



HAL
open science

Etude du formaldéhyde (HCHO) en zone côtière Antarctique

Guillaume Pépy

► **To cite this version:**

Guillaume Pépy. Etude du formaldéhyde (HCHO) en zone côtière Antarctique. Sciences de la Terre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENU045 . tel-00677015

HAL Id: tel-00677015

<https://theses.hal.science/tel-00677015>

Submitted on 7 Mar 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,
Environnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Guillaume PEPY

Thèse dirigée par **Michel LEGRAND** et
codirigée par **Susanne PREUNKERT**

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

Etude du formaldéhyde en zone côtière Antarctique

Thèse soutenue publiquement le **23 novembre 2011**,
devant le jury composé de :

M. Jean-Dominique CREUTIN

Directeur de recherche, LTHE

Président du jury

Mme Anne MONOD

Professeur, Université de Provence – LCP

Rapporteuse

M. Eric WOLFF

Professeur, British Antarctic Survey

Rapporteur

Mme Valérie GROS

Chargée de recherche, LSCE

Examinatrice

M. Michel LEGRAND

Directeur de recherche, LGGE

Directeur de thèse

Mme Susanne PREUNKERT

Chargée de recherche, LGGE

Co-directrice de thèse



Remerciements

Voilà donc venu le moment de boucler cette expérience en passant aux remerciements, pour plusieurs raisons. Il y a d'abord ceux, 'académiques', qui ont contribué directement à l'aboutissement de ce travail :

Merci tout d'abord à Susi et Michel, d'une part pour m'avoir permis de vivre une parenthèse hors du temps au cours de ma première année de thèse, mais aussi pour leur encadrement, particulièrement dans les derniers mois de rédaction. Merci aussi à Bruno pour son aide à la fois à DDU et au LGGE, et à Michaël pour l'apprentissage des bases de Python et l'accélération du traitement des données.

Merci ensuite à l'ensemble des membres du jury, pour avoir accepté de prendre le temps d'évaluer ce travail, et pour l'enrichissement apporté par des discussions menées sous des regards différents.

Merci enfin à Andrea Pazmino du LATMOS pour les données UV et SAOZ de DDU, et à Météo France pour les (fameuses) données minutes. Merci à Hubert Gallée pour les sorties du MAR, et Gérard Ancellet pour celles de FLEXPART. Merci aussi à ceux qui ont rendu possible une première année de thèse un peu particulière d'un point de vue organisationnel, en particulier à l'école doctorale, et au LGGE. Merci enfin à l'IPEV, sans qui on ne ferait pas grand-chose là-bas dans le Sud.

Après cette énumération des plus classiques, passons à d'autres sortes de contributeurs que je souhaite remercier ici :

Il y a ceux du Grand Sud. D'abord, il y a bien sûr toute la fine équipe de la TA59 (les 24½ phoque, pétrel et manchot /e/s compris bien sûr) ! Entre autres sa bande de VCATs et autres sous-VCATs qui auront su faire vivre l'hivernage. En particulier, les géophys, pour l'installation des manips à Iono et le traitement des données ; les météos, pour avoir accepté de sortir d'un vieil ordi les (toujours fameuses) données minutes. Plus en particulier enfin, une certaine glaciote, qui a endossé une énorme part de boulot supplémentaire du fait de ce travail de thèse... Il y en a aussi de la 58, de la 60, ou parmi les 'estivants'. Ensuite, il y aussi ceux qui continuent à jeter un regard neuf vers le large, ou vers le glacier ; merci à ceux-là de ne pas croire que l'exceptionnel peut devenir routine. Et il y a aussi les manchots, qui m'auront permis de parler un peu d'eux à une soutenance de thèse sur la chimie de l'atmosphère... et qui auront enrichi ce séjour à DDU à leur manière.

Il y a encore, la non-moins fine équipe de tétards et assimilés du LGGE.

Il y a les organisateurs du pot, grenoblois, voironnais, saintégrévistés, sudistes et autres nordistes : les cuistos des prochains tétards auront fort à faire. Il y aussi ceux qui, cinéphiles, grimpeurs, musiciens ou photographes, auront rendu la fin de thèse plus agréable.

Il y a enfin mes parents, qui se sont occupés de tout ces trucs de métropole pendant que je m'éloignais vers le Pôle, et qui m'auront surtout permis d'en arriver là.

Et puis il y a une certaine glaciote, pour tout ce qui ne concerne pas le formaldéhyde à Dumont d'Urville.

Puisse cet endroit rester tranquille encore quelque temps...

Abstract

With the aim to investigate the production and destruction mechanisms of formaldehyde (HCHO) on a seasonal scale in the remote troposphere, HCHO was monitored over a 13-months period at Dumont d'Urville station, located near the East Coast of the Antarctic continent. Monthly means of 50 ppt in winter and up to 200 ppt in summer were measured. In spring, summer and autumn, a daily variation was detected with amplitude of ≈ 40 ppt and a maximum during the afternoon. The analytical instrument (Aerolaser, AL4021) deployed for the measurements, was found to be extremely sensitive to ambient temperature variations. The origin of the temperature dependence was investigated, and the deployed analytical method was adapted to eliminate this artefact. The impact of local contamination sources at the measurement site was explored in detail. Anthropogenic combustions were found to have a limited impact (maximum 150 pptv on hourly means) versus a local emission source from ornithogenic soils, induced by the omni-presence of Adelie penguins on the site in summer (maximum 200 pptv on hourly means). From november to march, these sources can introduce an overestimation by a factor 5 of the daily HCHO amplitude, while the influence on the monthly averaged bilan can account up to 100 ppt. The raw dataset was thoroughly filtered using local meteorological criteria to eliminate any potential contamination. HCHO measurements were compared to simulations made with a numerical box model developed on the base of the current understanding of the photochemical sources and sinks of HCHO. During summer, methane oxidation was found to be the major source of HCHO production, likely due to enhanced levels of oxidants such as hydroxyl radical (OH) or nitrogen oxide (NO) occurring at DDU since this coastal site is under strong continental influence. Snow emissions and HCHO formation via methyl-hydroperoxyde oxidation complete the summer bilan (respectively 10 to 20% of the CH₄ oxidation). In contrary to what was observed for the Weddell Sea area, halogens chemistry is probably unlikely to contribute significantly at Dumont d'Urville (<10% of the CH₄ oxidation). Finally, the initially attended summer source originating from non-methane hydrocarbons oxidation was found to be inefficient and to contribute only with less than 5 % of the CH₄ oxidation. During winter the snowpack source was found to be preponderant (70% of CH₄ oxidation) versus the gas phase chemistry sources of HCHO. Model investigations, performed on a seasonal and daily scale have shown that gas phase processes together with deposition and snow emission have to be considered to achieve a correct reconstruction of the observations.

Résumé

Avec pour objectif de documenter et comprendre ses sources et puits en atmosphère de fond, nous avons réalisé un enregistrement annuel du formaldéhyde troposphérique en Antarctique, sur la base côtière de Dumont d'Urville. Des teneurs mensuelles de 50 pptv en hiver jusqu'à 200 pptv en été ont été mesurées. Au printemps, et été et à l'automne, un cycle journalier a été observé, avec un maximum l'après midi et une amplitude d'environ 40 pptv. Les artéfacts observés avec les appareils utilisés pour la mesure de HCHO (AeroLaser 4021), liés aux variations de température dans le local de mesure et pouvant induire des biais de 50 à 100 pptv, ont été éliminés en adaptant notre méthode analytique. Le formaldéhyde étant produit lors des combustions, l'influence des sources de contamination locales a été examinée en détail. Les sources de combustion par la station augmentent sporadiquement de 150 pptv au maximum les moyennes horaires. Une source locale d'émission par les sols ornithogéniques en liaison avec la présence des Manchots Adélie peut influencer jusqu'à 200 pptv les moyennes horaires en été. Au total, ces deux sources locales peuvent surestimer d'un facteur 5 au maximum l'amplitude du cycle journalier observé et impacter jusqu'à 100 pptv les moyennes mensuelles en été. Suivant ce constat, les données brutes ont été filtrées selon des critères météorologiques locaux pour éliminer toute contamination potentielle. L'étude des sources et puits en phase gaz a été réalisée à l'aide d'un modèle de photochimie développé pour les conditions de DDU. Nos résultats montrent que l'oxydation du méthane domine le bilan en été (80%) du fait des fortes teneurs en radicaux HO_x et en NO_x en liaison avec l'impact du plateau Antarctique atteignant DDU. Le méthyl-hydroperoxyde constitue une source secondaire significative de HCHO en phase gaz (20% de l'oxydation du méthane), tandis que les faibles teneurs en hydrocarbures non-méthaniques mesurées en été nous amènent à évaluer la contribution de cette source initialement attendue comme importante à moins de 5% de l'oxydation de CH₄. A la différence d'autres observations en Mer de Weddell, les composés halogénés semblent avoir une influence relativement limitée dans le cas de Dumont d'Urville (10% du bilan total au maximum). Suivant nos estimations, l'apport continental efficace permet d'envisager une source d'émission par le manteau neigeux du plateau. Celle-ci constitue une source secondaire relativement faible en été (10%) mais domine le bilan hivernal (70%). Notre exercice de modélisation sur l'échelle saisonnière et journalière souligne la nécessité d'associer les processus en phase gaz avec les flux d'émission par la neige et de dépôt afin de reproduire correctement les observations.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1. Présentation générale du site	5
1. La station Dumont d'Urville	5
2. Climatologie et météorologie locale	7
3. Caractérisation des masses d'air arrivant sur le site.....	11
4. Programme d'étude de la composition chimique de la troposphère à Dumont d'Urville 18	
4.1. Sites de prélèvement.....	18
4.2. Intérêt du programme CESOA pour nos mesures de HCHO.....	20
Chapitre 2. Méthodes de prélèvement et d'analyses chimiques en continu du formaldéhyde, du peroxyde d'hydrogène et du méthyl-hydroperoxyde.....	23
1. Méthodes courantes pour le prélèvement et l'analyse du formaldéhyde et des hydroperoxydes	23
1.1. Mesures de formaldéhyde	23
1.2. Mesures d'hydroperoxydes	25
2. Techniques utilisées par CESOA	26
2.1. Analyseur de formaldéhyde – AL4021	26
2.1.1. Méthode de Hantzsch	27
2.1.2. Description de l'instrument.....	28
2.2. Analyseur d'hydroperoxydes – AL2021	36
2.2.3. Méthode par enzyme-fluorescence : réaction avec POPHA et destruction sélective par la catalase	36
2.2.4. Description de l'instrument.....	39
3. Méthode d'analyse du formaldéhyde atmosphérique à l'état de traces à Dumont d'Urville	44
3.1. Optimisation du fonctionnement en continu	44
3.2. Ligne d'échantillonnage	45
3.3. Calibrations externes de la source de perméation	46
3.4. Evaluation des biais potentiels du signal.....	48
3.4.1. Artéfact induit par les variations de température ambiante et observé sur le terrain	48
3.4.2. Tests post-hivernage sur la sensibilité de l'appareil aux variations de température.....	50
3.4.3. Autres sources d'erreur	56
4. Optimisation de la méthode d'analyse des hydroperoxydes atmosphériques à l'état de traces (MHP et H ₂ O ₂).....	58
4.1. Sensibilité du système	58
4.2. Artéfacts potentiels.....	59
4.3. Estimation de la concentration atmosphérique du MHP	61
5. Traitement du signal brut des analyseurs	62
6. Conclusion sur les méthodes analytiques.....	63
Chapitre 3. Influence des sources locales de contamination sur les mesures d'oxydants troposphériques à Dumont d'Urville.....	65
1. Description des sources anthropiques à DDU.....	66

2.	Stratégie et quantification des impacts des sources locales anthropiques.....	68
2.1.	Véhicules	68
2.2.	Sources de combustions fixes de la station	69
2.3.	Comparaisons inter-sites	75
2.3.1.	Comparaison Labo3 / Shelter Iono.....	78
2.3.2.	Comparaison Labo3 / Container Lion	82
3.	La campagne d'été 2010/2011 et l'identification de la source manquante	90
3.1.	Comparaison Shelter Iono / Container Lion	90
3.2.	Identification de la source locale additionnelle.....	92
4.	Conclusion sur les sources locales de contamination.....	95
Chapitre 4.	Le bilan du formaldéhyde troposphérique en zone côtière Antarctique	97
1.	Les mesures de HCHO obtenues et leur représentativité géochimique	97
1.1.	Présentation des données.....	97
1.1.1.	Cycle annuel du HCHO à Dumont d'Urville	97
1.1.2.	Cycles journaliers	99
1.2.	Caractérisation des masses d'air dans le jeu de données	102
2.	Reconstruction des sources et puits en phase gaz du formaldéhyde dans l'atmosphère de Dumont d'Urville	104
2.1.	Calcul des constantes de photolyse	105
2.2.	Choix des concentrations des précurseurs gazeux en entrée du modèle	109
2.3.	Production et destruction en phase gaz	115
2.3.1.	Oxydation du méthane	115
2.3.2.	Autres sources et puits en phase gaz	121
2.3.3.	Conclusion sur les sources de HCHO en phase gaz.....	135
2.4.	Puits physique de formaldéhyde	136
2.5.	Transport à longue-distance	141
2.6.	Emissions par le manteau neigeux du plateau Antarctique.....	147
2.6.1.	Synthèse de l'existant.....	147
2.6.2.	Conséquences pour l'atmosphère de Dumont d'Urville	154
2.7.	Reconstruction des sources et puits de HCHO à Dumont d'Urville	158
2.7.1.	Hiver.....	158
2.7.2.	Été.....	160
2.7.3.	Cycle journalier du HCHO à Dumont d'Urville en été.....	161
3.	Bilan des sources et puits de HCHO troposphérique à Dumont d'Urville.....	171
4.	Bilan du formaldéhyde en zone côtière Antarctique : discussion	173
Conclusions et perspectives		183
Annexe 1 : réactifs chimiques utilisés.....		187
Annexe 2. Calculs des concentrations de HCHO, H ₂ O ₂ et MHP.....		189
Annexe 3. Article - <i>soumis au 21 septembre 2011</i> -		195
Annexe 4. Réactions en phase gaz utilisées pour le modèle numérique		227
Annexe 5. Résultats des mesures de MHP à Dumont d'Urville (moyennes, médianes et écart-type mensuels).....		230
Bibliographie		231

Liste des Tableaux

Chapitre 2

Tableau 2-1 – interférences spécifiques de l'instrument.....	28
Tableau 2-2 - efficacités de piégeage théoriques du formaldéhyde à 10°C.....	31
Tableau 2-3 - moyennes des sensibilités des calibrations liquides à 20µg.L ⁻¹ pour les analyseurs de formaldéhyde.....	34
Tableau 2-4 - moyennes des sensibilités après calibration gaz pour les analyseurs de formaldéhyde.....	35
Tableau 2-5 - efficacités de piégeage théoriques pour le peroxyde d'hydrogène et le méthyl hydroperoxyde en fonction de la température dans le tube à écoulement.....	41
Tableau 2-6 - sensibilités liquide et gaz des analyseurs de peroxydes.....	43
Tableau 2-7 - performances analytiques atteintes avec les analyseurs de formaldéhyde.....	45
Tableau 2-8 - résultats des calibrations des sources de perméation des analyseurs de formaldéhyde.....	47
Tableau 2-9 - ajustements réalisés pour les fréquences et durées des zéros et calibrations gaz des analyseurs d'hydroperoxydes.....	59
Tableau 2-10 - performances analytiques atteintes pour H ₂ O ₂	59

Chapitre 3

Tableau 3-1 – impact de la chaudière du dortoir-été sur la mesure de HCHO au labo3.....	71
Tableau 3-2 – impact des combustions permanentes sur les teneurs atmosphériques moyennes mesurées au Shelter Iono et au Labo3 entre le 3 et le 28 novembre 2009.....	79

