a), un spectromètre de masse à ultra haute résolution permettant entre autre de déterminer avec une extrême précision la stœchiométrie d'un mélange organique complexe. Cette méthode a d'ailleurs permis de réaliser des avancés significatives sur la caractérisation chimique du pétrole qui est, d'une manière similaire aux aérosols organiques, un mélange complexe de macromolécules organiques (Marshall and Rodgers, 2004). La caractérisation par des études spectroscopiques fines de la MOP devra tenter de préciser la nature des chromophores présents dans ces particules et ainsi proposer des mécanismes d'évolution photochimique de cette MOP. L'étude expérimentale en chambres de simulation de la réactivité de la MOP vis-à-vis des espèces radicalaires peut aussi représenter un sujet d'étude intéressant. Ces efforts nous paraissent nécessaires si l'on veut comprendre la relation qui lie la structure et la composition des aérosols à leur réactivité.

Nous limiterons à ces idées nos spéculations, car aller plus loin manquerait totalement de crédibilité. Nous pensons néanmoins qu'une réflexion multidisciplinaire est indispensable pour progresser sur cette thématique qui s'étend bien au-delà de la seule chimie de la neige.

En guise de conclusion à ce travail et à ses perspectives, il nous semble utile de souligner deux points :

- 1- Nous avons apporté une modeste contribution quantitative à la compréhension des processus physico-chimiques dans le manteau neigeux en réussissant à modéliser les échanges air-neige de HCHO. Ces échanges impliquant le volume des cristaux de neige montrent que les modèles de chimie de la neige ne devraient pas se limiter à la considération de la seule couche quasi-liquide des grains de neige.
- 2- Nos résultats sur l'Ac, GL et MG, bien que préliminaires et incomplets, suggèrent que ces molécules sont localisées dans la MOP et que leur réactivité doit donc être décrite dans ce milieu complexe.

Toute tentative de modéliser la chimie du manteau neigeux devra donc tenir compte des différentes phases en présence, et il semble probable que toute hypothèse trop simpliste, comme de limiter le milieu réactionnel à une couche quasi-liquide dont la réactivité est celle de l'eau liquide, ne permette pas de progresser. Des approches faisant appel à des idées originales et à des processus multiples apparaissent comme un préalable à toute progression. C'est à ce prix que nous améliorerons notre compréhension de la chimie de la neige polaire et donc de la chimie de la troposphère polaire.

Annexe A

Profils de diffusion

Expérience n°	1 ^{re} face	Profondeur (µm)	Concentration (fraction molaire)
Temps de diffusion	0,77 x 10 ⁶ s	12,5	2,17E-07
P _{HCHO}	17 x 10 ⁻³ Pa	37,5	1,39E-07
Température	-15°C	62,5	8,32E-08
		87,5	3,28E-08
Qualité	(note sur 5)	112,5	1,93E-08
Dopage	3	137,5	1,40E-08
Usinage	3	162,5	6,49E-09
Analyses	4	187,5	5,00E-09
Total	10	225,0	1,42E-09
		275,0	1,05E-09
		350,0	3,90E-10
		450,0	3,04E-10
		550,0	1,42E-10
		650,0	4,92E-10
		750,0	7,60E-10
		800,0	6,39E-10

Expérience n°	2 ^{de} face	Profondeur (µm)	Concentration (fraction molaire)
Temps de diffusion	0,92 x 10 ⁶ s	12,5	2,44E-07
P _{HCHO}	17 x 10 ⁻³ Pa	37,5	1,85E-07
Température	-15°C	62,5	1,18E-07
		87,5	6,39E-08
Qualité	(note sur 5)	112,5	3,06E-08
Dopage	2	137,5	2,19E-08
Usinage	3	162,5	1,48E-08
Analyses	3	187,5	8,89E-09
Total	8	225,0	5,21E-09
		275,0	6,58E-09
		350,0	6,03E-09
		450,0	6,24E-09
		550,0	4,42E-09
		650,0	3,74E-09

Expérience n°	3 face	Profondeur (µm)	Concentration (fraction molaire)
Temps de diffusion	$0,92 \times 10^6$ s	12,5	4,84E-07
P_{HCHO}	50×10^{-3} Pa	37,5	2,34E-07
Température	-15°C	62,5	1,13E-07
		87,5	6,40E-08
Qualité	(note sur 5)	112,5	5,83E-08
Dopage	3	137,5	5,16E-08
Usinage	3	162,5	6,52E-08
Analyses	3	187,5	4,21E-08
Total	9	225,0	2,30E-08
		275,0	2,14E-08
		350,0	1,13E-08
		450,0	1,30E-08
		550,0	7,62E-09
		650,0	1,00E-08

Expérience n°	4 face	Profondeur (µm)	Concentration (fraction molaire)
Temps de diffusion	$1,18 \times 10^6$ s	12,5	9,10E-08
P_{HCHO}	$5,3 \times 10^{-3}$ Pa	37,5	3,09E-08
Température	-15°C	62,5	9,35E-09
		87,5	9,68E-10
Qualité	(note sur 5)	112,5	1,26E-09
Dopage	3	137,5	9,50E-10
Usinage	3	162,5	7,40E-10
Analyses	3	187,5	1,05E-09
Total	9	250,0	3,31E-10
		350,0	4,14E-10
		450,0	3,08E-10

Expérience n°	5 face	Profondeur (µm)	Concentration (fraction molaire)
Temps de diffusion	$0,93 \times 10^6$ s	7,5	6,53E-07
P_{HCHO}	101×10^{-3} Pa	22,5	3,80E-07
Température	-7°C	37,5	2,27E-07
		52,5	1,03E-07
Qualité	(note sur 5)	67,5	n.m
Dopage	3	87,5	5,51E-08
Usinage	3	112,5	2,44E-08
Analyses	5	137,5	1,34E-08
Total	11	162,5	8,75E-09

	187,5	4,45E-09
	225,0	2,95E-09
	275,0	2,34E-09
	350,0	1,41E-09
	450,0	1,67E-09
	550,0	1,33E-09

Expérience n°	5 ^a side	Profondeur (µm)	Concentration (fraction molaire)
Temps de diffusion	0,93 x 10 ⁶ s	2,0	8,29E-07
P _{HCHO}	101 x 10 ⁻³ Pa	7,5	5,79E-07
Température	-7°C	22,5	6,21E-07
		37,5	3,93E-07
Qualité	(note sur 5)	52,5	3,15E-07
Dopage	3	67,5	2,01E-07
Usinage	3	87,5	1,52E-07
Analyses	5	112,5	8,40E-08
Total	11	137,5	5,22E-08
		162,5	5,05E-08
		187,5	3,06E-08
		225,0	1,39E-08
		275,0	3,92E-09
		400,0	1,15E-09

Expérience n°	6 ^a face	Profondeur (µm)	Concentration (fraction molaire)
Temps de diffusion	0,93 x 10 ⁶ s	7,5	2,85E-08
P _{HCHO}	2,1 x 10 ⁻³ Pa	22,5	2,75E-08
Température	-7°C	37,5	2,08E-08
		52,5	2,06E-08
Qualité	(note sur 5)	67,5	1,64E-08
Dopage	3	87,5	1,14E-08
Usinage	4	112,5	7,43E-09
Analyses	5	137,5	5,34E-09
Total	12	162,5	4,57E-09
		187,5	2,71E-09
		225,0	1,71E-09
		275,0	2,36E-09
		350,0	1,52E-09
		450,0	1,67E-09
		550,0	1,81E-09
		650,0	1,44E-09

Expérience n°	6 ^a side	Profondeur (μm)	Concentration (fraction molaire)
Temps de diffusion	$0,93 \times 10^6 \text{ s}$	7,5	2,81E-08
P_{HCHO}	$2,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$	22,5	2,52E-08
Température	-7°C	37,5	2,59E-08
		52,5	1,58E-08
Qualité	(note sur 5)	67,5	1,72E-08
Dopage	3	87,5	1,02E-08
Usinage	4	112,5	7,14E-09
Analyses	5	137,5	5,88E-09
Total	12	162,5	6,92E-09
		187,5	4,14E-09
		225,0	2,35E-09
		275,0	2,52E-09
		350,0	1,11E-09
		450,0	1,68E-09
		550,0	1,24E-09
		650,0	1,34E-09

Expérience n°	7 ^a face	Profondeur (μm)	Concentration (fraction molaire)
Temps de diffusion	$1,81 \times 10^6 \text{ s}$	12,5	1,29E-07
P_{HCHO}	$20 \times 10^{-3} \text{ Pa}$	27,5	9,65E-08
Température	-7°C	42,5	8,56E-08
		57,5	7,28E-08
Qualité	(note sur 5)	72,5	5,49E-08
Dopage	3	92,5	3,76E-08
Usinage	2	117,5	2,31E-08
Analyses	5	142,5	1,65E-08
Total	10	167,5	1,19E-08
		192,5	1,06E-08
		230,0	5,46E-09
		280,0	2,65E-09
		355,0	1,47E-09
		455,0	1,17E-09
		555,0	1,34E-09
		655,0	1,05E-09

Expérience n°	7 ^a side	Profondeur (μm)	Concentration (fraction molaire)
Temps de diffusion	$1,81 \times 10^6 \text{ s}$	2,0	1,55E-07
P_{HCHO}	$20 \times 10^{-3} \text{ Pa}$	22,5	1,26E-07
Température	-7°C	37,5	1,05E-07
		52,5	9,54E-08
Qualité	(note sur 5)	67,5	8,37E-08
Dopage	3	87,5	7,64E-08
Usinage	2	112,5	4,54E-08
Analyses	5	137,5	5,47E-08
Total	10	162,5	4,09E-08
		187,5	3,19E-08
		225,0	1,94E-08
		275,0	1,06E-08
		350,0	5,01E-09
		450,0	1,55E-09
		550,0	1,20E-09
		650,0	1,11E-09

Expérience n°	8 face	Profondeur (μm)	Concentration (fraction molaire)
Temps de diffusion	$2,0 \times 10^6 \text{ s}$	12,5	1,10E-07
P_{HCHO}	$2,0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$	27,5	8,68E-08
Température	-30°C	42,5	6,80E-08
		57,5	3,73E-08
Qualité	(note sur 5)	72,5	2,22E-08
Dopage	5	92,5	8,79E-09
Usinage	4	117,5	4,21E-09
Analyses	5	142,5	3,12E-09
Total	14	167,5	0,00E+00
		192,5	2,80E-09
		230,0	1,84E-09
		280,0	1,42E-09
		355,0	1,24E-09
		455,0	1,11E-09
		555,0	7,80E-10

Expérience n°	8 side	Profondeur (µm)	Concentration (fraction molaire)
Temps de diffusion	$2,0 \times 10^6$ s	7,5	9,69E-08
P_{HCHO}	$2,0 \times 10^{-3}$ Pa	22,5	8,07E-08
Température	-30°C	37,5	6,13E-08
		52,5	4,27E-08
Qualité	(note sur 5)	67,5	2,82E-08
Dopage	5	87,5	1,36E-08
Usinage	4	125,0	3,47E-09
Analyses	5	162,5	2,40E-09
Total	14	187,5	n.m
		225,0	1,60E-09
		275,0	n.m
		350,0	1,49E-09
		450,0	9,14E-10

Expérience n°	9 face	Profondeur (µm)	Concentration (fraction molaire)
Temps de diffusion	$1,14 \times 10^6$ s	7,5	6,12E-07
P_{HCHO}	20×10^{-3} Pa	22,5	2,49E-07
Température	-30°C	37,5	1,26E-07
		52,5	4,92E-08
Qualité	(note sur 5)	67,5	3,29E-08
Dopage	3	87,5	1,34E-08
Usinage	4	112,5	5,96E-09
Analyses	5	137,5	8,99E-09
Total	12	162,5	9,11E-09
		187,5	4,92E-09
		225,0	3,87E-09
		275,0	5,27E-09
		350,0	2,60E-09
		450,0	1,27E-09
		550,0	1,30E-09
		650,0	1,33E-09

Expérience n°	10 face	Profondeur (μm)	Concentration (fraction molaire)
Temps de diffusion	$0,83 \times 10^6 \text{ s}$	7,5	2,46E-08
P_{HCHO}	$0,35 \times 10^{-3} \text{ Pa}$	22,5	1,53E-08
Température	-30°C	37,5	9,65E-09
		52,5	4,97E-09
Qualité	(note sur 5)	67,5	3,17E-09
Dopage	5	87,5	3,67E-09
Usinage	5	112,5	7,56E-09
Analyses	5	137,5	6,49E-09
Total	15	162,5	4,14E-09
		187,5	5,18E-09
		225,0	2,20E-09
		275,0	1,34E-09
		350,0	2,38E-09
		450,0	3,10E-09
		550,0	1,77E-09
		650,0	1,58E-09

Expérience n°	10 side	Profondeur (μm)	Concentration (fraction molaire)
Temps de diffusion	$0,83 \times 10^6 \text{ s}$	7,5	2,58E-08
P_{HCHO}	$0,35 \times 10^{-3} \text{ Pa}$	22,5	1,68E-08
Température	-30°C	37,5	9,63E-09
		52,5	4,48E-09
Qualité	(note sur 5)	67,5	3,97E-09
Dopage	5	87,5	6,00E-09
Usinage	5	112,5	3,20E-09
Analyses	5	137,5	5,40E-09
Total	15	162,5	2,28E-09
		187,5	3,17E-09
		225,0	2,32E-09
		275,0	1,71E-09
		350,0	1,74E-09
		450,0	1,17E-09

Annexe B

Démonstration de la relation entre la solubilité, la pression partielle et la température

La démonstration qui va suivre peut s'appliquer indifféremment à la phase liquide (solution aqueuse de HCHO) ou à la phase solide (solution solide de HCHO dans la glace). On notera x_{HCHO} la fraction molaire de HCHO dans la phase condensée. Les grandeurs relatives à la phase condensée et gazeuse seront respectivement notées « cond » et « gaz ».

La relation de Gibbs-Duhem appliqué au système HCHO + H₂O en phase condensée nous donne :

$$\sum_i x_i \partial(\mu_i) = x_{\text{H}_2\text{O}} \partial(\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cond}}) + x_{\text{HCHO}} \partial(\mu_{\text{HCHO}}^{\text{cond}}) = 0 \quad \text{à T et P constants}$$

L'équilibre entre la phase condensée et la phase gazeuse se traduit par l'équilibre des potentiels chimiques des deux espèces dans chacune des phases. En supposant un mélange idéal dans la phase condensée, et avec l'hypothèse des gaz parfaits, on a :

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cond}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gaz}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{0,\text{gaz}}(T) + RT \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^*} \right)$$

$$\mu_{\text{HCHO}}^{\text{cond}} = \mu_{\text{HCHO}}^{\text{gaz}} = \mu_{\text{HCHO}}^{0,\text{gaz}}(T) + RT \ln \left(\frac{P_{\text{HCHO}}}{P_{\text{HCHO}}^*} \right)$$

où $P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ et P_{HCHO}^* désignent les pressions de vapeur saturante et dépendent uniquement de la température.

La relation de Gibbs-Duhem peut ainsi se réécrire de la façon suivante :

$$x_{\text{H}_2\text{O}} (\partial \ln P_{\text{H}_2\text{O}}) + x_{\text{HCHO}} (\partial \ln P_{\text{HCHO}}) = 0$$

En substituant $x_{\text{H}_2\text{O}}$ par $(1 - x_{\text{HCHO}})$, il vient:

$$\frac{\partial \ln P_{\text{HCHO}}}{\partial \ln P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{x_{\text{HCHO}} - 1}{x_{\text{HCHO}}}$$

La loi de Raoult tenant compte de la diminution de la pression partielle du solvant H₂O par la présence du soluté HCHO, nous donne:

$$P_{H_2O}(x_{HCHO}, T) = (1 - n x_{HCHO}) P_{H_2O}^*(T)$$

où n est le facteur de dépression de la pression partielle du solvant.

Ces deux dernières expressions nous permettent donc d'écrire :

$$\partial(\ln P_{HCHO}) = \frac{x_{HCHO} - 1}{x_{HCHO}} \partial[\ln(1 - n x_{HCHO})] = \frac{(x_{HCHO} - 1)(-n)(\partial x_{HCHO})}{x_{HCHO}(1 - n x_{HCHO})}$$

Avec l'hypothèse du milieu dilué ($x_{HCHO} \ll 1$) et en supposant que n est du même ordre de grandeur que l'unité, on obtient:

$$\partial(\ln P_{HCHO}) = n \frac{\partial x_{HCHO}}{x_{HCHO}}$$

dont l'intégration évidente nous amène à :

$$P_{HCHO}(x_{HCHO}, T) = A(T)(x_{HCHO})^n$$

où $A(T)$ est une fonction qui ne dépend que de la température et qui peut être reliée à l'enthalpie molaire partielle Δh de changement de phase (sublimation ou évaporation) de HCHO en utilisant la loi de Clapeyron :

$$P_{HCHO}(x_{HCHO}, T) = x_{HCHO}^n \cdot A_0 \exp\left(-\frac{\Delta h}{R \cdot T}\right)$$

Annexe C

Modèle de diffusion de HCHO dans la neige.

Le problème à résoudre ici est celle de la diffusion de HCHO dans les cristaux de neige. Les cristaux de neige sont considérés comme des sphères dont le rayon équivalent R est estimé par la mesure de la surface spécifique de la neige et qui permet de respecter le ratio entre le volume des grains et la surface accessible aux gaz. La concentration en HCHO au niveau de l'interface du cristal avec l'atmosphère est également supposée être en permanence à l'équilibre thermodynamique. On se retrouve donc à résoudre un simple problème de diffusion dans une sphère, avec une condition limite qui est une fonction du temps.

Schéma numérique

L'équation à résoudre est celle de la diffusion dans un milieu sphérique homogène et à géométrie sphérique (Philibert, 1990) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) \quad (1)$$

Avec la condition de Dirichlet en surface : $C(r = R) = C(P,T)$

Cette équation (eq.1) pose problème au centre lorsque r tend vers 0. En effectuant le changement de variable $U = C \frac{r}{R}$ eq.(1) peut se réécrire de la façon suivante :

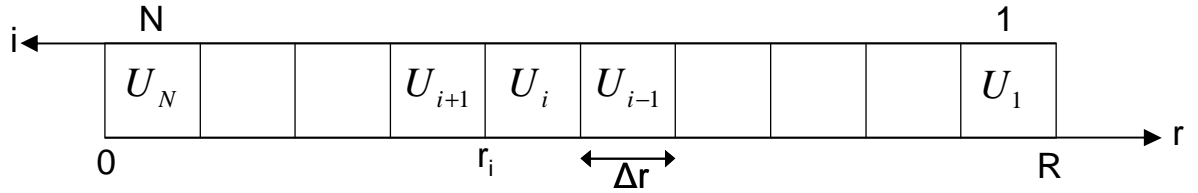
$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right) \quad (2)$$

C'est cette équation qui va être discrétisé dans notre schéma numérique dans la suite.

Maillage

La neige est assimilée à un grain sphérique de rayon R calculé à partir de la surface spécifique de la neige (SSA , en $m^2 kg^{-1}$) : $R = 3 / (\rho_{ice} SSA)$. Avec ρ_{ice} la densité de la glace, que l'on considèrera égale à celle de l'eau pure à $0^\circ C$: $\rho_{ice} = 917 kg m^{-3}$. Le volume de ce grain de neige correspond donc à $V_{tot} = 4 / 3 \pi R^3$.

Cette sphère de rayon R est discrétisée en N tranches d'épaisseurs égales Δr . On note c_i^n la concentration dans la tranche i à l'instant n . Par convention, le rayon de la tranche d'indice i (r_i) correspond au rayon inférieur, de sorte que $r_N=0$ et $r_1=R-\Delta r$. Pour chaque tranche on a ainsi : $u_i = c_i \frac{r_i}{R}$ (3)



On calcule également le volume V_i pour une tranche i : $V_i = \frac{4}{3} \pi [(r_{i+1})^3 - (r_i)^3]$ de sorte que la concentration moyenne dans la sphère corresponde à :

$$C_{moy} = \frac{1}{V_{tot}} \sum_{i=1}^N c_i V_i \quad (4)$$

Discrétisation de l'équation

Les dérivées spatiales et temporelles sont calculées par la méthode des différences finies. En notant Δt le pas de temps, on calcule la dérivée temporelle comme suit :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta t} \quad (5)$$

Pour la dérivée spatiale, on réalise une moyenne pondérée entre les dérivées spatiales calculées aux pas de temps n et $n+1$:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} = \Theta \frac{u_{i+1}^{n+1} - 2u_i^{n+1} + u_{i-1}^{n+1}}{(\Delta r)^2} + (1-\Theta) \frac{u_{i+1}^n - 2u_i^n + u_{i-1}^n}{(\Delta r)^2} \quad (6)$$

En réécrivant eq.(2) à partir de eq.(5) et eq.(6), et en posant $a = \frac{D \Delta t}{(\Delta r)^2}$ on obtient le Θ -

schéma suivant :

$$(-\Theta a)u_{i-1}^{n+1} + (1 + 2\Theta a)u_i^{n+1} + (-\Theta a)u_{i+1}^{n+1} = ((1-\Theta)a)u_{i-1}^n + (1 + 2(1-\Theta)a)u_i^n + ((1-\Theta)a)u_{i+1}^n \quad (7)$$

Conditions aux limites

En surface, on suppose l'équilibre de solubilité instantané avec l'atmosphère :

$$C(r = R, t) = C(P(t), T(t)).$$

où $C(P(t), T(t))$ est calculé en utilisant la solubilité de HCHO dans la glace (Chapitre II).