Chapitre 4

Tableau 4-1 – Valeurs mensuelles de HCHO mesurées.....	98
Tableau 4-2 – Synthèse des journées présentant un cycle diurne marqué.....	101
Tableau 4-3 – valeurs mensuelles en entrée du modèle d'oxydation du méthane.....	114
Tableau 4-4 : Calcul de la vitesse de dépôt à partir des résistances R _a et R _b	138
Tableau 4-5 – Vitesses de dépôt de HCHO, H ₂ O ₂ et MHP rencontrées dans la littérature.....	138
Tableau 4-6 – Valeurs existantes de flux d'émission et de dépôt de HCHO par le manteau neigeux.....	153
Tableau 4-7 – Concentrations hivernales de HCHO à l'équilibre obtenues à l'aide du modèle 2D.....	159
Tableau 4-8 – Calculs de la concentration à l'équilibre de HCHO en été à partir du modèle 2-D, pour différentes valeurs de flux d'émission et de vitesse de dépôt.....	161

Liste des Figures

Introduction

Figure i-1 - Distribution du formaldéhyde au dessus de l'Océan Atlantique en fonction de la latitude. (Adapté de Lowe et Schmidt, 1983).....	3
Figure i-2 - Distribution globale de la colonne atmosphérique totale de HCHO, obtenue à partir des observations du satellite GOME-2. (De Smedt et al., 2008).....	3

Chapitre 1

Figure 1-1 – Localisation de la station Dumont d'Urville dans les hautes latitudes Sud.....	5
Figure 1-2 - Evolution annuelle de la variation journalière moyenne de la vitesse du vent sur la période 1957 – 1988. (Périard et Pettré, 1993).....	8
Figure 1-3 - Température de l'air, vitesse du vent et rayonnement global à Dumont d'Urville entre 2005 et 2011.	11
Figure 1-4 - Localisation des secteurs continental et marin définis pour caractériser les masses d'air à partir du modèle HYSPLIT.....	13
Figure 1-5 - Pourcentages de provenance à 24h, 48h et 72h des masses d'air arrivant sur DDU en fonction du modèle utilisé pour les calculs.....	13
Figure 1-6 - Rétrotrajectoires de masses d'air typiques arrivant sur Dumont d'Urville : catabatique, écoulement continental, masse d'air côtière et advection marine.....	17
Figure 1-7 - Localisation des sites de pompage à Dumont d'Urville sur l'île des Pétrils et dans l'archipel de pointe Géologie, et des colonies de manchots Adélie.....	19

Chapitre 2

Figure 2-1 - schéma de principe de l'analyseur de formaldéhyde, modèle AL4021.....	29
Figure 2-2 - vue de l'appareil en situation de mesure à Dumont d'Urville.....	29
Figure 2-3 - calibration liquide de l'analyseur de formaldéhyde.....	33
Figure 2-4 - calibration gaz de l'analyseur de formaldéhyde.....	35
Figure 2-5 - Schéma de l'analyseur d'hydroperoxydes AL2021.....	40
Figure 2-6 - signal des voies A et B de l'analyseur de H ₂ O ₂ durant une calibration liquide.....	42
Figure 2-7 - signal des voies A et B durant une calibration gaz, pour l'analyseur de H ₂ O ₂	42
Figure 2-8 - calibration externe en phase gaz de l'analyseur AL4021 (appareil SN39).....	47
Figure 2-9 - corrélation entre température ambiante, signal et zéro de l'AL4021 pour une série de mesures sur plusieurs jours.....	49
Figure 2-10 - comparaison des deux analyseurs AL4021 soumis à des températures ambiantes différentes.....	52
Figure 2-11 - régression linéaire entre la concentration en HCHO mesurée par un analyseur soumis à un cycle diurne de température, et celle mesurée par un appareil soumis à une température stable.....	53
Figure 2-12 - réponse du signal de l'AL4021 à de forts gradients de température.....	54
Figure 2-13 - réponse du signal de l'AL4021 à des variations de température haute-fréquence pour différentes concentrations de HCHO.....	55
Figure 2-14 - effet « mémoire » sur le zéro déterminé lors de calibration gaz.....	58
Figure 2-15 - sauts de tension de la lampe de l'analyseur de peroxydes.....	60

Chapitre 3

Figure 3-1 - sources locales de contamination potentielle sur l'île des Pétrils.....	67
Figure 3-2 - impact des combustions véhiculaires sur la mesure du formaldéhyde atmosphérique.....	69
Figure 3-3 - impact de la chaudière du dortoir-été.....	70
Figure 3-4 - quantification de l'impact des combustions permanentes sur la mesure de HCHO au labo3.....	72
Figure 3-5 - réponse de l'analyseur de HCHO aux sources de combustions permanentes, pour le site du labo3.....	73
Figure 3-6 - impact des combustions permanentes sur les valeurs mensuelles de HCHO mesurées au labo3.....	75
Figure 3-7 – Comparaison inter-sites : localisation des lieux de mesures et secteurs défavorables associés.....	76
Figure 3-8 - corrélation entre les concentrations mesurées par les deux analyseurs placés en salle blanche du labo3 en septembre 2009.....	77
Figure 3-9 - comparaison des teneurs atmosphériques mesurées par les analyseurs SN39 et SN50 sur le même lieu de mesure.....	77
Figure 3-10 - Comparaison des teneurs atmosphériques de HCHO mesurées au Labo3 et au Shelter Iono, et données météorologiques correspondantes.....	80

Figure 3-11 – Distribution de l'écart des mesures obtenues au labo3 et au shelter iono en novembre 2009, selon l'application d'un filtre éliminant les données par vent faible et secteur défavorable (filtre 1) ainsi que celles qui incluent le secteur [70-110°] au labo3 (filtre 2).	81
Figure 3-12 – résultats de la comparaison Labo3 / Container Lion.	83
Figure 3-13 – Distribution des écarts des mesures réalisées au labo3 et au Lion pour différents filtres de sélection des données contaminées.	85
Figure 3-14 - distribution des écarts de mesure entre le site du labo3 et du shelter iono en fonction des paramètres météorologiques, pour le mois de novembre 2009.	86
Figure 3-15 - sensibilité des écarts de mesure entre labo3 et shelter iono au critère de vitesse du vent. (a) : distribution des écarts entre les deux analyseurs après filtrage pour différentes vitesses de coupure ; (b) : pourcentage de données restantes après filtrage.	87
Figure 3-16 - jeu de données annuel obtenu pour le site du labo3 (cercles noirs, médianes horaires).	88
Figure 3-17 - Distribution des situations de vent faible au cours de la journée.	89
Figure 3-18 - comparaison des moyennes horaires de HCHO mesurées sur le Lion et au shelter Iono.	91

Chapitre 4

Figure 4-1 - Cycle annuel de HCHO mesuré à Dumont d'Urville	97
Figure 4-2 - Cycles journaliers moyens observés à Dumont d'Urville à l'automne, au printemps, et en été	99
Figure 4-3 - Cycle journalier moyen observé à Dumont d'Urville aux mois de décembre, janvier et mars sur les trois sites d'étude.	100
Figure 4-4 – Pourcentages mensuels masses d'air d'origine continentale et marine selon l'échantillonnage et le filtrage appliqué aux données.	103
Figure 4-5 - Schéma des sources et puits de HCHO en phase gaz.	105
Figure 4-6 – Réponse spectrale des capteurs UV et RG	107
Figure 4-7 - Influence des masses d'air sur le rapport de mélange de l'ozone troposphérique à l'échelle annuelle et mensuelle.	111
Figure 4-8 - Teneurs en OH modélisées pour Pôle Sud, en fonction des concentrations en NO et O ₃ . (Chen et al., 2001)	114
Figure 4-9 – Moyennes mensuelles de HCHO mesuré et modélisé à partir de la seule oxydation du méthane.	117
Figure 4-10 - sensibilité de la production et destruction de HCHO en phase gaz aux concentrations en radicaux HO _x et en oxydes d'azote NO, à la constante de photolyse, à la température et à la teneur en méthane.	120
Figure 4-11 – pourcentage de production de HCHO par l'oxydation du DMS en été, par rapport à celle du méthane, en fonction de la teneur en DMS.	123
Figure 4-12 - pourcentage de production de HCHO par l'oxydation de l'éthène, par rapport à celle du méthane, en fonction de la teneur en éthène.	126
Figure 4-13 – puit potentiel de HCHO par attaque par les composés bromés, et source potentielle par la chimie du chlore radicalaire, exprimés en pourcentage par rapport à la production par la seule oxydation du méthane.	130
Figure 4-14 - Exemples d'observations satellitaires montrant les secteurs de forte production de BrO au printemps 2009.	132
Figure 4-15 - potentiel de production de HCHO par la photolyse et l'oxydation du MHP, et sensibilité de la source liée à l'attaque du MHP par le chlore, exprimés en pourcentage par rapport à la production par l'oxydation du méthane.	134
Figure 4-16 - Bilan des sources de HCHO en phase gaz, exprimés en pourcentage par rapport à l'oxydation du méthane.	135
Figure 4-17 - rapport de mélange atmosphérique annuel du HCHO mesurés à DDU et modélisés sans et avec le puits physique.	141
Figure 4-18 - temps de mise à l'équilibre pour les mois de janvier et juin, en prenant en compte les sources en phase gaz (CH ₄ et MHP), et le puits physique.	142
Figure 4-19 - Temps de vie de HCHO vis-à-vis de l'attaque par les radicaux OH, la photolyse, le dépôt sec.	143
Figure 4-20 - Influence du transport à longue-distance sur le bilan hivernal de HCHO.	144
Figure 4-21 – Exemples d'advections marines impactant les teneurs en HCHO (en haut).	146
Figure 4-22 - Processus photochimiques et physiques intervenant dans les interactions entre la neige et l'atmosphère. (Adapté de Dominé et Shepson, 2002 et Pinzer et al., 2010).	147
Figure 4-23 - profils verticaux de concentration de HCHO dans l'air interstitiel ainsi que dans le névé en été et en hiver à Summit.	149
Figure 4-24 - Flux d'émission de HCHO par le manteau neigeux, estimé à partir d'un modèle d'équilibre entre le névé et l'atmosphère. (Hutterli et al., 2002).	151
Figure 4-25 - Schéma bloc du modèle 2-D.	155

Figure 4-26 - Cartes des moyennes annuelles de l'accumulation et de la température du continent Antarctique. (Adapté de Dixon, 2008 et Arthern et al., 2006)	158
Figure 4-27 - Taux de production et de destruction du formaldéhyde en phase gaz calculés avec le modèle 0D, et concentration de HCHO correspondante, sans et avec dépôt.....	163
Figure 4-28 - Cycle journalier du coefficient de diffusion K_z modélisé par le modèle MAR entre le 1er et le 8 janvier 2010, pour des couches d'altitude différentes.....	164
Figure 4-29 - Vitesse du vent à 10 mètres modélisées pour D-17 et D-47 par le MAR.	165
Figure 4-30 - Influence du transport sur la concentration de HCHO modélisée, pour plusieurs valeurs de vitesse du vent, sans ou avec un flux d'émission par la neige.	166
Figure 4-31 - Modélisation 2-D du cycle journalier de HCHO (cas standard) pour une vitesse de dépôt de 0.2 cm.s^{-1} et pour différents flux, soit constants soit diurne.....	167
Figure 4-32 - Modélisation 2-D du cycle journalier de HCHO (cas « limite supérieure ») pour une vitesse de dépôt de 0.8 cm.s^{-1} et pour différents flux.	170
Figure 4-33 - Reconstruction du bilan du HCHO atmosphérique à Dumont d'Urville en été et en hiver.	172
Figure 4-34 - Mesures atmosphériques de HCHO sur un cycle annuel complet, mesurées sur les stations de Neumayer, Halley et Dumont d'Urville	175
Figure 4-35 - Cartes satellitaires de la colonne troposphérique totale mensuelle de BrO au dessus de l'Antarctique en 2009.....	177

Unités utilisées et conversion

Un certain nombre d'unités sont utilisées de façon usuelle en chimie de l'atmosphère, sans pour autant correspondre au système international d'unités. Nous présentons rapidement ici celles que nous utiliserons par la suite.

Partie par	Unité	Molécules/atomes/radicaux par cm³
10 ⁶	1 ppmv	2.46×10 ¹³
10 ⁹	1 ppbv	2.46×10 ¹⁰
10 ¹²	1 pptv	2.46×10 ⁷

Pour les espèces en phase gaz, nous utiliserons indifféremment (selon les concentrations) la partie par million (ppm), la partie par billion (ppb) et par trillion (ppt), exprimées en volume, et donc notées ppmv, ppbv, et pptv. Pour des teneurs inférieures à 0.1 pptv, nous utiliserons plutôt le nombre de molécules (ou d'atomes, ou de radicaux) par cm³.

Pour les espèces en phase aqueuse, les mêmes unités pourront être utilisées, mais exprimées en masse (ppmw, ppbw, pptw).

Introduction

L'atmosphère constitue l'enveloppe gazeuse de la Terre, constituée de la troposphère (basses couches) et de la stratosphère (hautes couches). Elle contient en majorité des espèces gazeuses, mais également des espèces particulières (aérosols, hydrométéores). Ce compartiment environnemental peut être assimilé d'un point de vue chimique à un vaste réacteur photochimique, dont la composition détermine l'habitabilité de notre planète. Ainsi, le dioxygène, l'un des trois gaz majeurs constituant l'atmosphère, est à la fois un constituant nécessaire à la vie, mais aussi une source d'ozone stratosphérique nous protégeant du rayonnement UV. Un certain nombre de gaz ne sont présents qu'à l'état de traces, mais peuvent toutefois avoir un rôle majeur dans l'atmosphère. Parmi eux, le formaldéhyde, de formule HCHO, est le plus simple des aldéhydes présents dans l'atmosphère. Il constitue un intermédiaire réactionnel commun à l'oxydation de la quasi-totalité des hydrocarbures. Au dessus des continents, de nombreuses sources directes sont impliquées : émissions industrielles, combustions véhiculaires et stationnaires, feux de biomasse. Les émissions d'hydrocarbures non-méthaniques (NMHCs), d'origine biogénique ou anthropique, entraînent également la formation secondaire de formaldéhyde lors de leur photo-oxydation. En atmosphère de fond, c'est-à-dire en région suffisamment éloignée des sources anthropiques, la source majoritaire attendue devient donc l'oxydation de l'hydrocarbure atmosphérique le plus abondant à l'échelle globale : le méthane (dont la teneur de l'ordre de 1700 ppbv est relativement homogène dans l'ensemble de la troposphère). Néanmoins, d'autres sources biogéniques secondaires peuvent exister localement : c'est en particulier le cas des émissions importantes d'isoprène au dessus du couvert végétal, ou des émissions par le phytoplancton présent dans l'Océan de NMHCs comme le diméthylsulfure (DMS) ou encore l'éthène (C₂H₄) et le propène (C₃H₆). Parmi les processus qui éliminent le formaldéhyde de l'atmosphère, sa photolyse représente une source de radicaux hydroperoxydes (HO₂), tandis que son oxydation par le radical hydroxyle (OH), qui constitue l'oxydant atmosphérique le plus puissant, entraîne la conversion de OH en HO₂. Le formaldéhyde est donc très étroitement lié aux oxydants atmosphériques. De plus ces deux processus sont suffisamment quantitatifs pour conditionner le temps de vie global relativement court du HCHO, de l'ordre de quelques heures.