On a donc $u_1^n = C^n(P_{HCHO}, T) \frac{R - \Delta r}{R} \approx C(P_{HCHO}, T)$ lorsque Δr est suffisamment faible.

Au centre de la sphère, $r = 0$ et donc $u_N^n = 0$ (cf eq.3).

Résolution

Sous forme matricielle et compte tenu des conditions aux limites, eq.(7) s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -\Theta a & 1+2\Theta a & -\Theta a & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1^{n+1} \\ u_1^{n+1} \\ \vdots \\ u_{N-1}^{n+1} \\ u_N^{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ (1-\Theta)a & 1+2(1-\Theta)a & (1-\Theta)a & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1^n \\ u_1^n \\ \vdots \\ u_{N-1}^n \\ u_N^n \end{pmatrix}$$

La résolution des équations de diffusion s'effectue de manière classique par un schéma de Crank-Nicolson (Crank and Nicolson, 1996), obtenu dans notre cas lorsque $\Theta=0.5$. Un schéma implicite peut également être obtenu lorsque $\Theta=1$.

Vérification de la convergence

Pour vérifier la convergence de notre modèle, nous avons testé le cas de figure suivant : (i) le grain de neige est initialement à une concentration nulle. (ii) à $t=0$, la concentration en surface est imposée à $C^s=1$ pour le reste de la simulation. Ce cas de figure a été résolu analytiquement (Carslaw and Jaeger, 1959a, Chap. IX.3), et nous avons cherché à comparer nos résultats numériques avec cette solution analytique.

Un inconvénient du schéma de Crank-Nicolson ($\Theta=0.5$) est l'apparition d'oscillations indésirables lorsque les conditions aux limites varient brusquement. C'est effectivement ce qu'il se produit dans notre cas de figure lorsque la concentration en surface passe de 0 à 1 au premier pas de temps (Figure C.1). Une solution assez peu contraignante pour limiter ces oscillations consiste à réaliser la résolution numérique du premier pas de temps avec un schéma implicite ($\Theta=1$). A partir du deuxième pas de temps, la résolution se fait en utilisant à

nouveau $\Theta=0.5$ car le schéma implicite ne converge pas nécessairement vers la solution exacte.

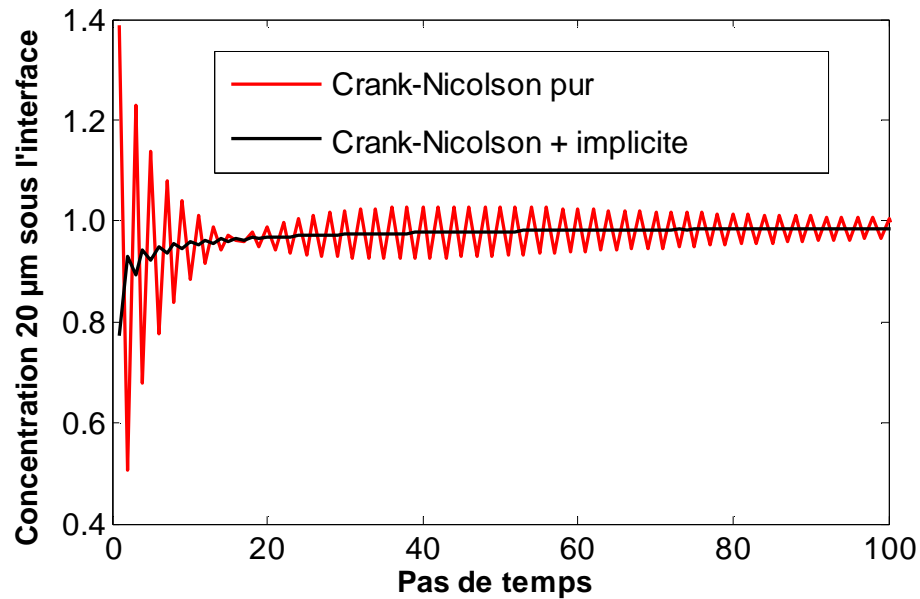


Figure C.1. Concentration calculée 20 μm sous la surface. Les oscillations qui apparaissent dans le schéma de Crank-Nicolson sont efficacement amorties par un calcul utilisant un schéma implicite au 1^{er} pas de temps.

Pour valider la convergence de notre modèle, nous avons calculé la diffusion dans une sphère de concentration initiale nulle, avec une condition à la surface $C^s=1$, et nous comparons l'évolution temporelle des concentrations moyenne et au centre de la sphère avec la solution analytique à ce problème. Les résultats (Figure C.2) sont présentés en fonction du temps adimensionnel Dt/R^2 et sont en parfait accord avec les solutions analytiques (Carslaw and Jaeger, 1959a, Chap. IX.3). Les paramètres numériques du calcul sont les suivants :

Tableau C.1. Paramètres numériques utilisés pour tester la convergence du modèle

T (min)	Δt (min)	R (μm)	Δr (μm)	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
10000	10	100	0.05	10^{-10}

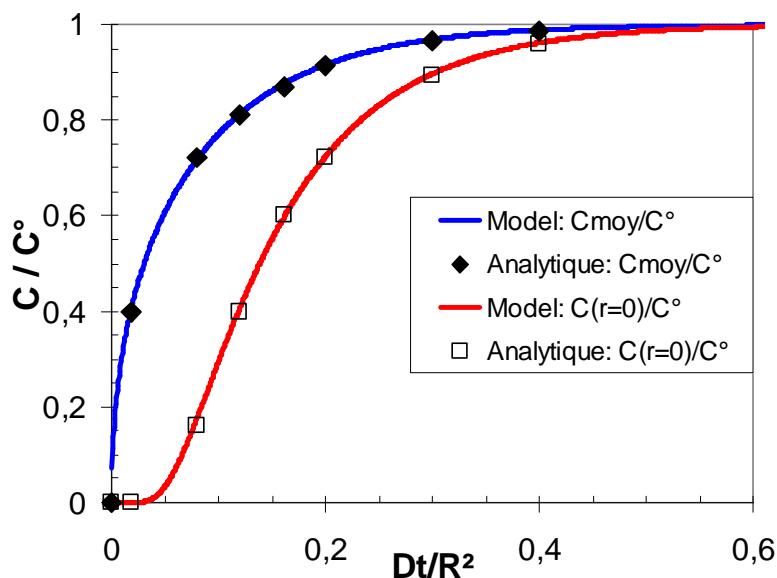


Figure C.2. Comparaison de la concentration moyenne (courbe bleue) et de la concentration au centre de la sphère (courbe rouge) calculées avec notre modèle de diffusion et la solution analytique de ce problème (\blacklozenge et \square).

La deuxième étude, basée sur les données issues de la campagne OASIS à laquelle nous avons participé ont permis de reproduire l'évolution des concentrations observées dans une couche de diamond dust. Le code Matlab utilisé pour ce calcul est reproduit dans son intégralité dans ce qui suit.

Code développé

Le code Matlab qui suit est une reproduction intégrale du code développé pour expliquer les évolutions temporelles de [HCHO] la couche de diamond dust du 3 Avril 2009 (Chapitre III). Les numériciens excuseront cette programmation lourde et l'absence totale d'optimisation de ce code, ainsi que les variables n'ayant aucune utilité pour l'instant. A ma décharge, il faut savoir qu'une grande partie de cette programmation s'est faite pendant les runs de chromatographie sans lesquels les chapitres IV et V n'auraient pas existés. J'ai néanmoins essayé de ménager les personnes qui liraient cette partie en insérant les commentaires nécessaires à la compréhension générale de ce programme.

```
% données
SSA=80;           %m²/kg
d=180;           %kg/m³
Dusuel=6e-12;    %cm²/s
D=Dusuel*60*1e8; %en µm²/min (1cm = 1e4 nm)
theta=0.5;       %0.5 = Crank Nicolson
duree=2710;     %durée simulation en minutes
```

```

%-----%
dr=.05;           %pas d'espace en µm (50nm)
dt=10;           %pas de temps (10min)
%-----%

R=round(3e6/(917*SSA)); %rayon équivalent neige calculé en µm
N=round(R/dr);        %détermination du nombre de tranches
T=round(duree/dt);    %nombre de pas de temps

Vg=4/3*pi*R^3;       %Volume du grain
Vl=36*pi/(d*917^2*SSA^3); %Velementaire en m3
Vlu=Vl*(1e-6)^-3;   %Velem en µm3
Ll=Vlu^(1/3);       %largeur boite en µm

Vair=Vlu-Vg;
rsp=Vg/Vair;

%initialisations tableaux
r=zeros(1,N);
V=zeros(1,N);
C=zeros(N,T);
U=zeros(N,T);

%calcul des rayons moyens et volumes de chaque tranche
for i=1:1:N
    r(i)=(N-i)*R/(N);
    V(i)=4/3*pi()*((r(i)+dr)^3-(r(i))^3);
end

tmin=int32(T); %temps en minutes
for n=1:1:T
    tmin(n)=(n-1)*dt;
end

C(:,1)=1.7; %Hyp: profil initial homogène à la date de la précipitation

for i=1:1:N
    U(i,1)=C(i,1)*r(i)/r(1);
end

Ctot=zeros(1,T);
dCtot=zeros(1,T);

%initialisation et calcul des coeff de la matrice
a=D*dt/(dr*dr);

%Calcul matrices: A*Un+1=B*Un
A=zeros(N-1);
Ai=zeros(N-1); %pour implicite
for i=2:1:N-1
    A(i,i)=1+2*a*theta;
    Ai(i,i)=1+2*a; %pour implicite
    A(i,i-1)=-a*theta; %terme inf
    Ai(i,i-1)=-a; %pour implicite
    A(i-1,i)=-a*theta; %terme sup
    Ai(i-1,i)=-a; %pour implicite
end

```

```

    A(1,1)=1+2*a*theta;
    Ai(1,1)=1+2*a;      %pour implicite

l1=zeros(1,N-1);
c1=zeros(N,1);
A=vertcat(l1,A);
Ai=vertcat(l1,Ai);    %pour implicite
A=horzcat(c1,A);
Ai=horzcat(c1,Ai);   %pour implicite
A(1,1)=1;            %CL surface OK
Ai(1,1)=1;          %pour implicite
A(2,1)=-a*theta;
Ai(2,1)=-a;         %pour implicite

%Dérivée au centre
A(N,N)=1+2*a*theta;
Ai(N,N)=1+2*a;      %pour implicite
A(N,N-1)=0;
Ai(N,N-1)=0;       %pour implicite

B=zeros(N-1);
Bi=eye(N);
for i=2:1:N-1
    B(i,i)=1-2*a*(1-theta);
    B(i,i-1)=a*(1-theta);  %terme inf
    B(i-1,i)=a*(1-theta);  %terme sup

end
B(1,1)=1-2*a*(1-theta);

l1=zeros(1,N-1);
c1=zeros(N,1);
B=vertcat(l1,B);
B=horzcat(c1,B);
B(1,1)=1;
B(2,1)=a*(1-theta);

B(N,N)=1-2*a*(1-theta);
B(N,N-1)=0;

CL=zeros(1,T);      %condition limite pour Csurface

%Calcul de C(t)
ratio=1.00;         %(utilisé pour plage d'incertitude)
for i=1:1:T
    CL(i)=ratio*(Pfull(i)*1e-7/(exp(34.41)*exp(-
(42150)/(8.314*Tfull(i))))^(1/(1.245)));
    %Pfull = PHCHO par pas de 10min.
    %Tfull = température de la neige.

end
CL=1.668e9*CL;     %conversion fraction molaire en ppbw

for n=1:1:T-1;
    U(1,n)=r(1)/R*CL(n); %CL en surface
    if mod(n-1,10)==0    %calcul en schéma implicite
        U(:,n+1)=Ai\ (Bi*U(:,n));
    else
        U(:,n+1)=A\ (B*U(:,n));
    end
end

```

```

    end
end

for i=1:1:N
C(i,:)=U(i,:)*r(1)/r(i);
end

CV=zeros(N,T);
%Calcul Ctot(t) et dérivée ( >0 si entrant)
rC=zeros(1,T); %ratio Ctot/C
for n=1:1:T
    Vs=0;
    for i=1:1:N-1
        Ctot(n)=Ctot(n)+ C(i,n)*V(i);
        Vs=Vs+V(i);
        CV(i,n)=C(i,n)*V(i);
    end
    Ctot(n)=Ctot(n)/Vs;
    rC(n)=Ctot(n)/CL(n);

    if n>1, dCtot(n-1)=Ctot(n)-Ctot(n-1); end
end

%CrC: Cumulative Distribution Function
Cr=zeros(N-1,T);
CrC=zeros(N-1,T);

for i=1:1:T
    for n=1:1:N-1
        Cr(n,i)=CV(n,i)/(Ctot(i)*Vs);
    end
end
temp=0;
for i=1:1:T
    for n=1:1:N-1
        for j=1:1:n
            temp=temp+Cr(j,i);
        end
        CrC(n,i)=temp;
        temp=0;
    end
end

%Plot figure
figure('Color',[1 1 1]);

fill(polynoP(1,:),1.5+8.5*polynoP(2,:),[0.95 0.95
0.95],'LineStyle','none','DisplayName','Extrapolated P(HCHO)'), hold on;
hold on;

s(1)=plot(Snow36(:,1),Snow36(:,4),'MarkerFaceColor',[0 0
1],'LineStyle','none','marker','d','DisplayName','Snow Samples');
hold on, s(2)=plot(timebasefull(:,1),Ctot,'LineWidth',2,'Color',[1 0
0],...
'DisplayName','Solid State Diffusion model');

set(gca,'Layer','Top');
set(gca,'YTick',[2 3 4 5 6 7 8 9],...
'XTickLabel',{'3 Apr - 06h','3 Apr - 18h','4 Apr - 06h','4 Apr -
18h'},...

```

```
'XTick',[3321583200 3321626400 3321669600 3321712800],...
'Position',[0.118760757314974 0.141269841269841 0.865748709122203
0.858730158730159],...
'FontSize',16);

% Create xlabel
xlabel('Alaska Standard Time','FontSize',18,'FontName','Arial');
xlim(gca,[3.3215616E09 .332174E10]);
% Create ylabel
ylabel('[HCHO]snow (ppbw)','FontSize',18,'FontName','Arial');
ylim(gca,[1.5 9.5]);

% Create legend
legend1=legend(s);
set(legend1,...
'Position',[0.24399024670045 0.845247323735696 0.55249569707401
0.155038759689922],...
'FontSize',18,...
'FontName','Arial');
```


Références bibliographiques

Abbatt, J. P. D.: Interaction of HNO₃ with water-ice surfaces at temperatures of the free troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 1479-1482, 1997.

Abbatt, J. P. D., Bartels-Rausch, T., Ullerstam, M., and Ye, T. J.: Uptake of acetone, ethanol and benzene to snow and ice: effects of surface area and temperature, *Environ. Res. Lett.*, 3, 2008.

Alam, A., and Curry, J.: Lead-induced atmospheric circulations, *J. Geophys. Res.*, 100, 4643-4651, 1995.

Albert, M., Hahnenstein, I., Hasse, H., and Maurer, G.: Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde mixtures: New data and model revision, *AIChE J.*, 42, 1741-1752, 1996.

Albert, M., Garcia, B. C., Kreiter, C., and Maurer, G.: Vapor-liquid and chemical equilibria of formaldehyde-water mixtures, *AIChE J.*, 45, 2024-2033, 1999.

Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Klein, G. C., and Marshall, A. G.: Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, 42, 1476-1490, 2008.

Alvarez-Aviles, L., Simpson, W. R., Douglas, T. A., Sturm, M., Perovich, D., and Domine, F.: Frost flower chemical composition during growth and its implications for aerosol production and bromine activation, *J. Geophys. Res.*, 113, D21304, 2008.

Amoroso, A., Domine, F., Esposito, G., Morin, S., Savarino, J., Nardino, M., Montagnoli, M., Bonneville, J. M., Clement, J. C., Ianniello, A., and Beine, H. J.: Microorganisms in Dry Polar Snow Are Involved in the Exchanges of Reactive Nitrogen Species with the Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 714-719, 2010.

Anastasio, C., Galbavy, E. S., Hutterli, M. A., Burkhart, J. F., and Friel, D. K.: Photoformation of hydroxyl radical on snow grains at Summit, Greenland, *Atmos. Environ.*, 41, 5110-5121, 2007.

Anastasio, C., and Robles, T.: Light absorption by soluble chemical species in Arctic and Antarctic snow, *J. Geophys. Res.*, 112, D24304, 2007.

Anderson, L. G., Lanning, J. A., Barrell, R., Miyagishima, J., Jones, R. H., and Wolfe, P.: Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: An analysis of Denver's ambient concentration data, *Atmos. Environ.*, 30, 2113-2123, 1996.

Apel, E. C., Hills, A. J., Lueb, R., Zindel, S., Eisele, S., and Riemer, D. D.: A fast-GC/MS system to measure C₂ to C₄ carbonyls and methanol aboard aircraft, *J. Geophys. Res.*, 108, 8794, 10.1029/2002JD003199, 2003.

Ariya, P. A., Dastoor, A. P., Amyot, M., Schroeder, W. H., Barrie, L., Anlauf, K., Raofie, F., Ryzhkov, A., Davignon, D., Lalonde, J., and Steffen, A.: The Arctic: a sink for mercury, *Tellus*, 56B, 397-403, 2004.

Ariya, P. A., Domine, F., Kos, G., Amyot, M., Côté, V., Vali, H., Lauzier, T., Kuhs, W. F., Techmer, K., Heinrichs, T., and Mortazavi, R.: Snow – a photobiochemical exchange

platform for volatile and semi-volatile organic compounds with the atmosphere, *Environ. Chem.*, 8, 62-62, 2011.

Atkinson, R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Environ.*, 34, 2063-2101, 2000.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J., and Subcommittee, I.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3625-4055, 2006.

Bacher, C., Tyndall, G. S., and Orlando, J. J.: The Atmospheric Chemistry of Glycolaldehyde, *J. Atmos. Chem.*, 39, 171-189, 2001.

Baduel, C., Voisin, D., and Jaffrezo, J. L.: Comparison of analytical methods for Humic Like Substances (HULIS) measurements in atmospheric particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5949-5962, 2009.

Barret, M., Houdier, S., and Domine, F.: Thermodynamics of the Formaldehyde–Water and Formaldehyde–Ice Systems for Atmospheric Applications, *J. Phys. Chem. A*, 115, 307-317, 2011.

Barrie, L. A., Bottenheim, J. W., Schnell, R. C., Crutzen, P. J., and Rasmussen, R. A.: Ozone destruction and photochemical-reactions at polar sunrise in the lower arctic atmosphere, *Nature*, 334, 138-141, 1988.

Beckmann, W., and Lacmann, R.: Interface kinetics of the growth and evaporation of ice single crystals from the vapour phase : II. Measurements in a pure water vapour environment, *J. Cryst. Growth*, 58, 433-442, 1982.

Bednarski, W., Jedrychowski, L., Hammond, E. G., and Nikolov, Z. L.: A Method for the Determination of α -Dicarbonyl Compounds, *J. Dairy Sci.*, 72, 2474-2477, 1989.

Beine, H., Colussi, A. J., Amoroso, A., Esposito, G., Montagnoli, M., and Hoffmann, M. R.: HONO emissions from snow surfaces, *Environ. Res. Lett.*, 3, 2008.

Beine, H., Anastasio, C., Esposito, G., Patten, K., Wilkening, E., Domine, F., Houdier, S., Barret, M., and Voisin, D.: Soluble, Light-Absorbing Species in Snow at Barrow, AK, *J. Geophys. Res.*, in preparation.

Betterton, E. A., and Hoffmann, M. R.: Henry law constants of some environmentally important aldehydes, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1415-1418, 1988.

Blair, E. W., and Ledbury, W.: The partial formaldehyde vapour pressures of aqueous solutions of formaldehyde, *J. Chem. Soc.*, 127, 27-40, 1925.

Bock, J., and Jacobi, H.-W.: Development of a Mechanism for Nitrate Photochemistry in Snow, *J. Phys. Chem. A*, 114, 1790-1796, 2010.

Bottenheim, J. W., Dibb, J. E., Honrath, R. E., and Shepson, P. B.: An introduction to the ALERT 2000 and SUMMIT 2000 Arctic research studies, *Atmos. Environ.*, 36, 2467-2469, 2002.