La répartition des sources primaires et secondaires ainsi que son temps de vie conditionne donc les teneurs atmosphériques du HCHO à l'échelle du globe, son rapport de mélange variant de quelques centaines de pptv à quelques ppbv. En atmosphère marine, les teneurs atmosphériques de HCHO diminuent aux hautes latitudes, covariant avec les teneurs en radicaux OH et avec le flux actinique (voir Figure i-1). Les observations satellitaires, dont un exemple est présenté dans la Figure i-2, révèlent également de façon qualitative la distribution globale du formaldéhyde atmosphérique. Du fait de son temps de vie relativement court, les sources directes correspondent à des émissions de composés carbonés. Les sources primaires au dessus des continents sont clairement visibles : feux de biomasse au niveau de l'Equateur (Afrique en particulier), émissions anthropiques dans l'Hémisphère Nord (Europe, Asie et Amérique du Nord). Cependant ces observations suggèrent également l'existence d'émissions secondaires au dessus des forêts (Amazonie), ainsi qu'au dessus de quelques zones très localisées sur l'Océan, en particulier aux hautes latitudes (Océan Arctique au large du Groënland, et dans la Mer de Ross en Antarctique) où elles correspondent probablement aux « blooms » de phytoplancton accompagnant le retrait de la glace de mer. Il n'existe que très peu de points de mesures aux hautes latitudes qui permettraient de vérifier ces observations. Dans l'Hémisphère Nord, l'Arctique constitue la région la plus reculée permettant d'étudier le formaldéhyde en atmosphère de fond. Depuis une vingtaine d'années, plusieurs études se sont intéressées au formaldéhyde dans cette région, démontrant à la fois l'impact des régions fortement anthropisées de l'Hémisphère Nord en hiver, et l'influence potentielle d'émissions par le manteau neigeux renforcées par l'existence d'une couche limite atmosphérique peu épaisse (de Serves, 1994; Hutterli *et al.*, 1999; Sumner et Shepson, 1999; Grannas *et al.*, 2002; Jacobi *et al.*, 2002; Sumner *et al.*, 2002). Dans l'Hémisphère Sud, très peu d'études sont consacrées au HCHO en atmosphère de fond, la plupart d'entre elles concernant le continent Antarctique, également potentiellement impacté par les émissions par la neige (Fuhrer *et al.*, 1996; Hutterli *et al.*, 2004; Frey *et al.*, 2005). Une seule, réalisée à Cape Grim (40°S, Tasmanie), s'intéresse au HCHO dans l'atmosphère marine à moyennes latitudes Sud (Ayers *et al.*, 1997). Enfin, deux études ont été réalisées en région côtière Antarctique et montrent des concentrations différentes avec un écart atteignant un facteur trois (Riedel *et al.*, 1999, 2005; Salmon *et al.*, 2008), cette différence restant une énigme pour les auteurs de ces travaux. Le comportement troposphérique du formaldéhyde est donc à la fois peu documenté et mal compris aux hautes latitudes Sud.

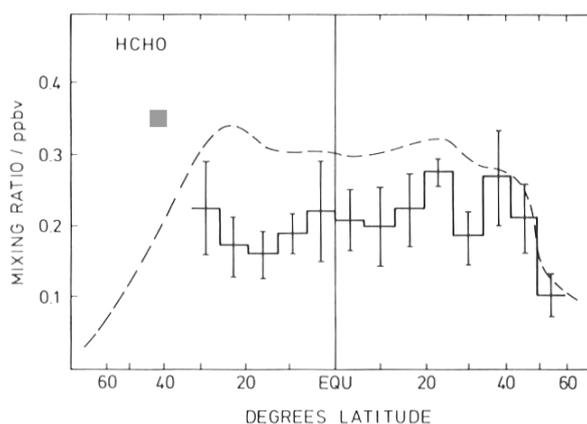


Figure i-1 - Distribution du formaldéhyde au dessus de l'Océan Atlantique en fonction de la latitude. Les barres d'erreurs correspondent à deux écarts-types. Le trait pointillé correspond aux teneurs modélisées à l'aide d'un modèle 2D prenant en compte l'oxydation du méthane (sans dépôt). La valeur moyenne mesurée à Cape Grim dans des masses d'air d'origine marine (Ayers *et al.*, 1997) est également reporté (carré gris). (Adapté deLowe et Schmidt, 1983)

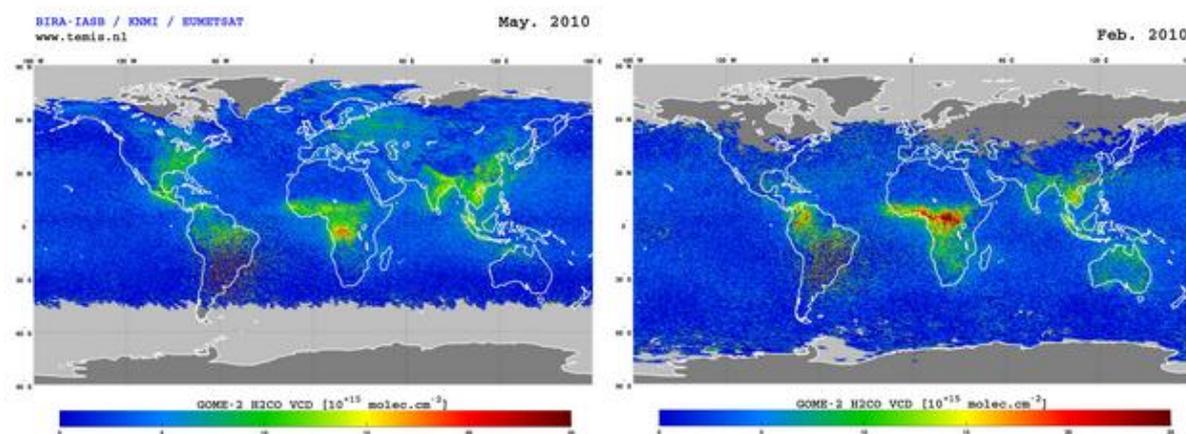


Figure i-2 - Distribution globale de la colonne atmosphérique totale de HCHO, obtenue à partir des observations du satellite GOME-2 pour le mois de mai (à gauche) et février 2010 (à droite). (De Smedt *et al.*, 2008)

Aux très hautes latitudes Sud, le pourtour du continent Antarctique constitue une région intéressante pour l'étude du formaldéhyde dans l'atmosphère de fond. D'une part, son éloignement des sources anthropiques limite a priori la source principale de production de HCHO à l'oxydation du méthane, et éventuellement d'hydrocarbures émis par l'océan Austral. De plus, les modèles numériques globaux de « chimie transport » manquent de contraintes aux hautes latitudes, les deux seules études existantes donnant des valeurs très différentes. Enfin, dès 1991 Staffelbach *et al.* (1991) suggéra que l'enregistrement de HCHO et CH₄ dans les archives glaciaires pouvaient constituer une approche possible pour reconstruire la capacité oxydante de l'atmosphère dans le passé. Cette approche faisait cependant l'hypothèse que le méthane constituait le précurseur majoritaire de formaldéhyde aux hautes latitudes, ce qui restait à démontrer.

Objectifs et plan de la thèse

Afin de mieux comprendre le bilan du formaldéhyde atmosphérique en atmosphère de fond, notre étude se proposait d'obtenir une série annuelle de mesures du HCHO atmosphérique sur un site côtier Antarctique, la station Dumont d'Urville.

Le premier chapitre présente les spécificités du site retenu pour réaliser nos mesures, tant au regard des conditions météorologiques que des connaissances actuelles sur la composition atmosphérique locale qui sont pertinentes pour notre étude. Les techniques analytiques disponibles pour des mesures de HCHO à Dumont d'Urville sont présentées dans un deuxième chapitre, au cours duquel nous détaillons également les optimisations apportées à la méthode analytique, rendues nécessaires par les conditions particulières du site. Ce chapitre présente également les techniques d'analyse des hydroperoxydes nous permettant de contraindre notre étude par des mesures de méthyl-hydroperoxyde. Le troisième chapitre nous permet de nous intéresser aux sources de contamination locale du site, de les caractériser et d'en quantifier l'impact sur nos données. La présentation des résultats et les discussions correspondantes font l'objet du dernier chapitre, qui s'accorde sur la base de considérations photochimiques à reconstruire les sources et puits de formaldéhyde dans l'atmosphère de Dumont d'Urville, et ce à l'échelle saisonnière. Enfin les conclusions issues des résultats obtenus à Dumont d'Urville sont généralisées à toute la région des hautes latitudes Sud en revisitant les données contradictoires obtenues antérieurement.

Chapitre 1. Présentation générale du site

1. La station Dumont d'Urville

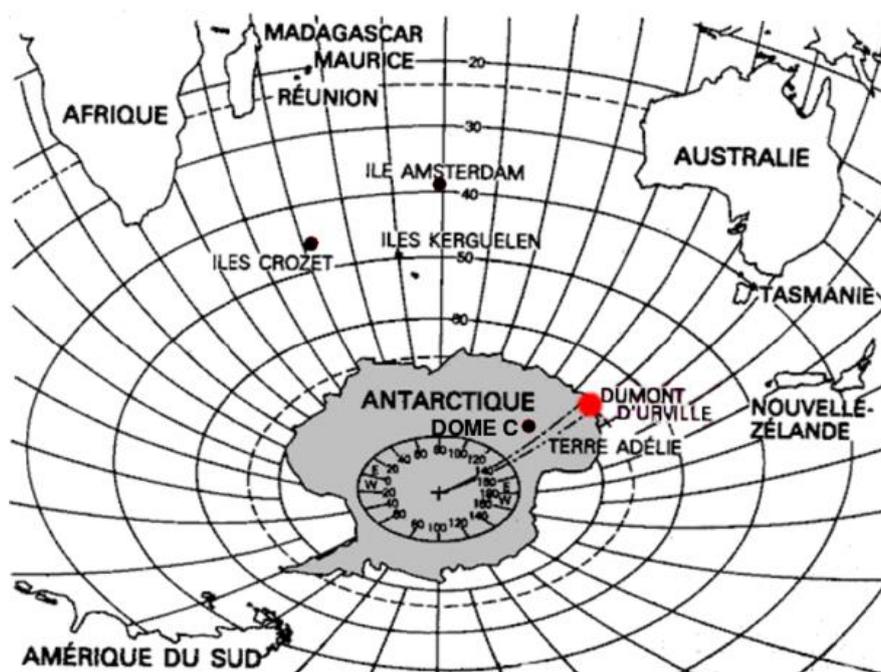


Figure 1-1 – Localisation de la station Dumont d'Urville dans les hautes latitudes Sud

Située dans l'archipel de Pointe Géologie, à 5km du continent Antarctique, l'île des Pétrils accueille la base française de Dumont d'Urville (66°40'S, 140°01'E) de façon permanente depuis 1956. La station est constituée d'une vingtaine de bâtiments répartis entre lieux de vie, locaux techniques et laboratoires scientifiques et peut accueillir une trentaine de personnes pendant l'hiver, et jusqu'à une centaine au cours de l'été. La base accueille désormais une vingtaine de programmes scientifiques.

La proximité immédiate du cercle polaire impose une saisonnalité marquée, avec des étés relativement doux caractérisés par la présence d'eau libre autour de l'île, et des hivers plus rudes permettant la formation de banquise pouvant s'étendre jusqu'à quelques centaines de kilomètres vers le nord. Cette saisonnalité rythme l'activité humaine sur la base. Le navire ravitailleur L'Astrolabe effectue ainsi quatre à cinq rotations échelonnées entre fin octobre et

fin février, au départ du port d'Hobart en Tasmanie. La logistique et la majorité des travaux techniques sont donc réalisées pendant les campagnes d'été, au cours desquelles les programmes scientifiques deviennent également plus denses. Durant l'hiver, la station est coupée du monde et le personnel hivernant assure le maintien en état des installations ainsi que le fonctionnement en routine des programmes scientifiques. La station est alimentée en électricité par des groupes électrogènes fonctionnant en permanence, la production d'eau potable étant assurée par un dessalinisateur utilisant l'eau de mer.

Du fait de l'isolement du continent Antarctique et du faible nombre de points de mesures localisés sur le continent, la base Dumont d'Urville constitue un site de première importance pour les observations géophysiques (sismologie et magnétisme pour les observatoires GEOSCOPE et INTERMAGNET) et météorologiques (station Météo-France). De plus la situation exceptionnelle de la station profite à un certain nombre de programmes scientifiques. Ainsi, la proximité immédiate du pôle Sud magnétique favorise l'étude du champ magnétique et des rayonnements cosmiques. Les profils atmosphériques verticaux des teneurs en ozone et aérosols mesurés par LIDAR, ainsi que les mesures SAOZ des colonnes totales d'ozone et de dioxyde d'azote et les mesures du rayonnement UV permettent l'étude du phénomène de « trou d'ozone ». La présence animale quasi-permanente sur et autour de l'île offre des possibilités exceptionnelles aux biologistes, en particulier pour étudier l'adaptation des espèces animales aux conditions locales. Enfin, l'éloignement des sources anthropiques de pollution ainsi qu'une réactivité particulière motivent l'étude de la composition atmosphérique de la troposphère, qui constitue le cadre de notre étude.

Les déchets de type papier ou carton sont brûlés sur le site dans un incinérateur, ce qui constitue une source potentielle de pollution atmosphérique. Pour pallier à ce risque, un contrôle des feux de l'incinérateur a été mis en place depuis 1996 afin de limiter au maximum leurs impacts sur les prélèvements atmosphériques : les incinérations se font un jour sur deux entre 10h et 12h (Ducroz, 1996; Jourdain, 2001). L'hiver, la quantité de déchets à brûler reste limitée et l'incinérateur ne fonctionne généralement qu'une fois par semaine ; par contre l'activité importante sur base en été impose des feux beaucoup plus fréquents. Si pendant l'hivernage le contrôle des feux est total, l'été certains d'entre eux peuvent durer jusque tard dans l'après-midi.

2. Climatologie et météorologie locale

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la climatologie du continent Antarctique, parmi lesquels König-Langlo *et al.* (1998), qui ont étudié à partir d'observations météorologiques de surface et de radiosondages celle de Dumont d'Urville et de deux autres stations Antarctiques côtières (Georg Von Neumayer notée par la suite « Neumayer » et Halley). Nous nous appuyons sur leurs travaux pour ce paragraphe. Le continent Antarctique se caractérise par un albédo très élevé caractéristique de sa couverture quasi-totale par la neige et la glace, et par un faible angle solaire incident relatif aux latitudes élevées. En conséquence, la basse atmosphère se refroidit plus rapidement qu'aux moyennes latitudes ce qui provoque un gradient de température entre les hautes et les moyennes latitudes variant avec les saisons. Ce gradient crée une zone de pression minimale en moyenne tout autour de l'Antarctique, appelée ceinture dépressionnaire circumpolaire, qui se déplace méridionalement au cours des saisons en fonction de l'extension de la glace de mer. Le régime des vents dominants est contrôlé par ce phénomène, avec un vent dominant d'Ouest au nord du 64^{ème} parallèle, et un vent dominant d'Est plus au sud. Les stations côtières Antarctique sont donc soumises à un vent dominant d'Est. Cependant, la circulation de surface à l'intérieur du continent est dominée par l'effet catabatique, initié par le gradient de densité entre l'air relativement froid au dessus du sol, et l'air plus chaud situé au dessus. A l'intérieur du continent les vents faibles à modérés suivent une direction perpendiculaire aux courbes de niveau, et accélèrent au cours de leur descente de la calotte polaire pour atteindre des vitesses très élevées sur la côte. Certaines régions côtières subissent ainsi des vents extrêmement violents, occasionnant des records de mesure. C'est le cas à Dumont d'Urville, où le phénomène catabatique peut être initié ou renforcé par le passage de dépressions à proximité de la côte, engendrant des vents violents pouvant dépasser 100 km/h. La direction du vent prédominante à Dumont d'Urville est comprise entre 120° et 160° Sud, avec une composante méridionale se surimposant au secteur d'Est. La station subit donc l'alternance de deux régimes distincts : le régime dépressionnaire associé au passage de dépressions à proximité de la côte et caractérisé par des masses d'air plutôt chaud et humide, et le régime continental entraînant des masses d'air froid et sec en provenance du plateau vers la côte. Cette alternance a une conséquence très importante pour l'étude de la composition atmosphérique à Dumont d'Urville : la station est représentative non seulement des masses d'air côtières, mais également des masses d'air en provenance du plateau Antarctique lors de l'apport continental.

Un régime particulier, très localisé sur les premiers kilomètres de la côte, est également observé fréquemment au printemps et à l'été, avec la mise en place d'une « brise de mer » lors des journées de forte insolation. Au cours de la journée, l'écoulement continental perd en intensité puis le vent passe progressivement du secteur sud-est au secteur nord, avec une vitesse très faible. Ce phénomène se rapproche plutôt d'un écoulement anabatique induit par le gradient de température entre la couche de surface plus chaude à quelques kilomètres à l'intérieur du continent, et la couche océanique plus froide au large de l'île (Parish *et al.*, 1993; Pettré *et al.*, 1993; Gallée et Pettré, 1998). A la différence de la saison hivernale caractérisée par une unique alternance entre les régimes dépressionnaire et catabatique associés à des vents forts, la saison estivale voit donc ce troisième régime se mettre en place au cours de certaines journées de beau temps, avec une baisse marquée de la vitesse du vent en milieu de journée. L'évolution annuelle de la variation journalière moyenne de la vitesse du vent présentée par la Figure 1-2 montre un cycle journalier marqué entre septembre et avril, avec un maximum en fin de nuit et un minimum de jour ; ce cycle disparaît pendant les mois d'hiver (Périard et Pettré, 1993).