Boudries, H., Bottenheim, J. W., Guimbaud, C., Grannas, A. M., Shepson, P. B., Houdier, S., Perrier, S., and Domine, F.: Distribution and trends of oxygenated hydrocarbons in the high

Arctic derived from measurements in the atmospheric boundary layer and interstitial snow air during the ALERT2000 field campaign, *Atmos. Environ.*, 36, 2573-2583, 2002.

Bowman, J. S., and Deming, J. W.: Elevated bacterial abundance and exopolymers in saline frost flowers and implications for atmospheric chemistry and microbial dispersal, *Geophys. Res. Lett.*, 37, L13501, 2010.

Boxe, C. S., and Saiz-Lopez, A.: Multiphase modeling of nitrate photochemistry in the quasi-liquid layer (QLL): implications for NO_x release from the Arctic and coastal Antarctic snowpack, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8, 6009-6034, 2008.

Brandani, V., Di Giacomo, G., and Foscolo, P. U.: Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for the Water-Formaldehyde System. A Predictive Thermodynamic Model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 19, 179-185, 1980.

Burkhart, J. F., Hutterli, M. A., and Bales, R. C.: Partitioning of formaldehyde between air and ice at -35 degrees C to -5 degrees C, *Atmos. Environ.*, 36, 2157-2163, 2002.

Calace, N., Petronio, B. M., Cini, R., Stortini, A. M., Pampaloni, B., and Udisti, R.: Humic Marine Matter and Insoluble Materials in Antarctic Snow, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 79, 331, 2001.

Calvert, J. G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. J., and Yarwood, G.: *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Aromatic Hydrocarbons*, Oxford University Press, USA, New York, 2002.

Capolo, L.: Contribution à l'étude des hétérogénéités de déformation viscoplastique de la glace Ih mono et multi cristalline : essais de compression in-situ sous rayonnement X, Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 2007.

Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Seitzinger, S., Reff, A., Lim, H. J., and Ervens, B.: Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments, *Atmos. Environ.*, 41, 7588-7602, 2007.

Carlton, A. G., Wiedinmyer, C., and Kroll, J. H.: A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4987-5005, 2009.

Carlsaw, H. S., and Jaeger, J. C.: *Conduction of Heat in Solids*, 2 ed., Oxford University Press, USA, 1959a.

Carlsaw, H. S., and Jaeger, J. C.: *Conduction of Heat in Solids*, 2 ed., Oxford University Press, Oxford, 1959b.

Carter, W. P. L.: A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds, *Atmos. Environ., Part A*, 24, 481-518, 1990.

Chaloner-Gill, B., Cheer, C. J., Roberts, J. E., and Euler, W. B.: Structure of glyoxal dihydrazone and synthesis, characterization, and iodine doping of unsubstituted polyazine, *Macromolecules*, 23, 4597-4603, 1990.

Chastrette, F., Chastrette, M., and Bracoud, C.: Acétalisation de solutions aqueuses de glyoxal: détermination de structures par couplage chromatographie gazeuse, spectrométrie de masse et analyse factorielle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 822-836, 1986.

Chen, G., Huey, L. G., Crawford, J. H., Olson, J. R., Hutterli, M. A., Sjostedt, S., Tanner, D., Dibb, J., Lefer, B., Blake, N., Davis, D., and Stohl, A.: An assessment of the polar HO_x

photochemical budget based on 2003 Summit Greenland field observations, *Atmos. Environ.*, 41, 7806-7820, 2007.

Chen, Y., Wang, W., and Zhu, L.: Wavelength-Dependent Photolysis of Methylglyoxal in the 290–440 nm Region, *J. Phys. Chem. A*, 104, 11126-11131, 2000.

Cho, H., Shepson, P. B., Barrie, L. A., Cowin, J. P., and Zaveri, R.: NMR investigation of the quasi-brine layer in ice/brine mixtures, *J. Phys. Chem. B*, 106, 11226-11232, 2002.

Chu, L., and Anastasio, C.: Formation of Hydroxyl Radical from the Photolysis of Frozen Hydrogen Peroxide, *J. Phys. Chem. A*, 109, 6264-6271, 2005.

Collignon, B., and Picaud, S.: Comparison between methanol and formaldehyde adsorption on ice: a molecular dynamics study, *Chem. Phys. Lett.*, 393, 457-463, 2004.

Correa, S. M., Arbilla, G., Martins, E. M., Quitério, S. L., de Souza Guimarães, C., and Gatti, L. V.: Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area - Brazil, *Atmos. Environ.*, 44, 2302-2308, 2010.

Couch, T. L., Sumner, A. L., Dassau, T. M., Shepson, P. B., and Honrath, R. E.: An investigation of the interaction of carbonyl compounds with the snowpack, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 2241-2244, 2000.

Crank, J., and Nicolson, P.: A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type, *Adv. Comput. Math.*, 6, 207-226, 1996.

Davis, D., Chen, G., Buhr, M., Crawford, J., Lenschow, D., Lefer, B., Shetter, R., Eisele, F., Mauldin, L., and Hogan, A.: South Pole NO_x chemistry: an assessment of factors controlling variability and absolute levels, *Atmos. Environ.*, 38, 5375-5388, 2004.

Dibb, J. E., and Arsenault, M.: Shouldn't snowpacks be sources of monocarboxylic acids?, *Atmos. Environ.*, 36, 2513-2522, 2002.

Domine, F., Thibert, E., Silvente, E., Legrand, M., and Jaffrezo, J. L.: Determining past atmospheric HCl mixing ratios from ice core analyses, *J. Atmos. Chem.*, 21, 165-186, 1995.

Domine, F., and Thibert, E.: Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 3627-3630, 1996.

Domine, F., and Xueref, I.: Evaluation of depth profiling using laser resonant desorption as a method to measure diffusion coefficients in ice, *Anal. Chem.*, 73, 4348-4353, 2001.

Domine, F., Cabanes, A., and Legagneux, L.: Structure, microphysics, and surface area of the Arctic snowpack near Alert during the ALERT 2000 campaign, *Atmos. Environ.*, 36, 2753-2765, 2002.

Domine, F., and Rey-Hanot, L.: Adsorption isotherms of acetone on ice between 193 and 213 K, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1873, 2002.

Domine, F., and Shepson, P. B.: Air-snow interactions and atmospheric chemistry, *Science*, 297, 1506-1510, 2002.

Domine, F., and Rauzy, C.: Influence of the ice growth rate on the incorporation of gaseous HCl, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2513-2519, 2004.

Domine, F., Taillandier, A. S., Simpson, W. R., and Severin, K.: Specific surface area, density and microstructure of frost flowers, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L13502, 2005.

Domine, F., Taillandier, A. S., Houdier, S., Parrenin, F., Simpson, W. R., and Douglas, T. A.: Interactions between snow metamorphism and climate: Physical and chemical aspects, in: *Physics and Chemistry of Ice*, edited by: Kuhs, W. F., Royal Society of Chemistry, UK, Cambridge, 27-46, 2007a.

Domine, F., Taillandier, A. S., and Simpson, W. R.: A parameterization of the specific surface area of seasonal snow for field use and for models of snowpack evolution, *J. Geophys. Res.*, 112, F02031, 2007b.

Domine, F., Albert, M., Huthwelker, T., Jacobi, H. W., Kokhanovsky, A. A., Lehning, M., Picard, G., and Simpson, W. R.: Snow physics as relevant to snow photochemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 171-208, 2008.

Domine, F., Taillandier, A. S., Cabanes, A., Douglas, T., and Sturm, M.: Three examples where the specific surface area of snow increased over time, *The Cryosphere*, 3, 31-39, 2009.

Domine, F., Houdier, S., Taillandier, A. S., and Simpson, W. R.: Acetaldehyde in the Alaskan subarctic snowpack, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 919-929, 2010.

Domine, F., Gallet, J. C., and Bock, J.: Physical properties of the Arctic snowpack during OASIS, in preparation, a.

Domine, F., Gallet, J. C., Barret, M., Houdier, S., Voisin, D., Douglas, T., and Beine, H.: Physics and chemistry of Diamond Dust at Barrow, *J. Geophys. Res.*, in preparation, b.

Dong, S., and Dasgupta, P. K.: Solubility of gaseous formaldehyde in liquid water and generation of trace standard gaseous formaldehyde, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 637-640, 1986.

Döppenschmidt, A., and Butt, H. J.: Measuring the Thickness of the Liquid-like Layer on Ice Surfaces with Atomic Force Microscopy, *Langmuir*, 16, 6709-6714, 2000.

Douglas, T. A., and Sturm, M.: Arctic haze, mercury and the chemical composition of snow across northwestern Alaska, *Atmos. Environ.*, 38, 805-820, 2004.

Evens, B., Gligorovski, S., and Herrmann, H.: Temperature-dependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 1811-1824, 2003a.

Evens, B., Herckes, P., Feingold, G., Lee, T., Collett, J. L., and Kreidenweis, S. M.: On the Drop-Size Dependence of Organic Acid and Formaldehyde Concentrations in Fog, *J. Atmos. Chem.*, 46, 239-269, 2003b.

Evens, B., Feingold, G., Frost, G. J., and Kreidenweis, S. M.: A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1. Chemical pathways and speciated organic mass production, *J. Geophys. Res.*, 109, D15205, 2004.

Evans, M. J., Jacob, D. J., Atlas, E., Cantrell, C. A., Eisele, F., Flocke, F., Fried, A., Mauldin, R. L., Ridley, B. A., Wert, B., Talbot, R., Blake, D., Heikes, B., Snow, J., Walega, J., Weinheimer, A. J., and Dibb, J.: Coupled evolution of BrO_x-ClO_x-HO_x-NO_x chemistry during bromine-catalyzed ozone depletion events in the arctic boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 108, 8368, 2003.

Fall, R.: Abundant Oxygenates in the Atmosphere: A Biochemical Perspective, *Chem. Rev.*, 103, 4941-4952, 2003.

Finlayson-Pitts, B., Pitts, J. N., and Jr, J. N. P.: *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons Inc, New York, 1986.

Finlayson-Pitts, B. J., and Pitts, J. N.: *Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments and applications*, Academic Press, San Diego, CA, 969 pp., 2000.

Fitzpatrick, F. W., and Gettler, J. D.: Kinetics of Oxime Formation; Temperature Coefficients of Rate of Formation of Several Oximes, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 530-536, 1956.

Foster, K. L., Plastridge, R. A., Bottenheim, J. W., Shepson, P. B., Finlayson-Pitts, B. J., and Spicer, C. W.: The role of Br₂ and BrCl in surface ozone destruction at polar sunrise, *Science*, 291, 471-474, 2001.