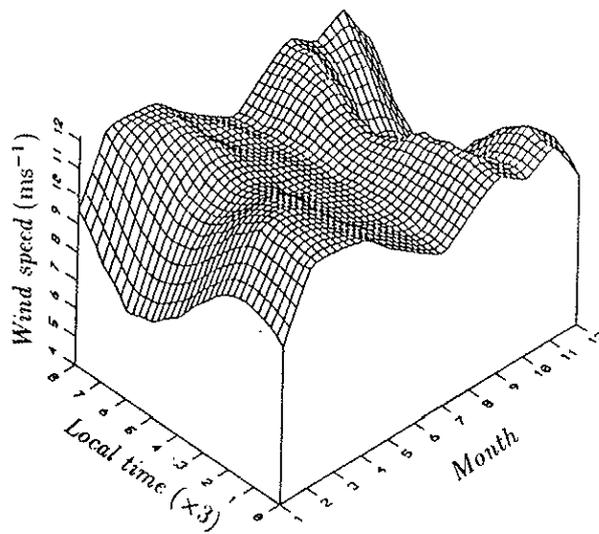


Figure 1-2 - Evolution annuelle de la variation journalière moyenne de la vitesse du vent sur la période 1957 – 1988. (Périard et Pettré, 1993)

La température moyenne annuelle à Dumont d'Urville observée par König-Langlo *et al.* (1998) sur la période 1991-1995 est de -10.8°C ; elle est de -10.2°C sur l'année 2009 qui couvre la majorité de notre étude. Malgré des températures moyennes mensuelles toujours négatives, des maxima jusqu'à 5°C sont fréquents en été, occasionnant des épisodes de fonte.

La pression atmosphérique moyenne en 2009 est de 985.2 mbar contre 987.3 mbar entre 1991 et 1995. Enfin, l'humidité relative est faible (56% entre 1991-1995), en lien avec l'apport catabatique de masse d'air froide et sèche depuis le plateau Antarctique. La majorité des précipitations observées sur le site sont sous forme de neige, bien que de rares épisodes de pluie ou bruine puissent être notés l'été (on notera un épisode de pluie verglaçante au mois de juillet 2009). Ces précipitations ne sont pas quantifiées par la station Météo-France, du fait de l'impossibilité de séparer la part relative du transport de celle des précipitations effectives.

En ce qui concerne les hautes couches de l'atmosphère, il faut noter que l'écoulement de secteur Est ne domine que dans les couches en dessous de 2 km d'altitude. Dans les couches supérieures, le vent d'Est n'est en effet observé qu'entre novembre et février. Le reste de l'année, un vortex cyclonique circumpolaire se met en place de façon marquée, avec des vents dominants d'Ouest. Son intensité est plus forte dans la stratosphère, mais il affecte également la haute troposphère. Ce vortex contribue à isoler l'intérieur du continent de l'apport de masses d'air depuis des latitudes plus faibles au cours de l'hiver, jusqu'à son effondrement au mois de novembre. Sa bordure étant localisée à proximité de Dumont d'Urville, la station se trouve tantôt à l'intérieur, tantôt à l'extérieur. Par ailleurs, seulement 32% des radiosondages étudiés par König-Langlo *et al.* (1998) sur l'année 1993 montrent l'existence d'une couche d'inversion de surface, qui ne représente pas pour ces auteurs une véritable barrière aux échanges verticaux, et s'établit sur une hauteur de 2 km l'hiver, et entre 50 m et 1 km l'été. A Dumont d'Urville, cette couche d'inversion est en lien avec l'écoulement catabatique, dont la dynamique a été détaillée par Gallée et Pettré (1998) à l'aide de simulations numériques. Ces travaux montrent que l'écoulement continental provoqué par les vents catabatiques se produit typiquement dans une couche de l'ordre de quelques centaines de mètres (classiquement entre 100 et 300 mètres) au dessus du continent. Au niveau de la rupture de pente entre la calotte et la glace de mer, ce qui correspond à l'arrivée sur Dumont d'Urville, l'écoulement continental commence à ralentir, ce qui engendre une force de gradient de pression opposée au catabatique. La masse d'air froide peut alors s'accumuler sur une hauteur de l'ordre du kilomètre, ce qui rejoint les observations de König-Langlo *et al.* (1998). Néanmoins, la hauteur de l'écoulement en lui-même reste limitée à environ 300 mètres. En conditions stables, DDU se trouve à l'intérieur de cet écoulement. Dans des conditions instables, la force de l'écoulement diminue et il se retire progressivement vers l'intérieur du continent ; DDU se trouve alors dans la zone d'accumulation d'air froid (voir par exemple la figure 8 dans Gallée et Pettré, 1998). Les couches supérieures sont quant à elles soumises aux advections des

latitudes plus faibles, comme le montrent les rétrotrajectoires de masses d'air (voir paragraphe suivant).

Les premières mesures météorologiques en Terre Adélie ont débuté avec les premières installations polaires, dans les années 1950. Depuis 1956 la station Météo-France connaît une activité permanente et réalise des mesures de surface (pression, température, vitesse du vent à 10 mètres et rayonnement global) ainsi que des observations du temps, en particulier de la couverture nuageuse et du type de précipitation. Des radiosondages quotidiens fournissent également un profil vertical de l'atmosphère de ces différents paramètres. La station est intégrée dans le réseau météorologique mondial et ses observations sont transmises en temps réel et intégrées dans les modèles de prévision. Les données mesurées sont disponibles de façon classique sur une échelle tri-horaire, mais dans le cadre de notre étude basée sur des mesures à haute-résolution temporelle, Météo-France nous a également fourni des relevés minute, plus pertinents pour nos mesures à haute-résolution (voir chapitre 3).

En plus des observations réalisées à Dumont d'Urville, nous utiliserons les données météorologiques de deux autres stations situées à l'intérieur du continent, le long de la traverse reliant DDU à Dôme C : il s'agit des stations usuellement notées D-17 et D-47, situées respectivement à 20 et 110 kilomètres de la côte et pour lesquelles des mesures de surface existent ainsi que des sorties de modèles météorologiques locaux. Les stations météorologiques automatiques au sol (AWS, Automatic Weather Station) ont été déployées par le US Antarctic Program, avec l'assistance de l'IPEV (Institut Paul-Emile Victor) pour la maintenance. Les données sont disponibles à l'adresse [<http://amrc.ssec.wisc.edu/data/>].

Les caractéristiques de l'année 2009 couvrant notre étude peuvent être détaillées à partir des observations tri-horaires, ce qui permet de la replacer dans la période 1956-2009 (F.Gourand/Météo France, communication personnelle) :

- température relativement plus douce provoquée par un hiver moins froid (température hivernale moyenne de 2°C au dessus de la normale)
- vitesses de vent relativement plus faibles causées par un déficit de rafales fortes (2^{ème} année la plus calme)
- enneigement normal, très contrasté entre le début (fort) et la fin (faible) de l'année
- pressions très élevées (2^{ème} année de plus fortes pressions)

- ensoleillement exceptionnel, avec un record d'ensoleillement depuis 1956 (en particulier en seconde partie d'année).

La Figure 1-3 nous permet d'illustrer ces observations.

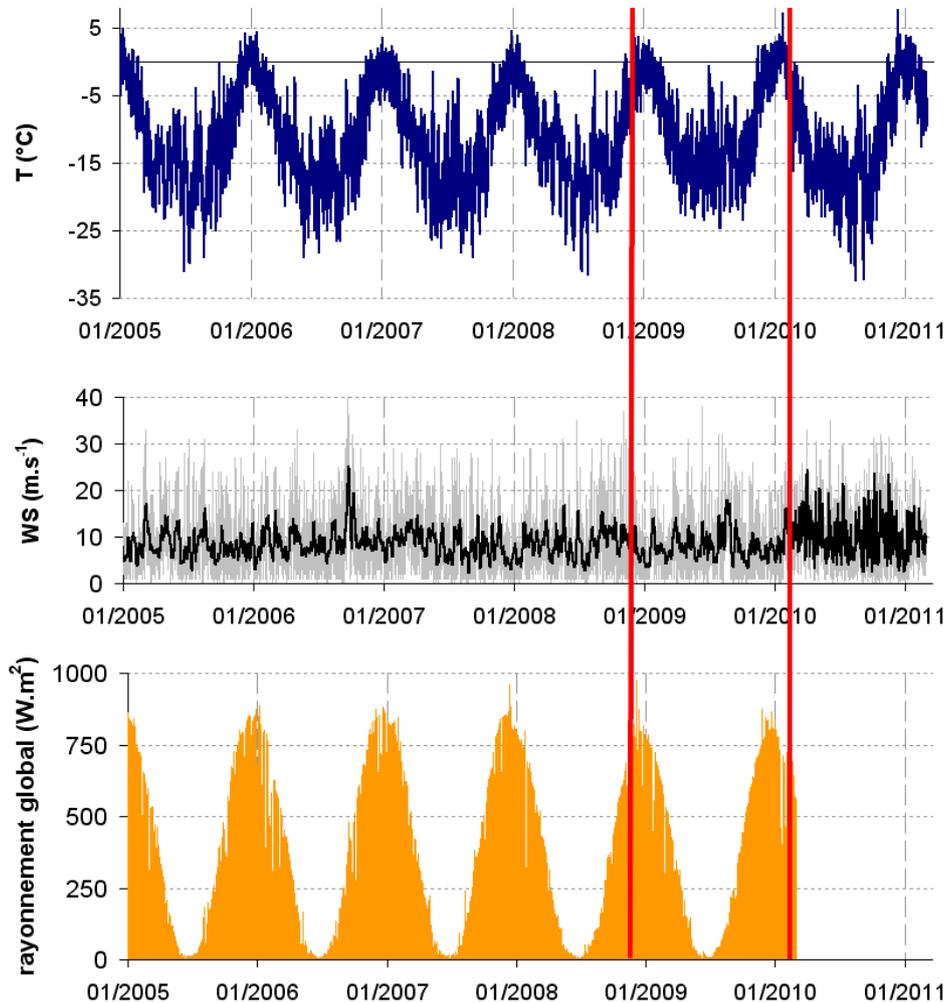


Figure 1-3 - Température de l'air, vitesse du vent (WS) et rayonnement global (RG) à Dumont d'Urville entre 2005 et 2011. Les traits verticaux délimitent la période couverte par notre étude.

3. Caractérisation des masses d'air arrivant sur le site

Plusieurs outils ont été développés pour la modélisation et l'analyse des phénomènes de transport atmosphérique. Parmi eux, le modèle HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory), initialement développé par NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) et le Australia's Bureau of Meteorology, permet de réaliser des calculs de trajectoires de particules ainsi que de dispersion et de dépôt de masses d'air (R.R. Draxler et Hess, 1997). Le modèle utilise les champs de données météorologiques fournis par différents modèles météorologiques, la grille des données d'entrée étant interpolée aux coordonnées

d'HYSPLIT. Pour notre application, nous avons choisi celles issues du modèle GDAS (Global Data Assimilation System) fourni par le NCEP (National Center for Environmental Prediction). Ce modèle, associé à ces paramètres d'entrée, a déjà été utilisé pour d'autres études à Dumont d'Urville et Dôme C (Preunkert *et al.*, 2008; Legrand *et al.*, 2009) et a permis de dresser des conclusions importantes quant au transport de certains composés comme l'ozone ou le diméthyl-sulfure (DMS). Le modèle calcule la trajectoire d'une particule située à une certaine altitude, ceci jusqu'à trois altitudes différentes. L'intérêt de ce modèle réside dans sa facilité d'utilisation : il dispose d'une interface graphique et d'une routine calculant les trajectoires sur un mois entier. Afin d'évaluer ses performances, nous l'avons comparé avec un autre modèle calculant des trajectoires de masses d'air, le modèle FLEXPART (Stohl *et al.*, 2005). Ce modèle, d'utilisation moins simple, présente l'avantage d'intégrer un grand nombre de particules pour calculer la trajectoire de la masse d'air. Pour cette étude, les données météorologiques utilisées pour FLEXPART sont celles provenant de l'European Centre for Medium range Weather Forecast (ECMWF). Les rétro-trajectoires calculées par chacun des deux modèles ont été triées selon le secteur d'origine (marin ou continental purs, voir Figure 1-4) au cours d'une durée donnée avant l'arrivée sur site (24, 48 et 72 heures), puis les pourcentages de provenance de chaque masse d'air ont ensuite été comparés (voir Figure 1-5). Afin de prendre en compte l'ensemble du volume étudié par FLEXPART (0.5 degré de latitude * 1 degré de longitude * 500 m), les trajectoires obtenues par HYSPLIT pour trois altitudes différentes (0m, 250m et 500m au dessus du sol) ont été moyennées. L'exercice a été réalisé pour les mois de l'été 2011 (entre décembre et février) pour lequel des données FLEXPART étaient disponibles (Preunkert *et al.*, soumis). Afin de vérifier le régime caractérisé par les rétro-trajectoires, les valeurs d'ozone troposphérique ont également été reportées, du fait de sa forte sensibilité aux changements de masse d'air (Legrand *et al.*, 2009).

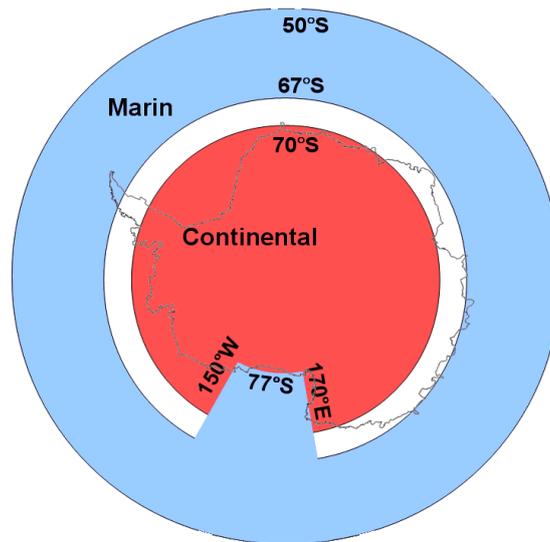


Figure 1-4 - Localisation des secteurs continental et marin définis pour caractériser les masses d'air à partir du modèle HYSPLIT.