Fu, T.-M., Jacob, D. J., Wittrock, F., Burrows, J. P., Vrekoussis, M., and Henze, D. K.: Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols, *J. Geophys. Res.*, 113, D15303, 2008.

Gallet, J. C., Domine, F., Zender, C. S., and Picard, G.: Measurement of the specific surface area of snow using infrared reflectance in an integrating sphere at 1310 and 1550 nm, *The Cryosphere*, 3, 167-182, 2009.

Gilbert, R. P., and Brandt, R. B.: Spectrophotometric determination of methyl glyoxal with 2,4-dinitrophenylhydrazine, *Anal. Chem.*, 47, 2418-2422, 1975.

Gill, P. S., Graedel, T. E., and Weschler, C. J.: Organic films on atmospheric aerosol-particles, fog droplets, cloud droplets, raindrops, and snowflakes, *Reviews of Geophysics*, 21, 903-920, 1983.

Graber, E. R., and Rudich, Y.: Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 729-753, 2006.

Grannas, A. M., Shepson, P. B., Guimbaud, C., Sumner, A. L., Albert, M., Simpson, W., Domine, F., Boudries, H., Bottenheim, J., Beine, H. J., Honrath, R., and Zhou, X. L.: A study of photochemical and physical processes affecting carbonyl compounds in the Arctic atmospheric boundary layer, *Atmos. Environ.*, 36, 2733-2742, 2002.

Grannas, A. M., Jones, A. E., Dibb, J., Ammann, M., Anastasio, C., Beine, H. J., Bergin, M., Bottenheim, J., Boxe, C. S., Carver, G., Chen, G., Crawford, J. H., Domine, F., Frey, M. M., Guzman, M. I., Heard, D. E., Helmig, D., Hoffmann, M. R., Honrath, R. E., Huey, L. G., Hutterli, M., Jacobi, H. W., Klan, P., Lefer, B., McConnell, J., Plane, J., Sander, R., Savarino, J., Shepson, P. B., Simpson, W. R., Sodeau, J. R., von Glasow, R., Weller, R., Wolff, E. W., and Zhu, T.: An overview of snow photochemistry: evidence, mechanisms and impacts, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4329-4373, 2007.

Grosjean, D.: Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 254-262, 1982.

Grosjean, D., Grosjean, E., and Moreira, L. F. R.: Speciated Ambient Carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1389-1395, 2002.

Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., and Geron, C.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3181-3210, 2006.

- Guimbaud, C., Grannas, A. M., Shepson, P. B., Fuentes, J. D., Boudries, H., Bottenheim, J. W., Domine, F., Houdier, S., Perrier, S., Biesenthal, T. B., and Splawn, B. G.: Snowpack processing of acetaldehyde and acetone in the Arctic atmospheric boundary layer, *Atmos. Environ.*, 36, 2743-2752, 2002.
- Gunz, D. W., and Hoffmann, M. R.: Atmospheric chemistry of peroxides: a review, *Atmos. Environ., Part A*, 24, 1601-1633, 1990.
- Hanson, D., and Mauersberger, K.: Solubility and equilibrium vapor pressures of HCl dissolved in polar stratospheric cloud materials: Ice and the trihydrate of nitric acid, *Geophys. Res. Lett.*, 15, 1507-1510, 1988.
- Hantal, G., Jedlovsky, P., Hoang, P. N. M., and Picaud, S.: Calculation of the Adsorption Isotherm of Formaldehyde on Ice by Grand Canonical Monte Carlo Simulation, *J. Phys. Chem. C*, 111, 14170-14178, 2007.
- Hara, S., Yamaguchi, M., Takemori, Y., Yoshitake, T., and Nakamura, M.: 1,2-diamino-4,5-methylenedioxybenzene as a highly sensitive fluorogenic reagent for [alpha]-dicarbonyl compounds, *Anal. Chim. Acta*, 215, 267-276, 1988.
- Hastings, W. P., Koehler, C. A., Bailey, E. L., and De Haan, D. O.: Secondary Organic Aerosol Formation by Glyoxal Hydration and Oligomer Formation: Humidity Effects and Equilibrium Shifts during Analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 8728-8735, 2005.
- Hays, M. D., Geron, C. D., Linna, K. J., Smith, N. D., and Schauer, J. J.: Speciation of Gas-Phase and Fine Particle Emissions from Burning of Foliar Fuels, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2281-2295, 2002.
- Held, A., Brooks, I. M., Leck, C., and Tjernström, M.: On the potential contribution of open lead particle emissions to the central Arctic aerosol concentration, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3093-3105, 2011.
- Holzinger, R., Warneke, C., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., Scharffe, D. H., Schade, G., and Crutzen, P. J.: Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1161-1164, 1999.
- Honrath, R. E., Peterson, M. C., Guo, S., Dibb, J. E., Shepson, P. B., and Campbell, B.: Evidence of NO_x production within or upon ice particles in the Greenland snowpack, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 695-698, 1999.
- Honrath, R. E., Lu, Y., Peterson, M. C., Dibb, J. E., Arsenault, M. A., Cullen, N. J., and Steffen, K.: Vertical fluxes of NO_x, HONO, and HNO₃ above the snowpack at Summit, Greenland, *Atmos. Environ.*, 36, 2629-2640, 2002.
- Houdier, S., Legrand, M., Boturyn, D., Croze, S., Defrancq, E., and Lhomme, J.: A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds, *Anal. Chim. Acta*, 382, 253-263, 1999.
- Houdier, S., Perrier, S., Defrancq, E., and Legrand, M.: A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds: sensitivity improvement and application to environmental water samples, *Anal. Chim. Acta*, 412, 221-233, 2000.
- Houdier, S., Perrier, S., Domine, F., Cabanes, A., Legagneux, L., Grannas, A. M., Guimbaud, C., Shepson, P. B., Boudries, H., and Bottenheim, J. W.: Acetaldehyde and acetone in the

Arctic snowpack during the ALERT2000 campaign. Snowpack composition, incorporation processes and atmospheric impact, *Atmos. Environ.*, 36, 2609-2618, 2002.

Houdier, S., Barret, M., Domine, F., Charbouillot, T., Deguillaume, L., and Voisin, D.: Sensitive determination of glyoxal, methylglyoxal and hydroxyacetaldehyde in environmental water samples by using Dansylacetamidooxamine derivatization and liquid chromatography/fluorescence, *Anal. Chim. Acta*, submitted.

Hu, Q., Noll, R. J., Li, H., Makarov, A., Hardman, M., and Graham Cooks, R.: The Orbitrap: a new mass spectrometer, *J. Mass Spectrom.*, 40, 430-443, 2005a.

Hu, R. M., Blanchet, J. P., and Girard, E.: Evaluation of the direct and indirect radiative and climate effects of aerosols over the western Arctic, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 110, 2005b.

Hutterli, M. A., Rothlisberger, R., and Bales, R. C.: Atmosphere-to-snow-to-firn transfer studies of HCHO at Summit, Greenland, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1691-1694, 1999.

Hutterli, M. A., Bales, R. C., McConnell, J. R., and Stewart, R. W.: HCHO in Antarctic snow: Preservation in ice cores and air-snow exchange, *Geophys. Res. Lett.*, 29, art. no.-1235, 2002.

Hutterli, M. A., J. R. McConnell, R. C. Bales, and R. W. Stewart: Sensitivity of hydrogen peroxide (H₂O₂) and formaldehyde (HCHO) preservation in snow to changing environmental conditions: Implications for ice core records, *J. Geophys. Res.*, 108, 4023, 2003.

Hutterli, M. A., McConnell, J. R., Chen, G., Bales, R. C., Davis, D. D., and Lenschow, D. H.: Formaldehyde and hydrogen peroxide in air, snow and interstitial air at South Pole, *Atmos. Environ.*, 38, 5439-5450, 2004.

Igawa, M., Munger, J. W., and Hoffmann, M. R.: Analysis of aldehydes in cloud- and fogwater samples by HPLC with a postcolumn reaction detector, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 556-561, 1989.

Ip, H. S. S., Huang, X. H. H., and Yu, J. Z.: Effective Henry's law constants of glyoxal, glyoxylic acid, and glycolic acid, *Geophys. Res. Lett.*, 36, 2009.

Jacob, D. J.: Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmos. Environ.*, 34, 2131-2159, 2000.

Jacobi, H.-W., and Hilker, B.: A mechanism for the photochemical transformation of nitrate in snow, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185, 371-382, 2007.

Jacobi, H. W., Frey, M. M., Hutterli, M. A., Bales, R. C., Schrems, O., Cullen, N. J., Steffen, K., and Koehler, C.: Measurements of hydrogen peroxide and formaldehyde exchange between the atmosphere and surface snow at Summit, Greenland, *Atmos. Environ.*, 36, 2619-2628, 2002.

Jencks, W. P.: Studies on the Mechanism of Oxime and Semicarbazone Formation¹, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 475-481, 1959.

Jones, A., Roberts, D. L., and Slingo, A.: A climate model study of indirect radiative forcing by anthropogenic sulphate aerosols, *Nature*, 370, 450-453, 1994.

Jones, L. A., Hancock, C. K., and Seligman, R. B.: The Reaction of 2,4-Dinitrophenylhydrazine with some Dicarboxyl Compounds and α -Substituted Carbonyl Compounds¹, *J. Org. Chem.*, 26, 228-232, 1961.