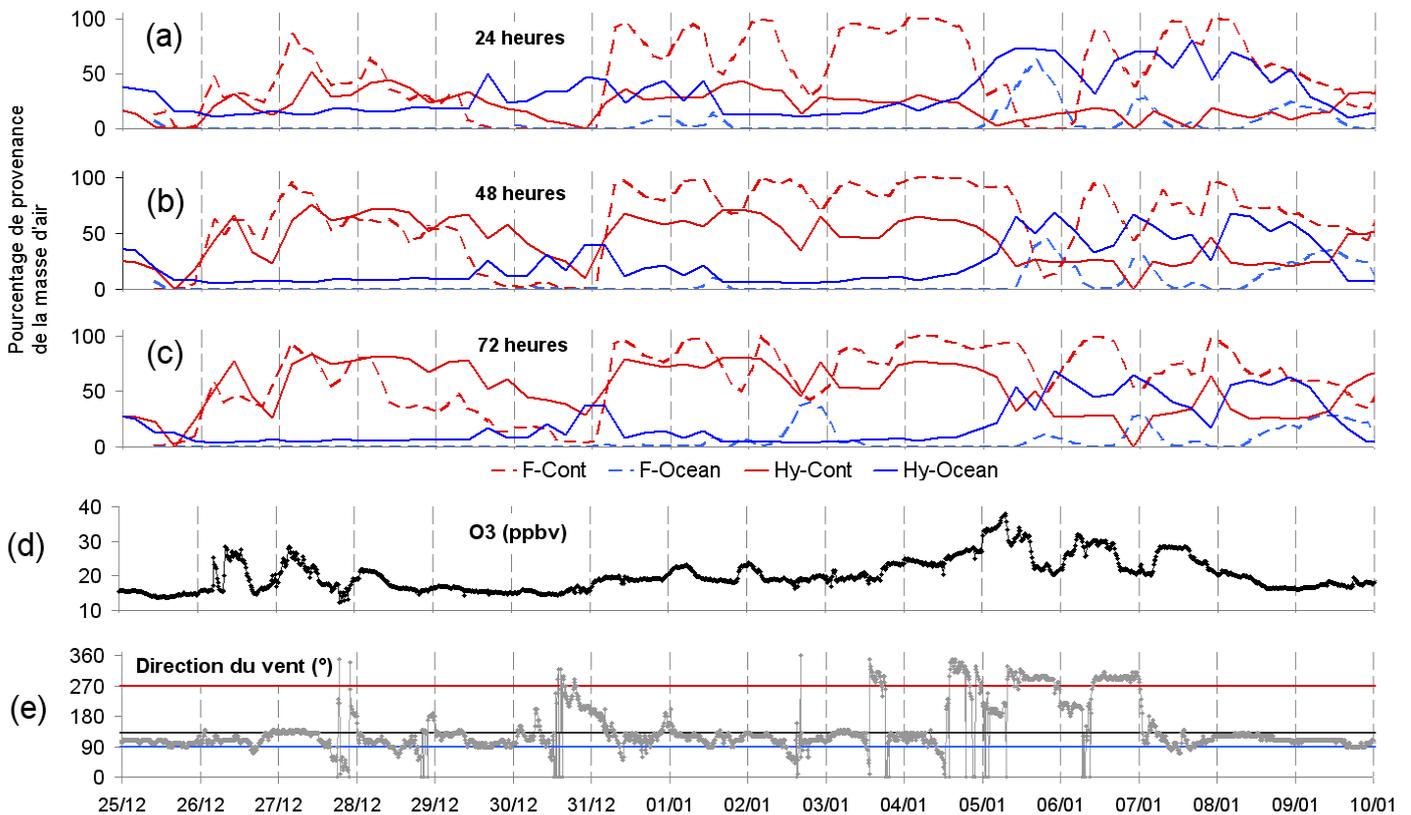


Figure 1-5 - Pourcentages de provenance à 24h (a), 48h (b) et 72h (c) des masses d'air arrivant sur DDU en fonction du modèle utilisé pour les calculs (HYSPLIT en traits pleins, FLEXPART en traits pointillés). Le secteur continental est représenté en rouge, le secteur marin en bleu. Lorsque la somme des pourcentages de secteurs continental et marin est inférieure à 100%, les masses d'air ont une contribution d'origine côtière. Les valeurs d'ozone (d), ainsi que la direction du vent locale (e) sont reportées en bas de figure. Les traits horizontaux rouge, bleu et gris en (e) indiquent les limites inférieures des directions locales des secteurs respectivement marin, côtier et continental.

La Figure 1-5 présente les pourcentages de particules provenant des secteurs continental pur et marin pur (voir Figure 1-6) au cours des 24, 48 et 72h précédant l'arrivée sur DDU, pour des exemples de masses d'air typiques de la période estivale au cours de notre étude. Dans un premier temps, on peut remarquer qu'il existe des différences significatives entre les pourcentages de provenance calculés à partir du modèle HYSPLIT, selon la durée considérée pour la rétro-trajectoire. Pour les rétro-trajectoires calculées par FLEXPART, ces différences sont beaucoup plus faibles. Afin de vérifier l'exactitude de l'origine de la masse d'air définie par les rétro-trajectoires, on peut raisonner à partir des valeurs d'ozone troposphérique, en remarquant que les valeurs élevées d'ozone correspondent à un apport continental, alors que les valeurs faibles correspondent à une advection océanique (Legrand *et al.*, 2009). Plusieurs points ressortent de la comparaison entre les deux modèles. Tout d'abord, les pourcentages de provenance calculés par FLEXPART sont généralement en bon accord avec les valeurs d'ozone, quelle que soit la durée considérée pour la rétro-trajectoire ; ils seront donc pris comme référence pour cette comparaison. En ce qui concerne les secteurs calculés par HYSPLIT, on constate que ceux calculés à partir des rétro-trajectoires à 72h sont ceux qui concordent le mieux avec ceux calculés par FLEXPART, ainsi qu'avec les valeurs d'ozone. Ainsi, en conditions continentales comme par exemple le 4 janvier, l'écart entre les deux modèles diminue en augmentant la durée allouée à la rétrotrajectoire : il est de 70% en moyenne pour les rétrotrajectoires à 24 heures, 35% pour celles à 48 heures et seulement 20% pour celles à 72 heures. Ce constat se vérifie également en situation marine, comme par exemple le 30 décembre : les écarts sont respectivement de 30, 25 et 10% pour des durées de rétro-trajectoires de 24, 48 et 72 heures. D'autre part, on remarque que le modèle HYSPLIT a tendance à surestimer l'importance du secteur marin, en particulier pour les rétro-trajectoires à 24h. Pour les journées du 5, 6 et 7 janvier 2011, le pourcentage de provenance du secteur marin est fortement surestimé par HYSPLIT (jusqu'à 50% en moyenne à 72h), au vu d'une part des valeurs d'ozone relativement hautes et caractéristiques d'un apport continental et d'autre part des pourcentages calculés par FLEXPART (seulement 15% en moyenne). Cependant l'alternance entre advection marine et apport continental reste visible en raisonnant en relatif sur ces trois journées. Cet écart entre les deux modèles peut s'expliquer par deux facteurs : les deux modèles n'utilisent pas les mêmes données météorologiques en entrée (European Centre for Medium range Weather Forecast, ECMWF pour FLEXPART, et GDAS pour HYSPLIT), et ils ne se basent pas sur le même nombre de particules (seulement trois pour HYSPLIT situées à trois hauteurs différentes, contre 1000 dispersées dans un volume

relativement larges pour FLEXPART). D'autre part, une comparaison récente entre les deux modèles (Pagano, 2010) a montré que les trajectoires calculées par HYSPLIT sont généralement décalées de 10 à 20° vers la droite par rapport à celles calculées par FLEXPART. Ceci pourrait conduire à surestimer les pourcentages des secteurs côtiers et marins calculés à partir d'HYSPLIT, en décalant les masses d'air continentales en limite de secteur vers le secteur côtier ou marin. Néanmoins, sur l'ensemble des 39 journées pour lesquelles la comparaison a été menée, seules les trois journées du 5 au 7 janvier 2010 présentent des écarts importants (15% pour le secteur continental et 50% pour le secteur marin) entre les deux modèles. Ceci ne représente que 7% des cas étudiés ; le reste de la période comparée (non présentée intégralement ici) démontrant un bon accord entre les deux modèles. Il faut également noter que le bon accord entre le codage des masses d'air réalisé à partir d'HYSPLIT et les valeurs d'ozone a été vérifié qualitativement sur l'ensemble de l'année 2009, confirmant les résultats présentés par (Legrand *et al.*, 2009). Pour des raisons de facilité d'utilisation, le modèle HYSPLIT a donc été retenu pour caractériser les masses d'air arrivant sur le site. Les rétro-trajectoires utilisées dans ce travail ont été calculées à l'aide d'HYSPLIT en considérant 3 altitudes d'arrivée sur site (0, 250 et 500 mètres) et une durée de 10 jours et en utilisant les données d'entrée GDAS. La Figure 1-6 présente quatre types de rétro-trajectoires classiques arrivant à Dumont d'Urville, soit en provenance du plateau Antarctique (cas (a) et (b)), soit en provenance de latitudes plus faibles (cas (d)), soit arrivant de façon tangentielle en longeant la côte (cas (c)). Notons que l'écoulement continental constitue le régime typique de nuit à Dumont d'Urville, et que le cas (a) représente le cas extrême de cet écoulement, avec un vent catabatique particulièrement violent arrivant à DDU selon une direction de vent locale d'environ 180°- 200°. Notons également que le secteur marin correspond au passage de dépressions au large de Dumont d'Urville, ces dépressions ne parvenant que très rarement jusqu'à l'intérieur du continent.

Un dernier point à évaluer concerne l'utilisation des données météorologiques fournies par la station Météo-France située à DDU pour caractériser la masse d'air arrivant sur site. Les valeurs de direction du vent (notée WD, en degré) sont reportées en bas de la Figure 1-5. Dans un régime d'écoulement continental typique, la direction du vent enregistrée par la station est généralement située dans un secteur compris entre 100° et 130°, correspondant à la déviation à gauche de la masse d'air continentale, arrivant sur le site en longeant le glacier (voir Figure 1-6b). Seules les fortes advections continentales provoquées par un régime catabatique violent arrivent directement sur le site selon une direction locale située autour de 180°S. Enfin, les

phénomènes de brise de mer / écoulement anabatique sont également fortement marqués, avec des directions entre 270° et 330° ; les advections marines en lien avec le passage d'une perturbation à proximité de DDU sont plus difficilement visibles à partir de la direction locale du vent (secteur entre 90° et 120°, voir Figure 1-6d), et peuvent être repérées par des vitesses de vent élevées (non représentées ici). En conclusion, des masses d'air d'origines différentes peuvent être advectées à Dumont d'Urville avec des directions de vent locales similaires. L'après-midi du 4 janvier 2011 constitue un exemple typique de ces situations. La direction du vent relevée par la station Météo-France est donc plus difficilement exploitable pour caractériser la masse d'air arrivant à Dumont d'Urville ; elle caractérise la météorologie locale (ce qui permet de repérer des phénomènes locaux comme l'écoulement anabatique/brise de mer, ou les advections de masses d'air contaminées par la base) mais ne donne donc que peu d'information sur l'origine de la masse d'air plusieurs jours avant l'arrivée sur site. D'autre part, un effet local est remarqué sur les directions de vent au sol : les masses d'air advectées sur le site, quelles que soient leur origine, arrivent généralement de façon tangentielle en longeant le glacier voire légèrement par le nord de DDU. Ainsi des masses d'air d'origine continentale peuvent arriver par l'est ou le nord-est de la station.

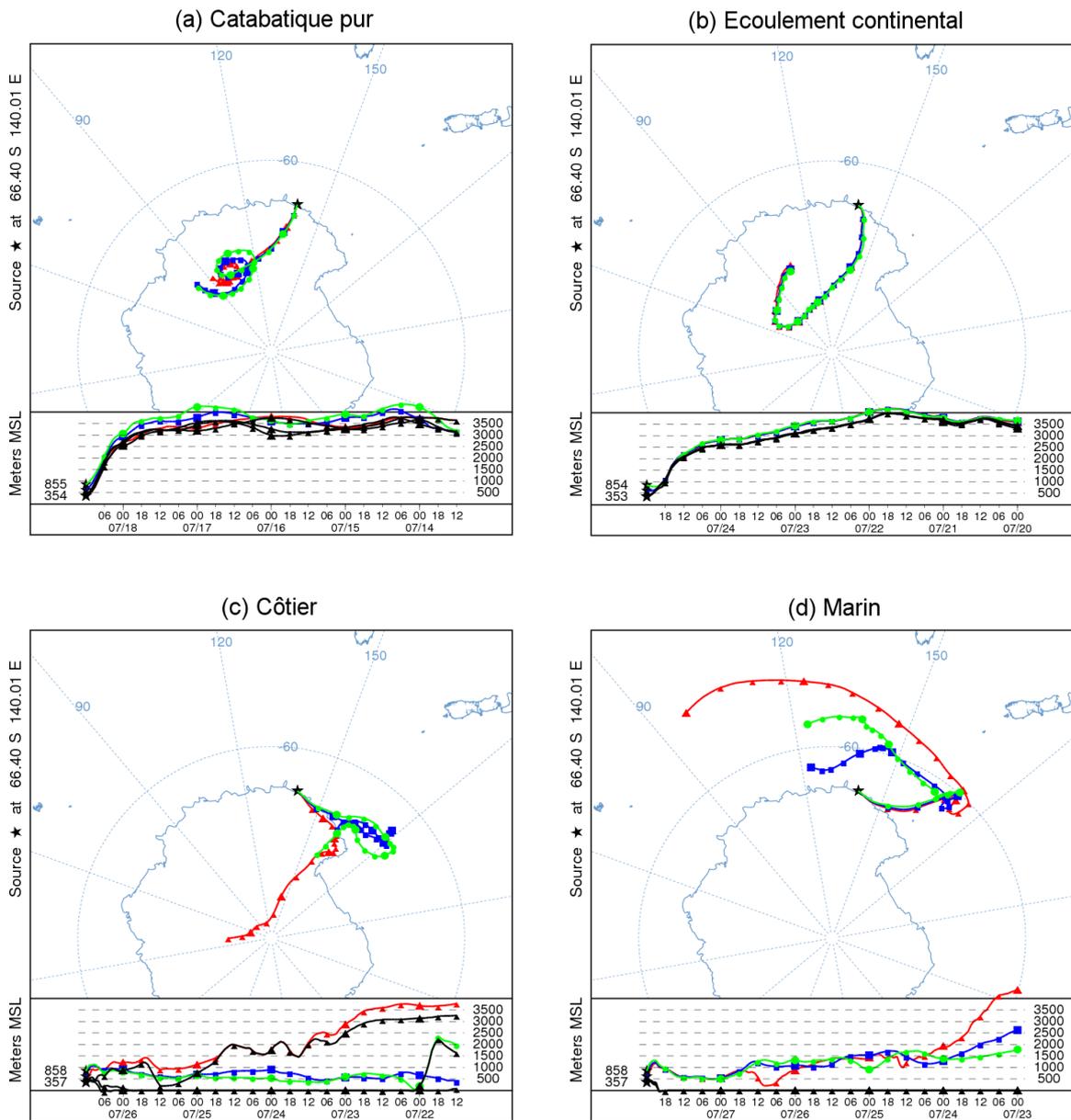


Figure 1-6 - Rétrotrajectoires de masses d'air typiques arrivant sur Dumont d'Urville pour quatre journées de juillet 2009 : catabatique pur (a), écoulement continental (b), masse d'air côtière (c) et advection marine (d).

4. Programme d'étude de la composition chimique de la troposphère à Dumont d'Urville

4.1. Sites de prélèvement

Deux sites sont utilisés pour les prélèvements en routine du service d'observation CESOA (étude du cycle du soufre en relation avec le climat aux hautes latitudes Sud) : le site de pompage principal, communément appelé labo3 (aérosols et gaz) et le Hall Fusée (aérosols uniquement) (voir Figure 1-7). Le site principal a été choisi du fait de son accès facile et possible tout au long de l'année ; ce local chauffé contient donc les installations de pompage et d'analyse du programme d'étude de chimie atmosphérique. Le Hall Fusée est un simple hangar de stockage non chauffé dont l'accès peut devenir compliqué lors des grosses tempêtes hivernales, il n'est donc utilisé que pour un pompage aérosol. Au cours de cette étude, nous avons mis en place des prélèvements atmosphériques sur deux autres sites de l'archipel, le Shelter Iono et le Container du Lion, afin d'étudier les problèmes de contamination par la base (voir chapitre 3).

En plus des installations de pompage, le labo3 abrite depuis 1994 un laboratoire d'analyse (notée « salle blanche » par la suite) dans lequel sont réalisées les préparations et analyses. Cette pièce dédiée à l'analyse de traces dispose d'une régulation en température et de hottes à flux laminaire avec filtration d'air. Les équipements analytiques comprennent un chromatographe gaz (HP6890) utilisé pour l'analyse du diméthyl-sulfure (DMS) et du diméthyl-sulfoxyde (DMSO), ainsi qu'un ensemble de chromatographie ionique (DIONEX DX500) pour l'analyse des anions. Deux hottes à flux laminaires et deux chaînes d'eau ultra-pure (Millipore MilliQ-Plus et Elga PureLab Ultra) sont utilisées pour la préparation des échantillons et des solutions, fournissant classiquement une eau dé-ionisée de résistivité 18.2 MOhm. Deux types d'eau primaire alimentent les deux chaînes d'eau. Pour la majorité des préparations et analyses (chambres à nébuliser, aérosols), l'eau de la chaîne d'eau Millipore est utilisée, son eau primaire étant produite par un distillateur après la désalinisation réalisée par la centrale de production d'eau de la base. Les analyses nécessitant une eau ultra-pure ou un contrôle de la teneur en carbone organique total (chromatographie ionique, analyseurs AeroLaser) utilisent la chaîne Elga, équipée d'une lampe UV détruisant le carbone dissous. Cette chaîne est alimentée par de l'eau de fonte de glace propre directement prélevée sur le

continent car l'eau primaire de la base présente, même après distillation, des résidus organiques hydrophobes qui perturbent le fonctionnement de la chromatographie ionique.

Du fait de la faible superficie de l'île des Péterls et de la dispersion des bâtiments, la station Dumont d'Urville ne peut abriter un « secteur propre » de prélèvement atmosphérique, au sens conventionnellement décrit sur d'autres stations du continent Antarctique, à savoir un secteur éloigné des installations principales et d'accès limité (voir Figure 1-7). Les sources de pollution potentielles sont en lien avec d'une part les installations de chauffage et de production d'électricité, et d'autre part avec l'incinération des déchets de type papier ou carton. L'impact potentiel de ces combustions sur les mesures d'aérosol a été évalué par Ducroz (1996), Minikin *et al.* (1998) et Wagenbach *et al.* (1998), qui concluent que la contamination par la base reste limitée à une dizaine de ng.m^{-3} pour le sulfate, et quelques ng.m^{-3} pour le nitrate. D'autre part, l'île compte environ 15000 couples de manchots Adélie durant l'été (voir Figure 1-7) ; ces oiseaux nichant en colonies sur la quasi-intégralité des rochers disponibles, y compris sous les bâtiments. Leur présence, ainsi que les sols ornithogéniques associés, constitue une autre source de contamination locale potentielle pour certains composés atmosphériques. Cette source estivale a été évaluée à plus d'une centaine de ng.m^{-3} pour l'ammonium, en relation avec la dégradation de l'acide uréique des sols ornithogéniques (Legrand *et al.*, 1998).

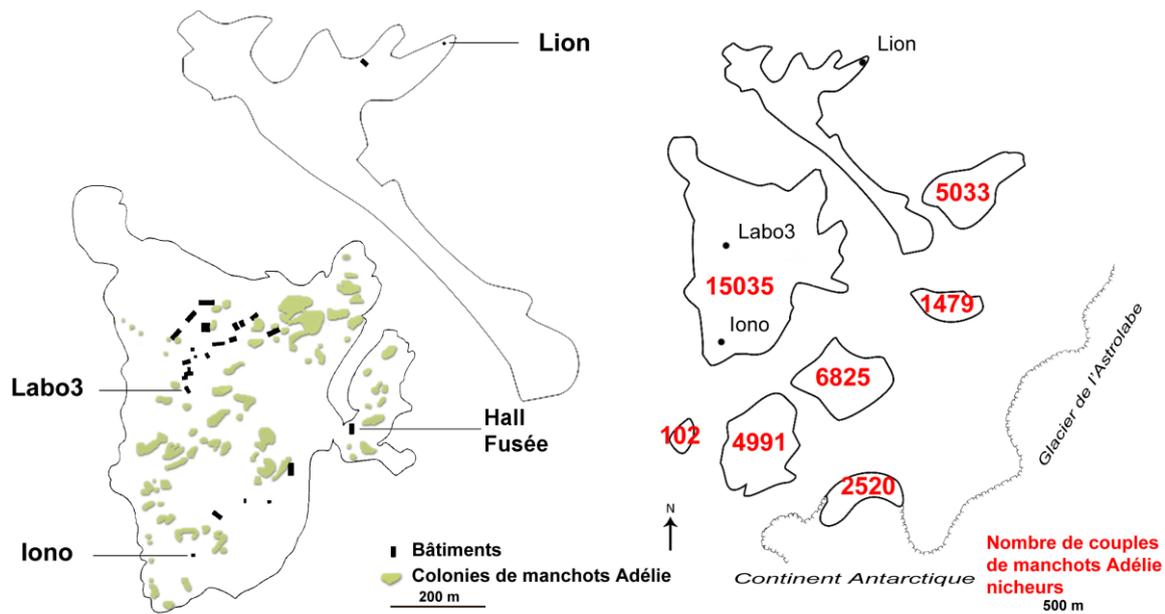


Figure 1-7 - Localisation des sites de pompage à Dumont d'Urville sur l'île des Péterls (à gauche) et dans l'archipel de pointe Géologie (à droite), et des colonies de manchots Adélie. Le nombre de couples nicheurs sur chaque île est reporté en rouge.

4.2. Mesures complémentaires d'intérêt particulier pour l'étude de HCHO

Les mesures de HCHO étaient intégrées au service d'observation CESOA, qui fournit un certain nombre d'enregistrements atmosphériques à long-terme. En 2002, les activités du service CESOA ont été labellisées ORE (Observatoire de Recherche en Environnement) par l'INSU (Institut National des Sciences de l'Univers). Initialement réalisée en collaboration avec des études menées sur d'autres sites côtiers, Neumayer et Halley, la collecte quasi-journalière des aérosols est effectuée à Dumont d'Urville depuis 1991. Cet enregistrement à longue-durée peut fournir des informations intéressantes sur l'origine des masses d'air échantillonnées sur le site, en particulier à l'aide du rapport entre l'acide méthane-sulfonique (MSA) et le sulfate (Minikin *et al.*, 1998). Les perturbations d'origine biogénique relevées certaines années sur les enregistrements d'acide méthane-sulfonique (MSA) ont motivé la mise en place de mesures de diméthyl-sulfure (DMS) et diméthyl-sulfoxyde (DMSO), dont le suivi à long-terme existe depuis fin 1998. Le DMS est un composé atmosphérique particulièrement intéressant pour notre étude, dans la mesure où, en tant qu'hydrocarbure, son oxydation est susceptible de former du HCHO en phase gaz (Ayers *et al.*, 1997). A Dumont d'Urville, l'origine de cet hydrocarbure non-méthanique est directement liée aux concentrations de chlorophylle associée au développement du phytoplancton dans l'Océan Austral au nord de Dumont d'Urville (Preunkert *et al.*, 2007). L'enregistrement continu de DMS nous permettra donc de contraindre une éventuelle source biogénique. Mais le DMS n'est a priori pas le seul composé d'origine biogénique présent à Dumont d'Urville. En effet, l'examen des variations saisonnières et journalières des teneurs en acide formique et acétique, dont les mesures ont débuté sur le site en parallèle de celles de DMS, suggère l'existence d'une source marine d'hydrocarbures non-méthaniques (NMHCs), en particulier d'alcènes légers (C2 à C4) pouvant provenir de la photolyse de la matière organique dissoute du phytoplancton (Legrand *et al.*, 2004). Sur la base de ces conclusions, une campagne de mesures des NMHCs a donc été initiée lors de la campagne d'été 2010/2011, dans le but de mesurer les teneurs en alcènes biogéniques effectivement présents dans l'atmosphère de Dumont d'Urville et d'apporter par ailleurs une contrainte supplémentaire sur les sources possibles de HCHO et d'acides carboxyliques. Enfin, le suivi atmosphérique de l'ozone (O_3) troposphérique démarré en 2004 à DDU apporte également des informations intéressantes

pour notre étude. Le cycle annuel observé démontre d'une part que les concentrations relativement fortes en hiver (par rapport à d'autres sites côtiers Antarctique) suggèrent un impact moindre des composés halogénés à DDU, et d'autre part que le site est impacté entre novembre et janvier par des masses d'air très oxydantes originaires du plateau Antarctique en relation avec une photochimie particulière au dessus de la neige (Legrand *et al.*, 2009). L'enregistrement d'ozone apporte donc des informations supplémentaires tant sur l'origine de la masse d'air échantillonnée que sa capacité oxydante, ce qui présente un intérêt certain pour notre étude. En novembre et décembre 2005 et 2006, des mesures de HCHO et d'hydroperoxydes étaient initiées à Dumont d'Urville et présentaient des résultats prometteurs. Cependant la période couverte était trop courte pour une interprétation détaillée ; c'est pourquoi leur mise en place sur une durée d'un an était envisagée.

Chapitre 2.

Méthodes de prélèvement et d'analyses chimiques en continu du formaldéhyde, du peroxyde d'hydrogène et du méthyl-hydroperoxyde.

Le formaldéhyde est étroitement lié aux radicaux hydroxyles (OH) et hydroperoxydes (HO₂), eux-mêmes fortement liés aux hydroperoxydes comme le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ou les peroxydes organiques comme le méthyl-hydroperoxyde (MHP). Ce lien justifiait de réaliser des observations d'hydroperoxydes en plus de celles de HCHO pour contraindre au mieux nos observations.

1. Méthodes courantes pour le prélèvement et l'analyse du formaldéhyde et des hydroperoxydes

1.1. Mesures de formaldéhyde

Le formaldéhyde est un composé carbonylé atmosphérique important ; son rôle dans les processus photochimiques a encouragé le développement de plusieurs techniques pour sa mesure, tout comme les applications liées à la surveillance de la qualité de l'air du fait de son caractère cancérigène. Néanmoins les concentrations en atmosphères urbaines ou continentales sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles dans la troposphère Antarctique. Seules les méthodes capables d'atteindre une limite de détection basse (de l'ordre de 50 pptv) présentent donc un intérêt dans ce contexte.

Un certain nombre de méthodes récentes basées sur la spectroscopie permettent de réaliser une mesure en temps réel. Les méthodes de spectroscopie d'absorption par diode laser ajustable (TDLAS) et d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sont basées sur la mesure de l'absorbance à une longueur d'onde spécifique du rayonnement infrarouge. La limite de détection des méthodes par FTIR est relativement élevée, de l'ordre du ppbv, et nécessite donc une étape de pré-concentration pour des niveaux plus faibles. La méthode par

TDLAS permet d'atteindre une limite de détection entre 25 pptv et 250 pptv avec une résolution de quelques minutes (Heikes *et al.*, 1996; Mackay *et al.*, 1996). La méthode par spectroscopie d'absorption différentielle optique (DOAS) travaille dans l'UV (300 à 360 nm), et atteint une limite de détection de l'ordre de quelques centaines de pptv (Cardenas *et al.*, 2000). Les appareils utilisant ces méthodes et permettant d'atteindre une forte sensibilité sont coûteux, volumineux et complexes ; ils sont donc difficilement utilisables pour des mesures de terrain en Antarctique.

D'autres méthodes utilisant la fluorescence ou la chromatographie couplée à une dérivation préalable ont également été utilisées avec succès pour des mesures atmosphériques. Le formaldéhyde est dans un premier temps piégé en phase aqueuse, en utilisant un tube à écoulement (Lee et Zhou, 1993 ; Zhou *et al.*, 2009), une membrane à diffusion (de Serves, 1994; Trapp et De Serves, 1995; Ayers *et al.*, 1997) ou un barboteur (Kuntz *et al.*, 1980). Les méthodes par fluorescence se basent sur la réaction du formaldéhyde en phase aqueuse pour former un composé fluorescent dont la fluorescence est détectée et quantifiée. Le composé fluorescent peut être produit soit par réaction de Hantzsch (Dong et Dasgupta, 1987), soit par réaction avec la nicotinamide adénine dinucléotide (NAD⁺) (Lazrus *et al.*, 1988). Les sensibilités atteintes sont suffisamment basses (de 50 à 120 pptv) pour permettre des mesures en atmosphère propre. Ainsi la méthode par fluorescence après réaction de Hantzsch a été largement appliquée à l'analyse du formaldéhyde en zone polaire (Riedel *et al.*, 1999; Jacobi *et al.*, 2002; Salmon *et al.*, 2008), elle sera détaillée par la suite. Les méthodes par chromatographie (chromatographie liquide à haute performance (HPLC) ou chromatographie gazeuse (GC) sont décrites pour des mesures simultanées de plusieurs composés carbonyles. La mesure spécifique du formaldéhyde est faite grâce à une dérivation : une dérivation classique consiste à faire réagir le formaldéhyde avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) pour former l'hydrazone correspondante (2,4-dinitrophényl hydrazone) qui est ensuite quantifiée (Lee et Zhou, 1993 ; Zhou *et al.*, 2009). Le piégeage peut se réaliser soit sur phase solide à l'aide de cartouche contenant un adsorbant (Shepson *et al.*, 1991), soit par piège cryogénique (Levert et Veber, 2001), soit par dissolution en phase liquide. La méthode décrite récemment par Zhou *et al.* (2009) permet d'atteindre une limite de détection de 40 pptv avec une résolution temporelle de l'ordre de 30 minutes. Une méthode développée au LGGE par Houdier *et al.* (2000) permet d'atteindre des sensibilités extrêmement basses (jusqu'à 0.7 µg.L⁻¹ en phase liquide) et de mesurer simultanément

plusieurs aldéhydes, mais le temps de réaction relativement long (quelques heures) ne la rend pas utilisable pour des analyses atmosphériques à haute-résolution temporelle.

1.2. Mesures d'hydroperoxydes

Plusieurs méthodes d'analyse des hydroperoxydes en phase gazeuse existent et sont bien décrites par la littérature (Gunz et Hoffmann, 1990; Sakugawa *et al.*, 1990; Lee *et al.*, 2000). En dehors de la méthode spectroscopique, la plupart d'entre-elles mettent en œuvre une dérivation préalable à leur détection par fluorescence, chimiluminescence, ou chromatographie liquide à haute performance. La mesure des hydroperoxydes est quasi-systématiquement faite en phase liquide. Différentes techniques permettent de piéger les hydroperoxydes atmosphériques en phase aqueuse : soit afin de réaliser une analyse en continu par collecte au travers d'un tube à écoulement (Kok *et al.*, 1978) ou d'une membrane à diffusion (Lazrus *et al.*, 1986), soit pour une analyse cumulative, grâce à un bulleur (Kok *et al.*, 1978) ou un piège cryogénique (Sakugawa *et al.*, 1990). Les méthodes les plus classiquement employées pour des analyses sur le terrain seront brièvement décrites dans ce paragraphe.

La méthode par TDLAS précédemment décrite pour le formaldéhyde peut être utilisée pour une mesure sélective du peroxyde d'hydrogène atmosphérique (Staffelbach *et al.*, 1996), mais présente une limite de détection de l'ordre de 100 pptv, et ne permet pas la mesure des peroxydes organiques.

Plusieurs méthodes basées sur la fluorescence sont décrites et se basent sur une dérivation préalable, réalisée soit par catalyse enzymatique (Kok *et al.*, 1978; Lazrus *et al.*, 1985, 1986; Hwang et Dasgupta, 1986; Hellpointner et Gab, 1989), soit par réaction de Fenton (Lee *et al.*, 1990, 1994) ou par l'utilisation simultanée de ces deux réactions (Weinstein-Lloyd *et al.*, 1996, 1998). La méthode basée sur la réaction de Fenton permet d'utiliser des réactifs peu coûteux et stables dans le temps sans précaution de stockage particulière. La méthode utilisant la catalyse enzymatique permet d'atteindre une limite de détection basse et elle est relativement simple à mettre en place ; elle permet également de mesurer la concentration totale des hydroperoxydes organiques. Son inconvénient principal réside dans la nécessité de stocker les réactifs enzymatiques à basse température (+4°C). Elle a été appliquée avec succès à des analyses en atmosphère propre (Ayers *et al.*, 1996; Sauer *et al.*, 1997; Riedel *et al.*,

2000; Weller *et al.*, 2000) et convient parfaitement à l'étude de la troposphère Antarctique. Elle sera décrite en détail dans le paragraphe suivant.

Les hydroperoxydes peuvent également être mesurés en continu par chromatographie, en particulier pour réaliser la spéciation des hydroperoxydes organiques. Les hydroperoxydes sont d'abord séparés par la colonne de chromatographie, puis la dérivatisation a lieu avant la détection par fluorescence (Hewitt et Kok, 1991; Kok *et al.*, 1995; François *et al.*, 2005). Cette méthode est également très sensible (limite de détection de l'ordre de quelques dizaines de pptv) et permet la spéciation des peroxydes organiques, mais elle nécessite un équipement plus complexe à mettre en place (HPLC).