- Kadirvel, M., Gbaj, A., Mansell, D., Miles, S. M., Arsic, B., Bichenkova, E. V., and Freeman, S.: Conformational probe: static quenching is reduced upon acid triggered ring flip of a myo-inositol derivative, *Tetrahedron*, 64, 5598-5603, 2008.
- Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A. S. H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R., and Baltensperger, U.: Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols, *Science*, 303, 1659-1662, 2004.
- Kawamura, K.: Identification of C2-C10 .omega.-oxocarboxylic acids, pyruvic acid, and C2-C3 .alpha.-dicarbonyls in wet precipitation and aerosol samples by capillary GC and GC/MS, *Anal. Chem.*, 65, 3505-3511, 1993.
- Kawamura, K., Kasukabe, H., and Barrie, L. A.: Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations, *Atmos. Environ.*, 30, 1709-1722, 1996a.
- Kawamura, K., Steinberg, S., and Kaplan, I. R.: Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern California wet precipitations: Comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging, *Atmos. Environ.*, 30, 1035-1052, 1996b.
- Kieber, D. J., and Mopper, K.: Photochemical formation of glyoxylic and pyruvic acids in seawater, *Mar. Chem.*, 21, 135-149, 1987.
- Kieber, R. J., and Mopper, K.: Determination of picomolar concentrations of carbonyl compounds in natural waters, including seawater, by liquid chromatography, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1477-1481, 1990.
- Knietsch, A., Waschowitz, T., Bowien, S., Henne, A., and Daniel, R.: Metagenomes of Complex Microbial Consortia Derived from Different Soils as Sources for Novel Genes Conferring Formation of Carbonyls from Short-Chain Polyols on *Escherichia coli*, *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.*, 5, 46-56, 2003.
- Koch, S., and Moortgat, G. K.: Photochemistry of Methylglyoxal in the Vapor Phase, *The Journal of Physical Chemistry A*, 102, 9142-9153, 1998.
- Kruisz, C., Berner, A., and Brandner, B.: A cloud water sampler for high wind speeds, *Proceedings of the EUROTRAC Symposium '92*, The Hague, 1993, 523-525,
- Lakowicz, J. R.: *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, 2006.
- Lamb, D., and Hobbs, P. V.: Growth Rates and Habits of Ice Crystals Grown from the Vapor Phase, *J. Atmos. Sci.*, 28, 1506-1509, 1971.
- Lapolla, A., Flamini, R., Tonus, T., Fedele, D., Senesi, A., Reitano, R., Marotta, E., Pace, G., Seraglia, R., and Traldi, P.: An effective derivatization method for quantitative determination of glyoxal and methylglyoxal in plasma samples by gas chromatography/mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 17, 876-878, 2003.
- Largiuni, O., Giacomelli, M. C., and Piccardi, G.: Concentration of Peroxides and Formaldehyde in Air and Rain and Gas-Rain Partitioning, *J. Atmos. Chem.*, 41, 1-20, 2002.
- Lay, T. H., Bozzelli, J. W., and Seinfeld, J. H.: Atmospheric Photochemical Oxidation of Benzene: Benzene + OH and the Benzene-OH Adduct (Hydroxyl-2,4-cyclohexadienyl) + O₂, *J. Phys. Chem.*, 100, 6543-6554, 1996.

- Leck, C., and Bigg, E. K.: New Particle Formation of Marine Biological Origin, *Aerosol Sci. Technol.*, 44, 570-577, 2010.
- Lee, M., Heikes, B. G., Jacob, D. J., Sachse, G., and Anderson, B.: Hydrogen peroxide, organic hydroperoxide, and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 102, 1301-1309, 1997.
- Lee, Y. N., and Zhou, X.: Method for the determination of some soluble atmospheric carbonyl compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 749-756, 1993.
- Legagneux, L., Cabanes, A., and Domine, F.: Measurement of the specific surface area of 176 snow samples using methane adsorption at 77 K, *J. Geophys. Res.*, 107, 4335, 2002.
- Legagneux, L.: Evolution de la microphysique du manteau neigeux. Surface spécifique et métamorphisme., PhD, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 263 pp., 2003.
- Lei, Y. D. Y. D., and Wania, F.: Is rain or snow a more efficient scavenger of organic chemicals?, *Atmos. Environ.*, 38, 3557-3571, 2004.
- Leicester, H. M., and Klickstein, H. S.: *A Source Book in Chemistry, 1400-1900*, Harvard University Press, 1969.
- Lindberg, S. E., Brooks, S., Lin, C. J., Scott, K. J., Landis, M. S., Stevens, R. K., Goodsite, M., and Richter, A.: Dynamic Oxidation of Gaseous Mercury in the Arctic Troposphere at Polar Sunrise, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1245-1256, 2002.
- Loeffler, K. W., Koehler, C. A., Paul, N. M., and De Haan, D. O.: Oligomer Formation in Evaporating Aqueous Glyoxal and Methyl Glyoxal Solutions, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6318-6323, 2006.
- Lu, H., Cai, Q.-Y., Wen, S., Chi, Y., Guo, S., Sheng, G., Fu, J., and Antizar-Ladislao, B.: Carbonyl compounds in the ambient air of hazy days and clear days in Guangzhou, China, *Atmos. Res.*, 94, 363-372, 2009.
- Marshall, A. G., and Rodgers, R. P.: *Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis*, *Acc. Chem. Res.*, 37, 53-59, 2004.
- Martin, R. S., Villanueva, I., Zhang, J., and Popp, C. J.: Nonmethane Hydrocarbon, Monocarboxylic Acid, and Low Molecular Weight Aldehyde and Ketone Emissions from Vegetation in Central New Mexico, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2186-2192, 1999.
- Matsumoto, K., Kawai, S., and Igawa, M.: Dominant factors controlling concentrations of aldehydes in rain, fog, dew water, and in the gas phase, *Atmos. Environ.*, 39, 7321-7329, 2005.
- Matsunaga, S., and Kawamura, K.: Determination of α - and β -Hydroxycarbonyls and Dicarbonyls in Snow and Rain Samples by GC/FID and GC/MS Employing Benzyl Hydroxyl Oxime Derivatization, *Anal. Chem.*, 72, 4742-4746, 2000.
- Matsunaga, S. N., Guenther, A. B., Izawa, Y., Wiedinmyer, C., Greenberg, J. P., and Kawamura, K.: Importance of wet precipitation as a removal and transport process for atmospheric water soluble carbonyls, *Atmos. Environ.*, 41, 790-796, 2007.
- Mauldin, R. L., Kosciuch, E., Henry, B., Eisele, F. L., Shetter, R., Lefer, B., Chen, G., Davis, D., Huey, G., and Tanner, D.: Measurements of OH, HO₂+RO₂, H₂SO₄, and MSA at the south pole during ISCAT 2000, *Atmos. Environ.*, 38, 5423-5437, 2004.

- McConnell, J. R., R. C. Bales, R. W. Stewart, A. M. Thompson, M. R. Albert, and R. Ramos: Physically based modelling of atmosphere-to-snow-to-firn transfer of H₂O₂ at South Pole, *J. Geophys. Res.*, 103(D9), 10561-10570, 1998.
- Michalowski, B. A., Francisco, J. S., Li, S. M., Barrie, L. A., Bottenheim, J. W., and Shepson, P. B.: A computer model study of multiphase chemistry in the Arctic boundary layer during polar sunrise, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 105, 15131-15145, 2000.
- Møller, A. K., Barkay, T., Al-Soud, W. A., Sørensen, S. J., Skov, H., and Kroer, N.: Diversity and characterization of mercury-resistant bacteria in snow, freshwater and sea-ice brine from the High Arctic, *FEMS Microbiol. Ecol.*, 75, 390-401, 2011.
- Mopper, K., and Kieber, D. J.: Distribution and Biological Turnover Of Dissolved Organic-Compounds In The Water Column Of The Black-Sea, *Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers*, 38, S1021-S1047, 1991.
- Munger, J. W., Jacob, D. J., Daube, B. C., Horowitz, L. W., Keene, W. C., and Heikes, B. G.: Formaldehyde, glyoxal, and methylglyoxal in air and cloudwater at a rural mountain site in central Virginia, *J. Geophys. Res.*, 100, 9325-9333, 1995.
- Neng, N. R., Cordeiro, C. A. A., Freire, A. P., and Nogueira, J. M. F.: Determination of glyoxal and methylglyoxal in environmental and biological matrices by stir bar sorptive extraction with in-situ derivatization, *J. Chromatogr. A*, 1169, 47-52, 2007.
- Niki, H., Maker, P. D., Savage, C. M., and Hurley, M. D.: Fourier transform infrared study of the kinetics and mechanisms for the chlorine-atom- and hydroxyl-radical-initiated oxidation of glycolaldehyde, *J. Phys. Chem.*, 91, 2174-2178, 1987.
- Nishino, N., Arey, J., and Atkinson, R.: Formation Yields of Glyoxal and Methylglyoxal from the Gas-Phase OH Radical-Initiated Reactions of Toluene, Xylenes, and Trimethylbenzenes as a Function of NO₂ Concentration, *The Journal of Physical Chemistry A*, 114, 10140-10147, 2010.
- Oancea, A., Hanoune, B., Focsa, C., and Chazallon, B.: Cross Determination of the Vapor Liquid Equilibrium of Formaldehyde Aqueous Solutions by Quadrupole Mass Spectrometry and Infrared Diode Laser Spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 435-440, 2009.
- Odabasi, M., and Seyfioglu, R.: Phase partitioning of atmospheric formaldehyde in a suburban atmosphere, *Atmos. Environ.*, 39, 5149-5156, 2005.
- Orlando, J. J., and Tyndall, G. S.: The atmospheric chemistry of the HC(O)CO radical, *Int. J. Chem. Kinet.*, 33, 149-156, 2001.
- Osterby, O.: Five ways of reducing the Crank-Nicolson oscillations, *Bit*, 43, 811-822, 2003.
- Pacolay, B. D., Ham, J. E., and Wells, J. R.: Use of solid-phase microextraction to detect and quantify gas-phase dicarbonyls in indoor environments, *J. Chromatogr. A*, 1131, 275-280, 2006.
- Perri, M. J., Seitzinger, S., and Turpin, B. J.: Secondary organic aerosol production from aqueous photooxidation of glycolaldehyde: Laboratory experiments, *Atmos. Environ.*, 43, 1487-1497, 2009.
- Perrier, S., Houdier, S., Domine, F., Cabanes, A., Legagneux, L., Sumner, A. L., and Shepson, P. B.: Formaldehyde in Arctic snow. Incorporation into ice particles and evolution in the snowpack, *Atmos. Environ.*, 36, 2695-2705, 2002.

Perrier, S., Sassin, P., and Domine, F.: Diffusion and solubility of HCHO in ice: preliminary results, *Can. J. Phys.*, 81, 319-324, 2003.

Philibert, J.: Diffusion et transport de matière dans les solides, Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1990.

Plum, C. N., Sanhueza, E., Atkinson, R., Carter, W. P. L., and Pitts, J. N.: Hydroxyl radical rate constants and photolysis rates of alpha-dicarbonyls, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 479-484, 1983.

Pomeroy, J. W., Gray, D. M., and Landine, P. G.: The Prairie Blowing Snow Model: characteristics, validation, operation, *J. Hydrol.*, 144, 165-192, 1993.

Pomeroy, J. W., and Li, L.: Prairie and arctic areal snow cover mass balance using a blowing snow model, *J. Geophys. Res.*, 105, 26619-26634, 2000.

Pöschl, U.: Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 7520-7540, 2005.

Possanzini, M., Palo, V. D., and Cecinato, A.: Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air, *Atmos. Environ.*, 36, 3195-3201, 2002.

Richardson, S. D., Caughran, T. V., Poiger, T., Guo, Y., and Crumley, F. G.: Application of DNPH - Derivatization with LC/MS - to the Identification of Polar Carbonyl Disinfection Byproducts in Drinking Water, *Ozone Sci. Eng.*, 22, 653-653, 2000.