2. Techniques utilisées par CESOA

En 2004, le choix des responsables de l'observatoire CESOA s'est porté sur les analyseurs portables AeroLaser, afin de mesurer sur le terrain le formaldéhyde et les hydroperoxydes. Ces appareils commerciaux, développés par l'entreprise AeroLaser, sont des analyseurs chimiques en phase aqueuse fonctionnant en continu et réalisant la mesure par fluorescence. Ils présentent l'avantage de fonctionner à bas niveau et avec une haute résolution temporelle : leur limite de détection est annoncée à 50 pptv, avec un temps de réponse court (de l'ordre de 120s). Plusieurs études précédentes ont montré la forte sélectivité de la méthode, et son adéquation avec des mesures de formaldéhyde en atmosphère propre (Cardenas *et al.*, 2000; Wisthaler *et al.*, 2008). Le service d'observation CESOA s'est doté de deux analyseurs AL4021, de numéro de série SN39 et SN50 auxquels il sera fait référence si nécessaire par la suite.

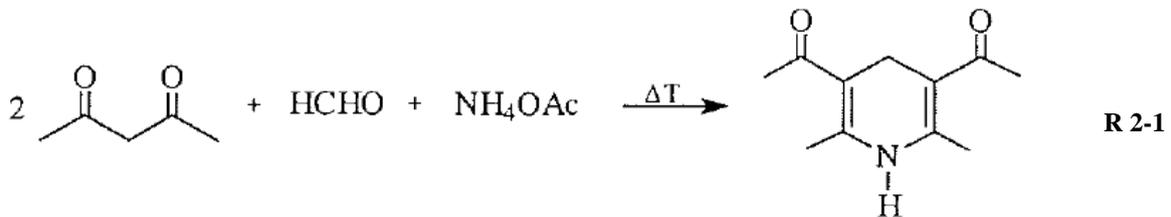
2.1. Analyseur de formaldéhyde – AL4021

L'analyseur de formaldéhyde est basé sur la fluorescence en continu, selon la méthode décrite par Dong et Dasgupta (1987) et Dasgupta *et al.* (1988) et sur laquelle ce paragraphe s'appuie en partie. Le formaldéhyde gazeux est piégé en phase liquide dans un tube à écoulement, puis il réagit en phase aqueuse avec le réactif de Hantzsch pour donner un composé fluorescent

dont le signal de fluorescence après excitation est ensuite détecté par un fluorimètre puis amplifié par un photomultiplicateur.

2.1.1. Principe de la méthode de Hantzsch

Cette méthode se base sur la réaction de Hantzsch, qui forme de façon quantitative un dérivé de la dihydropyridine fluorescent, par cyclisation d'une β -dicétone avec une amine et un aldéhyde (réaction R 2-1). Dans un premier temps a lieu la condensation du formaldéhyde et de la pentane-2,4-dione, suivie d'une seconde condensation entre le produit formé et une autre molécule de pentane-2,4-dione, puis la réaction se termine par la condensation de l'ammoniac avec ce produit, puis cyclisation. Chacune de ces étapes impliquant l'élimination d'eau, le réacteur est chauffé à environ 70°C.



Le composé fluorescent formé émet à 510nm, après excitation à 412nm. La composition du réactif de Hantzsch recommandée par AeroLaser suit la composition optimale déterminée par Nash (1953) et présentée en annexe A1. Selon les données AeroLaser reprises par le tableau 1, les interférences sont minimales par les conditions opératoires. Les interférences avec les autres composés carbonylés sont limitées grâce à la forte sélectivité de la réaction de Hantzsch : Dong et Dasgupta (1987) montrent ainsi que les biais analytiques liés aux autres composés carbonylés sont négligeables, y compris pour le glyoxal.

Tableau 2-1 – interférences spécifiques de l'instrument (données AeroLaser)

Composé	Interférence
benzaldéhyde	< 1:20000
acétaldéhyde	< 1:10000
acroléine	<1:10000
NH ₃	< 1:10000
propanal	< 1:20000
glyoxal	< 1:123
méthanol	< 1:50000
H ₂ O ₂	< 1:100
O ₃	< 1:500
acétone	non détectable
SO ₂	non détectable
NO ₂	non détectable
NO	non détectable
isobutane	non détectable

2.1.2. Description de l'instrument

La Figure 2-1 montre les flux de liquide et d'air dans l'analyseur, pour la mesure d'échantillons liquides ou gazeux. L'air échantillonné et le liquide de piégeage sont pompés à travers un échangeur gaz/liquide constitué d'un tube à écoulement en inox constitué d'un enroulement de spires thermostaté à 11°C (aussi noté « stripper » par la suite), à des débits respectifs de 1 L.min⁻¹ et 0.43 L.min⁻¹ (voir Figure 2-1). Le formaldéhyde gazeux est alors absorbé dans la solution de piégeage constituée d'acide sulfurique dilué (voir Annexe 1A). L'air échantillonné et la solution de piégeage sont ensuite séparés par aspiration d'air. Le liquide de piégeage qui a absorbé le formaldéhyde gazeux est ensuite mélangé au réactif de Hantzsch avant d'être introduit dans le réacteur (thermostaté à 70°C). En sortie du réacteur, le liquide passe dans la cellule du fluorimètre où la fluorescence est détectée. Des électrovannes permettent de réaliser la mesure soit sur un échantillon gazeux, soit sur un échantillon liquide. Afin d'éviter un mélange longitudinal induisant un temps de réponse long, le liquide est segmenté par l'ajout de petites bulles d'air propre. Le transport des flux de liquide dans l'instrument est assuré par une pompe péristaltique multicanal maintenant un débit constant au cours du temps. Les débits de circulation du liquide sont ajustés en fonction des diamètres internes des tuyaux Ismaprène (Masterflex) utilisés sur la pompe péristaltique. Le débit d'air échantillonné passant dans le tube à écoulement est régulé en continu par un régulateur de

débit massique. La Figure 2-2 montre une vue de l'appareil, sans son capot supérieur. L'ensemble tient dans un rack 19 pouces.

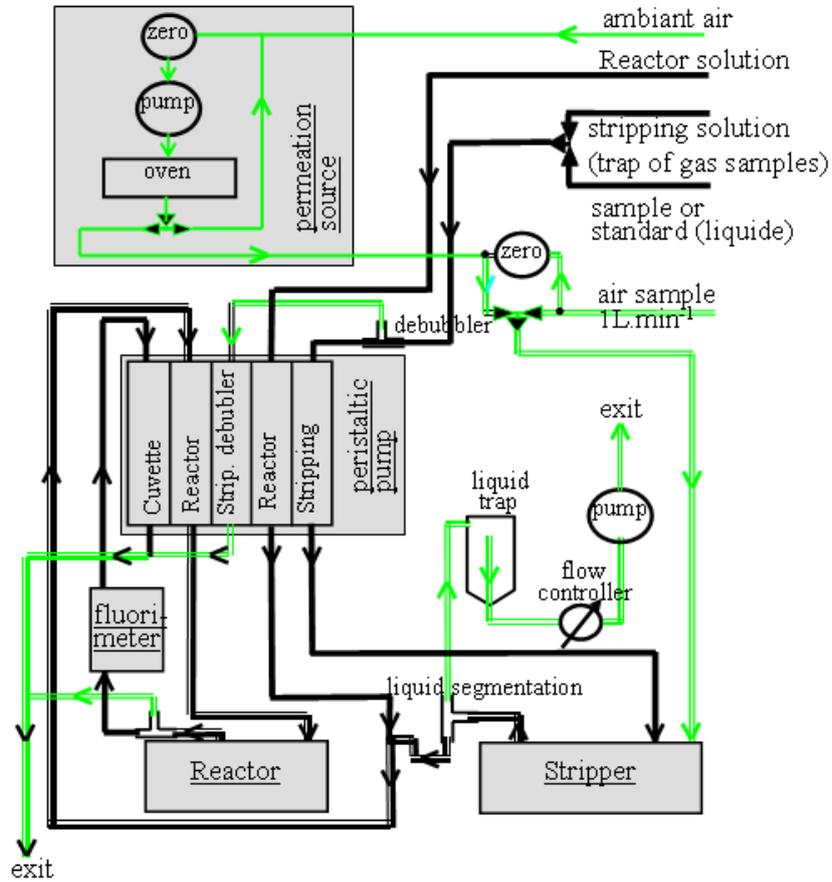


Figure 2-1 - schéma de principe des flux d'air (en vert) et de liquide (en noir) de l'analyseur de formaldéhyde, modèle AL4021 (S. Preunkert, communication personnelle)



Figure 2-2 - vue de l'appareil en situation de mesure à Dumont d'Urville.

- Efficacité du piégeage par tube à écoulement

Le formaldéhyde gazeux est piégé en solution aqueuse dans un échangeur gaz/liquide assurant l'équilibre de Henry (voir Figure 2-1). En solution aqueuse, le formaldéhyde forme un dimère hydraté selon la réaction R 2-2 (Lazrus *et al.*, 1988) :



L'équilibre $HCHO_g \leftrightarrow HCHO_{aq}$ dépend de la température selon la loi de Henry, dont la constante est donnée par l'expression suivante ($\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) :

$$KH_{HCHO} = 6800 \cdot \exp\left(3200\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \quad \text{Staudinger et Roberts, 1996}$$

Nous pouvons donc calculer une efficacité de piégeage (notée CE) théorique en supposant l'équilibre de Henri atteint, et en négligeant la réaction de dimérisation.

Notons alors, en mol.L^{-1} :

- $c_{\text{liq sortie}}$ = concentration en HCHO dans le liquide de piégeage en sortie du stripper
- $c_{\text{gaz sortie}}$ = concentration en HCHO non piégé dans le flux gazeux en sortie du stripper
- $c_{\text{gaz entrée}}$ = concentration en HCHO dans l'air échantillonné en entrée du stripper

Notons aussi les débits d'air et de liquide, respectivement Q_{air} et Q_{liq} , en L.min^{-1} .

Si l'équilibre de Henri est atteint dans le tube à écoulement, alors :

$$c_{\text{liq sortie}} = p_{HCHO} \cdot KH_{HCHO}, \text{ avec } p_{HCHO} = \text{pression partielle en HCHO (atm)}$$

D'autre part, la concentration en phase gaz de HCHO non piégé est :

$$c_{\text{gaz sortie}} = p_{HCHO} / (R \cdot T), \text{ avec } R = 0.0826 \text{ (L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$$

On a donc :

$$CE = \frac{c_{\text{liq sortie}} \cdot Q_{\text{liq}}}{c_{\text{liq sortie}} \cdot Q_{\text{liq}} + c_{\text{air sortie}} \cdot Q_{\text{air}}} \cdot 100$$

D'où :

$$CE = \frac{1}{1 + \frac{Q_{\text{air}}}{Q_{\text{liq}} \cdot K_H \cdot R \cdot T}} \cdot 100 \quad \text{R 2-3}$$

L'efficacité de piégeage théorique peut être calculée grâce à l'équation R 2-3: à 10°C, 99% du formaldéhyde est piégé dans le tube à écoulement (voir Tableau 2-2). On peut donc conclure que la quasi-totalité du formaldéhyde atmosphérique est piégée dans le tube à écoulement.

Tableau 2-2 - efficacités de piégeage théoriques du formaldéhyde à 10°C

K_H (mol.L ⁻¹ .atm ⁻¹)	efficacités de piégeage théoriques (%)	
	pour un débit d'air de 1L/min	pour un débit d'air de 2L/min
10712	99.1	98.2

($R=0.0826$ L.atm.K⁻¹.mol⁻¹, $Q_{\text{liquide}}=0.00043$ L/min ; phase gazeuse échantillonnée à 20°C)

Dans l'appareil AL4021, cet échangeur est un tube à écoulement constitué d'un serpentin dans lequel l'air échantillonné est mis en contact avec un liquide de piégeage. Son principe consiste à maximiser la surface d'échange par l'utilisation d'un débit de gaz beaucoup plus important que celui du liquide, ce qui entraîne la formation d'un film de liquide plaqué aux parois du tube. Les dimensions du tube sont optimisées pour obtenir une surface d'échange maximale : pour des débits typiques de 1 à 2 L.min⁻¹ pour le gaz, et de 0.3 à 0.5 mL.min⁻¹ pour le liquide, le diamètre interne est de l'ordre de 2mm et la longueur comprise entre 50 cm et 100 cm (Lazrus *et al.*, 1988). Ces mêmes auteurs, les premiers à proposer cette technique, montrent que l'équilibre de Henri est atteint lorsque le temps de contact entre les deux phases dépasse 5 ms, ce qui correspond à la géométrie et aux débits utilisés par AeroLaser. Le tube à écoulement est thermostaté à 10°C pour assurer un rendement de piégeage constant et pour augmenter l'efficacité de piégeage par rapport à un piégeage à température ambiante.

L'efficacité du piégeage a également été mesurée directement par AeroLaser et quantifiée comme supérieure à 99% (M. Haaks – AeroLaser GmbH, communication personnelle), ce qui est en bon accord avec le rendement de piégeage théorique. Le stripper de l'appareil peut donc être considéré comme optimal.

- Principe de la mesure du zéro

Pour obtenir de l'air propre, l'air ambiant est pompé au travers d'un piège à formaldéhyde (noté « piège-zéro » par la suite) rempli de catalyseur Hopkalit constitué d'oxydes de manganèse et de cuivre, dans des proportions 70:30. Il sera par la suite noté « air-zéro ». Cet air-zéro n'est donc pas produit de façon absolue, mais relative, le catalyseur détruisant un certain pourcentage du formaldéhyde présent dans l'air en entrée. L'efficacité des pièges-zéro utilisés a été déterminée en connectant successivement un ou plusieurs pièges en entrée de l'analyseur. Sur le terrain le Hopkalit a été renouvelé régulièrement après quelques mois

d'utilisation en continu. L'efficacité des lots de Hopkalit utilisés sur le terrain a été testée au retour de campagne et est restée entre 97.3 et 99.9 %. L'efficacité du piège zéro sera donc considérée comme supérieure à 97% par la suite.

Dans l'appareil, deux pièges-zéro sont présents : le premier permettant de diluer le flux de formaldéhyde gazeux du standard interne, le second étant utilisé comme référence pour la ligne de base de l'appareil (voir Figure 2-1).

- Standard interne

Le standard interne gazeux est préparé à partir d'une source de perméation Kintek, renfermant du para-formaldéhyde, et maintenue à température constante dans une enceinte thermostatée à 50°C. La membrane de perméation est balayée constamment par un faible flux d'air-zéro (environ 100 mL.min⁻¹). La concentration du standard interne obtenu est de l'ordre de 7 ppbv. Une électrovanne permet d'envoyer le standard interne gazeux soit dans le circuit de l'appareil, soit à l'atmosphère.

- Quantification du HCHO

Après excitation du composé fluorescent par une diode électroluminescence (DEL) à 412 nm, la détection de HCHO est réalisée par un fluorimètre travaillant à 510 nm, puis le signal est amplifié par un photomultiplicateur. Les premières versions de l'AL4021 étaient équipées d'une lampe à vapeur de mercure pour l'excitation, qui a ensuite été remplacée par une DEL pour une meilleure stabilité.

- Calibration en phase liquide

La méthode de calibration pour des mesures atmosphériques en continu impose dans un premier temps de calibrer le standard interne gazeux, afin de déterminer son taux de perméation. Cette détermination du taux de perméation se fait par comparaison du signal du standard interne avec le signal d'un standard liquide. Pour cela, il faut dans un premier temps déterminer la sensibilité du système en phase liquide, en utilisant un standard liquide dont la concentration est ajustée en fonction de la gamme attendue pour la mesure.

Le détail du signal brut de l'analyseur lors d'une calibration liquide classique avec un standard de 20 ppb est donné par la Figure 2-3.