Riedel, K.: Discrepancies between formaldehyde measurements and methane oxidation model predictions in the Antarctic troposphere: An assessment of other possible formaldehyde sources, *J. Geophys. Res.*, 110, 2005.

Roehl, C. M., Bauer, D., and Moortgat, G. K.: Absorption Spectrum and Kinetics of the Acetylperoxy Radical, *J. Phys. Chem.*, 100, 4038-4047, 1996.

Sander, S. P., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Moortgat, G. K., Wine, P. H., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Molina, M. J., Finlayson-Pitts, B. J., Huie, R. E., Orkin, V. L., Friedl, R. R., and Keller-Rudek, H.: Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies : evaluation number 15, Pasadena, CA : Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, 2006.

Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., and Pilling, M. J.: Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 161-180, 2003.

Schroeder, W. H., Anlauf, K. G., Barrie, L. A., Lu, J. Y., Steffen, A., Schneeberger, D. R., and Berg, T.: Arctic springtime depletion of mercury, *Nature*, 394, 331-332, 1998.

Sempéré, R., and Kawamura, K.: Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere, *Atmos. Environ.*, 28, 449-459, 1994.

Sempéré, R., and Kawamura, K.: Low molecular weight dicarboxylic acids and related polar compounds in the remote marine rain samples collected from Western Pacific, *Atmos. Environ.*, 30, 1609-1619, 1996.

Seyfioglu, R., and Odabasi, M.: Determination of Henry's Law Constant of Formaldehyde as a Function of Temperature: Application to Air–Water Exchange in Tahtali Lake in Izmir, Turkey, *Environ. Monit. Assess.*, 128, 343-349, 2007.

Sharkey, T. D., and Yeh, S.: Isoprene Emission From Plants, *Annu. Rev. Plant. Physiol. Plant. Mol. Biol.*, 52, 407-436, 2001.

Shaw, S. L., Gantt, B., and Meskhidze, N.: Production and Emissions of Marine Isoprene and Monoterpenes: A Review, *Advances in Meteorology*, 2010, 1-24, 2010.

Shepson, P. B., Sirju, A. P., Hopper, J. F., Barrie, L. A., Young, V., Niki, H., and Dryfhout, H.: Sources and sinks of carbonyl compounds in the arctic ocean boundary layer: Polar ice floe experiment, *J. Geophys. Res.*, 101, 21081-21089, 1996.

Sigsby, J. E., Tejada, S., Ray, W., Lang, J. M., and Duncan, J. W.: Volatile organic compound emissions from 46 in-use passenger cars, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 466-475, 1987.

Simpson, W. R., von Glasow, R., Riedel, K., Anderson, P., Ariya, P., Bottenheim, J., Burrows, J., Carpenter, L. J., Friess, U., Goodsite, M. E., Heard, D., Hutterli, M., Jacobi, H. W., Kaleschke, L., Neff, B., Plane, J., Platt, U., Richter, A., Roscoe, H., Sander, R., Shepson, P., Sodeau, J., Steffen, A., Wagner, T., and Wolff, E.: Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4375-4418, 2007.

Singh, H. B., O'Hara, D., Herlth, D., Sachse, W., Blake, D. R., Bradshaw, J. D., Kanakidou, M., and Crutzen, P. J.: Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks, *J. Geophys. Res.*, 99, 1805-1819, 1994.

Sinreich, R., Coburn, S., Dix, B., and Volkamer, R.: Ship-based detection of glyoxal over the remote tropical Pacific Ocean, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11359-11371, 2010.

Soboleva, O. D., Blazhin, Y. M., and Ogorodnikov, S. K.: Liquid solid-phase transition in the formaldehyde water-system (complete phase-diagram of the system), *Zh. Prikl. Khim.*, 57, 2111-2114, 1984.

Spicer, C. W., Plastringe, R. A., Foster, K. L., Finlayson-Pitts, B. J., Bottenheim, J. W., Grannas, A. M., and Shepson, P. B.: Molecular halogens before and during ozone depletion events in the Arctic at polar sunrise: concentrations and sources, *Atmos. Environ.*, 36, 2721-2731, 2002.

Spitler, D., Lantrip, J., Nee, J. G., and Smith, D. A.: *Fundamentals of tool design*, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, 2003.

Staebler, R.: Vertical mixing in the Arctic Boundary Layer, in preparation.

Steffen, A., Douglas, T., Amyot, M., Ariya, P., Aspö, K., Berg, T., Bottenheim, J., Brooks, S., Cobbett, F., Dastoor, A., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Gardfeldt, K., Goodsite, M. E., Lean, D., Poulain, A. J., Scherz, C., Skov, H., Sommar, J., and Temme, C.: A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1445-1482, 2008.

Steinberg, S., and Kaplan, I. R.: The Determination of Low Molecular Weight Aldehydes in Rain, Fog and Mist by Reversed Phase Liquid Chromatography of the 2, 4-Dinitrophenylhydrazone Derivatives, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 18, 253-266, 1984.

Sumner, A. L., and Shepson, P. B.: Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere, *Nature*, 398, 230-233, 1999.

Sumner, A. L., Shepson, P. B., Grannas, A. M., Bottenheim, J. W., Anlauf, K. G., Worthy, D., Schroeder, W. H., Steffen, A., Domine, F., Perrier, S., and Houdier, S.: Atmospheric chemistry of formaldehyde in the Arctic troposphere at Polar Sunrise, and the influence of the snowpack, *Atmos. Environ.*, 36, 2553-2562, 2002.

Swanson, A. L., Blake, N. J., Dibb, J. E., Albert, M. R., Blake, D. R., and Rowland, F. S.: Photochemically induced production of CH₃Br, CH₃I, C₂H₅I, ethene, and propene within surface snow at Summit, Greenland, *Atmos. Environ.*, 36, 2671-2682, 2002.

Takeda, K., Katoh, S., Nakatani, N., and Sakugawa, H.: Rapid and Highly Sensitive Determination of Low-Molecular-Weight Carbonyl Compounds in Drinking Water and Natural Water by Preconcentration HPLC with 2,4-Dinitrophenylhydrazine, *Anal. Sci.*, 22, 1509-1514, 2006.

Thibert, E., and Domine, F.: Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HCl in ice, *J. Phys. Chem. B*, 101, 3554-3565, 1997.

Thibert, E., and Domine, F.: Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HNO₃ in ice, *J. Phys. Chem. B*, 102, 4432-4439, 1998.

Thomas, J. L., Stutz, J., Lefer, B., Huey, L. G., Toyota, K., Dibb, J. E., and von Glasow, R.: Modeling chemistry in and above snow at Summit, Greenland – Part 1: Model description and results, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 10, 30927-30970, 2010.

Tyndall, G. S., Staffelbach, T. A., Orlando, J. J., and Calvert, J. G.: Rate coefficients for the reactions of OH radicals with Methylglyoxal and Acetaldehyde, *Int. J. Chem. Kinet.*, 27, 1009-1020, 1995.

Vogel, M., Büldt, A., and Karst, U.: Hydrazine reagents as derivatizing agents in environmental analysis – a critical review, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 366, 781-791, 2000.

Volkamer, R., Martini, F. S., Molina, L. T., Salcedo, D., Jimenez, J. L., and Molina, M. J.: A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L19807, 2007.

Walden, V. P., Warren, S. G., and Tuttle, E.: Atmospheric ice crystals over the Antarctic Plateau in winter, *J. Appl. Meteor.*, 42, 1391-1405, 2003.

Wang, H., Zhang, X., and Chen, Z.: Development of DNPH/HPLC method for the measurement of carbonyl compounds in the aqueous phase: applications to laboratory simulation and field measurement, *Environ. Chem.*, 6, 389-397, 2009.

Warren, S. G.: Optical-properties of snow, *Reviews of Geophysics*, 20, 67-89, 1982.

Weibring, P., Richter, D., Walega, J. G., and Fried, A.: First demonstration of a high performance difference frequency spectrometer on airborne, *Opt. Express*, 15, 13476-13495, 2007.

Weibring, P., D. Richter, J. G. Walega, L. Rippe, and A. Fried: Difference frequency generation spectrometer for simultaneous multispecies detection, *Opt. Express*, 18(26), 27670-27681, 2010.

Weller, R., Schrems, O., Boddenberg, A., Gäb, S., and Gautrois, M.: Meridional distribution of hydroperoxides and formaldehyde in the marine boundary layer of the Atlantic (48°N-35°S) measured during the Albatross campaign, *J. Geophys. Res.*, 105, 14401-14412, 2000.

Winkelman, J. G. M., Voorwinde, O. K., Ottens, M., Beenackers, A. A. C. M., and Janssen, L. P. B. M.: Kinetics and chemical equilibrium of the hydration of formaldehyde, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 4067-4076, 2002.

Winkler, A. K., Holmes, N. S., and Crowley, J. N.: Interaction of methanol, acetone and formaldehyde with ice surfaces between 198 and 223 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 5270-5275, 2002.

Yang, J., Honrath, R. E., Peterson, M. C., Dibb, J. E., Sumner, A. L., Shepson, P. B., Frey, M., Jacobi, H. W., Swanson, A., and Blake, N.: Impacts of snowpack emissions on deduced levels of OH and peroxy radicals at Summit, Greenland, *Atmos. Environ.*, 36, 2523-2534, 2002.

Zardari, L., Khuhawar, M., and Laghari, A.: Capillary GC Analysis of Glyoxal and Methylglyoxal in the Serum and Urine of Diabetic Patients After Use of 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutane as Derivatizing Reagent, *Chromatographia*, 70, 891-897, 2009.

Zhou, X., and Mopper, K.: Apparent partition coefficients of 15 carbonyl compounds between air and seawater and between air and freshwater; implications for air-sea exchange, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1864-1869, 1990.

Zhou, X., and Mopper, K.: Photochemical production of low-molecular-weight carbonyl compounds in seawater and surface microlayer and their air-sea exchange, *Mar. Chem.*, 56, 201-213, 1997.

Zhou, X., Huang, G., Civerolo, K., and Schwab, J.: Measurement of Atmospheric Hydroxyacetone, Glycolaldehyde, and Formaldehyde, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2753-2759, 2009.

Zhu, C., and Zhu, L.: Photolysis of Glycolaldehyde in the 280–340 nm Region, *J. Phys. Chem. A*, 114, 8384-8390, 2010.

Zurek, G., and Karst, U.: Microplate photometric determination of aldehydes in disinfectant solutions, *Anal. Chim. Acta*, 351, 247-257, 1997.