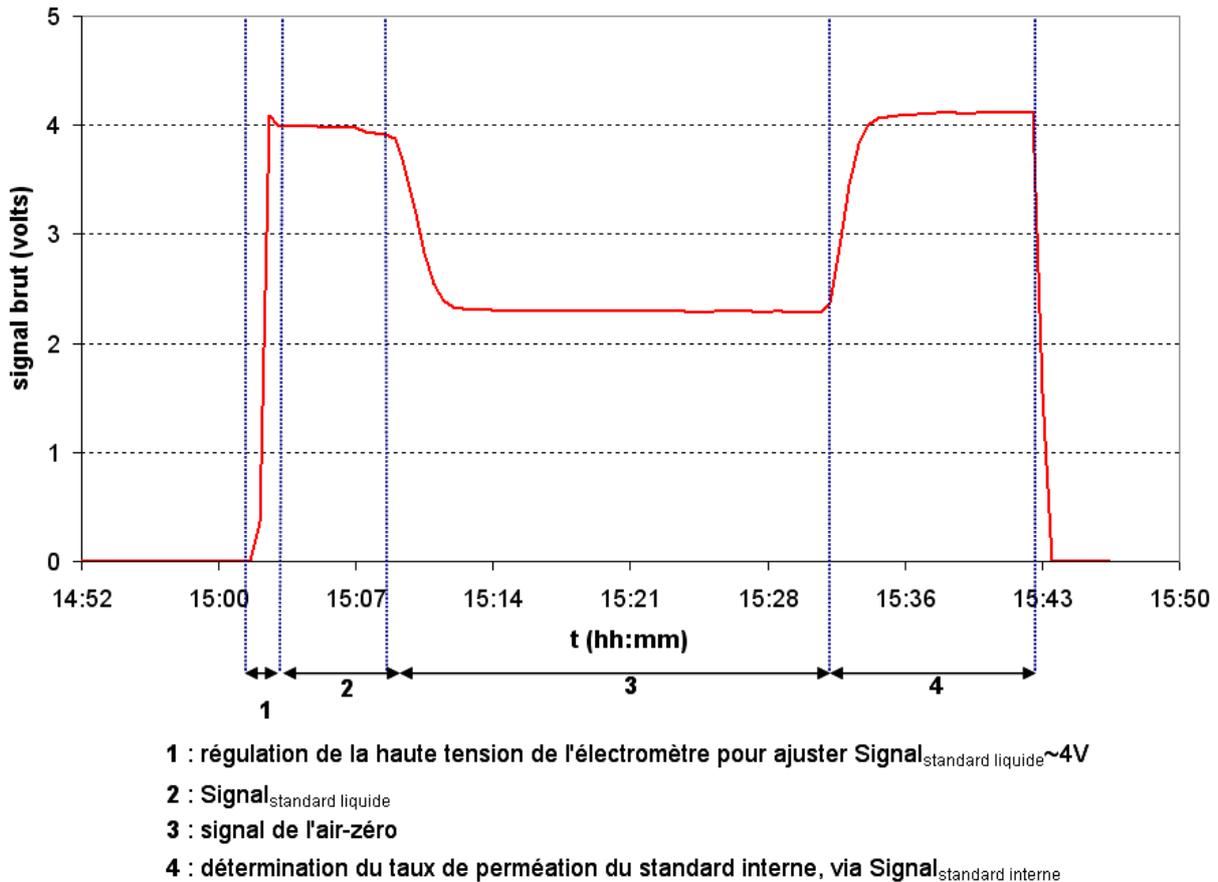


Figure 2-3 - calibration liquide de l'analyseur de formaldéhyde. Les différentes étapes sont séparées par un trait bleu pointillé.

Dans un premier temps (étapes 1 et 2 de la Figure 2-3), le standard liquide passe dans le circuit liquide à la place de la solution de piégeage ; il est mélangé avec de l'air-zéro dans le tube à écoulement. Puis le zéro liquide est enregistré par mesure du signal de la solution de piégeage, après mélange avec l'air-zéro dans le tube à écoulement. Ces deux premières étapes donnent donc la sensibilité du système en phase liquide (étape 3). Enfin, le taux de perméation est déterminé grâce au signal de la solution de piégeage après mélange avec le standard interne gazeux dans le tube à écoulement (étape 4).

La régulation du signal peut être activée ; dans ce cas la haute tension de l'électromètre (notée HV pour « High Voltage ») est régulée lors de la première étape afin d'optimiser l'échelle du signal du standard liquide (étape 1). Le signal du standard liquide est alors régulé à une valeur correspondant à 80% du signal de sortie maximum (5V). Le signal du standard liquide détermine donc la plage mesurable en fonction du gain de l'appareil.

Le fournisseur propose de faire une calibration liquide à chaque nouveau jeu de solutions, car la ligne de base est susceptible d'être modifiée selon la concentration résiduelle de HCHO dans les réactifs (stripper et Hantzsch). De plus le paramètre HV dépend de la concentration du standard liquide, qui est dilué dans la solution de piégeage et est donc affecté de son blanc résiduel.

La concentration du standard liquide a été ajustée à $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour obtenir un signal maximal, tout en restant inférieur à 5V, pour le standard interne pendant la détermination du taux de perméation, et obtenir ainsi la sensibilité maximale. Le Tableau 2-3 résume les sensibilités maximales atteintes avec les paramètres de calibrations utilisés pour ce travail.

Tableau 2-3 - moyennes des sensibilités des calibrations liquides à $20\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les analyseurs de formaldéhyde. N= nombre de calibrations.

appareil	sensibilité (V.ppbv^{-1})		
	moyenne	écart-type	maximum
SN39 (N=36)	0.1483	0.0165	0.1733
SN50 (N=57)	0.0897	0.0056	0.1007

- Calibration en phase gaz

La sensibilité du système en phase gazeuse est déterminée par comparaison entre le signal du standard interne et celui de l'air-zéro (respectivement étapes 2 et 3 de la Figure 2-4), ce qui nécessite la mesure préalable du taux de perméation du standard interne. Tout comme pour une calibration liquide, il est possible de régler la haute-tension de l'électromètre pour ajuster le signal du standard gaz selon la concentration maximale souhaitée (étape 1). La sensibilité maximale atteignable en phase gaz est donc conditionnée par la concentration du standard interne gazeux. La source de perméation utilisée est celle délivrant la plus faible concentration ; théoriquement cette concentration peut être diminuée en abaissant la température de la source, mais ceci est déconseillé par le constructeur car des instabilités de la source peuvent alors apparaître. Le Tableau 2-4 présente les moyennes des sensibilités gaz maximales qui ont pu être obtenues à partir des calibrations réalisées sur le terrain.

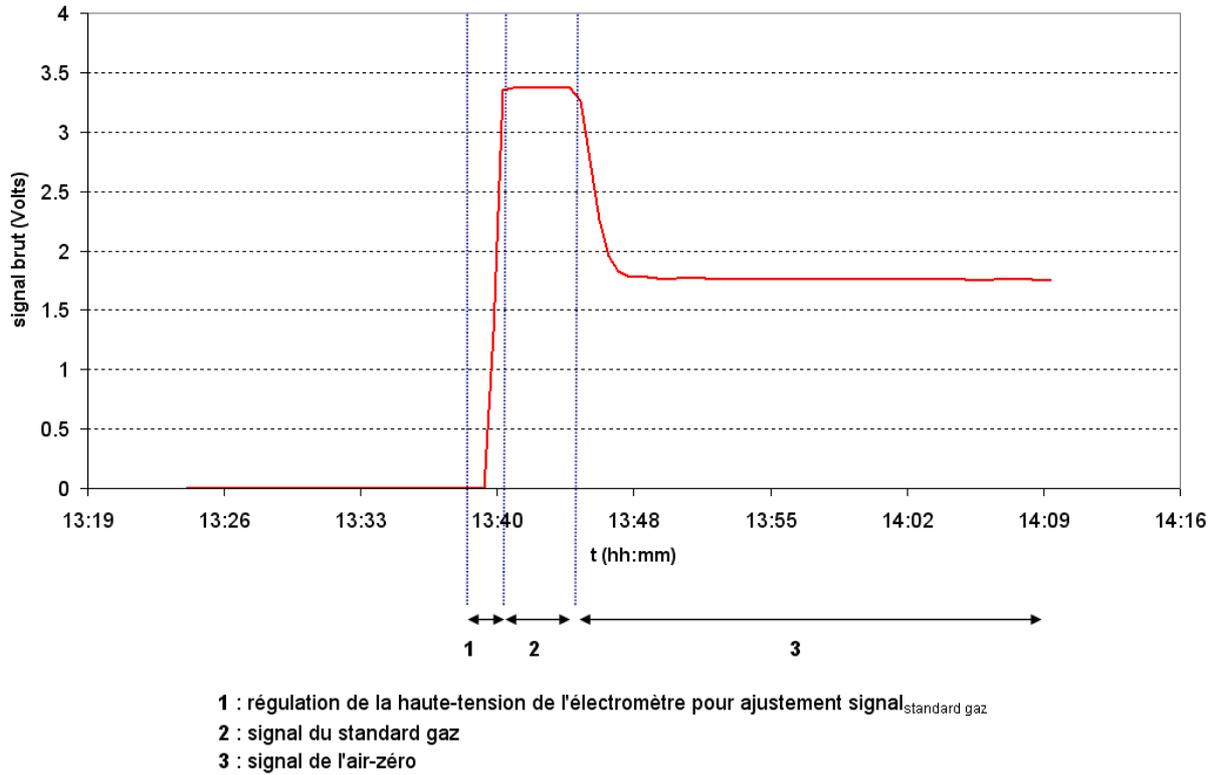


Figure 2-4 - calibration gaz de l'analyseur de formaldéhyde. Les différentes étapes sont séparées par les traits bleus.

Tableau 2-4 - moyennes des sensibilités après calibration gaz pour les analyseurs de formaldéhyde. N = nombre de calibrations

appareil	sensibilité (V.ppbv ⁻¹)		
	moyenne	écart-type	maximum
SN39 (N=36)	0.8152	0.0833	0.9208
SN50 (N=57)	0.4690	0.0352	0.5236

- Communication avec l'appareil et fonctionnement en continu

Les analyseurs AeroLaser disposent à la fois d'une sortie analogique, et d'une entrée/sortie numérique (port série RS-232) qui a été utilisée pour nos mesures. L'appareil est fourni avec deux logiciels :

- le programme de configuration AlConfig qui permet de charger les paramètres de fonctionnement
- le programme d'acquisition Alxxxrt, qui permet d'enregistrer en continu la concentration calculée par l'appareil, le signal brut en volt, le zéro et les autres paramètres de mesure (comme les températures du stripper, de la source de

perméation, du réacteur, ou les débits d'air et de liquide). Dans notre application, la résolution d'acquisition typique est d'un enregistrement toutes les 30s.

Pour réaliser des analyses en continu, le logiciel interne dispose d'un mode « automatique », qui permet de répéter des cycles réguliers de calibrations gaz et de zéros, intercalées entre les phases de mesure. Ce suivi automatique du zéro et de la sensibilité de l'appareil est primordial pour des analyses fonctionnant en continu afin de corriger leur dérive au cours du temps. Dans notre application, la régulation de la haute-tension (voir ci-dessus) n'a pas été activée pour les calibrations en continu.

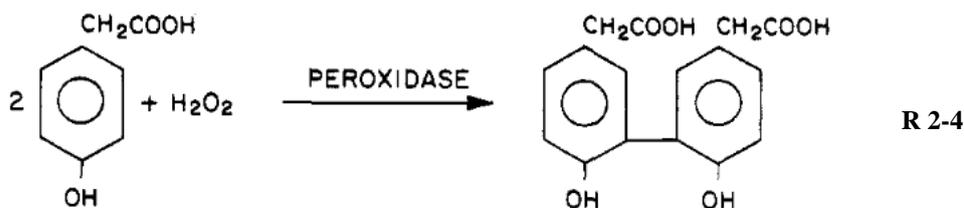
Pour des mesures atmosphériques en milieu continental (concentrations relativement élevées de l'ordre du ppbv, et pour lesquelles la méthode a initialement été développée), le fournisseur propose des intervalles typiques de 24h entre chaque calibration, et de 12h entre chaque zéro.

2.2. Analyseur d'hydroperoxydes – AL2021

Egalement basé sur la fluorescence en continu, le principe de l'analyseur de peroxyde d'hydrogène (noté H_2O_2 par la suite) est identique à celui précédemment décrit pour l'analyseur de formaldéhyde, à la seule différence que deux canaux sont nécessaires pour réaliser la mesure d' H_2O_2 par différence. Nous ne présenterons donc que les points particuliers de l'instrument sans reprendre dans le détail les différents organes.

2.2.1. Principe de la méthode par enzyme-fluorescence : réaction avec POPHA et destruction sélective par la catalase

Cette méthode initialement mise au point pour des échantillons d'eau de pluie (Lazrus *et al.*, 1985, 1985, 1986) est basée sur la réaction quantitative des hydroperoxydes avec l'acide para-hydrophénylacétique (noté POPHA par la suite), catalysé par l'enzyme peroxydase. Cette réaction forme de façon quantitative un dimère fluorescent.



En présence d'un donneur d'hydrogène comme le POPHA, la peroxydase catalyse la réduction d' H_2O_2 et des peroxydes organiques par la réaction R 2-4. Le dimère produit est fluorescent, avec un pic d'excitation à 320nm et un pic d'émission à 400nm. De plus, d'après la stœchiométrie de la réaction, la fluorescence du dimère est directement proportionnelle à la quantité de peroxydes en solution.

Afin d'être sélective à la mesure d' H_2O_2 , la méthode utilise une seconde réaction spécifique faisant intervenir une seconde enzyme, la catalase. Celle-ci permet en effet de détruire sélectivement le peroxyde d'hydrogène selon la réaction R 2-5 :



L'analyseur comprend donc deux canaux permettant de réaliser séparément ces deux réactions. Afin de garantir un comportement optique identique lors de l'étape de détection, les deux voies sont reliées à la même source d'excitation, constituée d'une lampe à vapeur de cadmium émettant à 326nm. Chaque canal est équipé d'un fluorimètre assurant la détection entre 400 et 420nm et d'un photomultiplicateur. Le premier canal (noté canal A), assure donc la quantification de tous les hydroperoxydes présents dans la solution de piégeage : peroxyde d'hydrogène et peroxydes organiques. Le second canal (canal B) constitue un « blanc » de H_2O_2 donnant la concentration des peroxydes organiques et des traces de peroxyde d'hydrogène non détruit par la catalase. La méthode permet donc une mesure sélective du peroxyde d'hydrogène par différence entre les deux canaux A et B.

L'efficacité de la catalase dépend de son activité en solution, et diffère selon la nature de l'hydroperoxyde. Ainsi, la réactivité de la catalase avec H_2O_2 est d'un ordre de grandeur supérieure à celle avec le méthyl-hydroperoxyde (noté MHP par la suite) (Heikes *et al.*, 1982). Les conditions définies par Lazrus *et al.* (1986) permettent une dégradation de 97% d' H_2O_2 pour seulement 6.5% du MHP. Pour une efficacité plus faible (70-75%) Tolu (1993) constate une perte de 2 à 3% de MHP. Les autres peroxydes organiques comme l'éthyle hydroperoxyde (EHP), le *n*-propyle hydroperoxyde (*n*-PHP), le *tert*-butyle hydroperoxyde

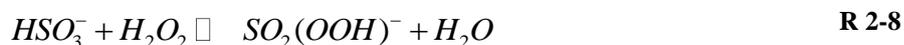
(*tert*-BHP) ou l'acide peroxyacétique (PAA) ne sont pas dégradés par la catalase (Lazrus *et al.*, 1985). L'efficacité de la catalase est calculée lors des calibrations et a donc été prise en compte dans le calcul des concentrations des hydroperoxydes (équation (A1) de l'Annexe 2).

Afin d'augmenter la sensibilité de l'analyse, le pH de la solution après réaction est augmenté par l'ajout de soude, ce qui permet de convertir le dimère formé par la réaction R 2-2 dans sa forme simple, et assure un rendement de fluorescence maximal (Lazrus *et al.*, 1986; François *et al.*, 2005).

Certaines interférences sont connues pour entraîner des artefacts de prélèvement, en particulier celles dues aux ions métalliques et au dioxyde de soufre. En effet les ions métalliques peuvent induire un artefact négatif par réaction de Fenton R 2-6:



Le dioxyde de soufre peut également entraîner une interférence négative, par formation d'acide sulfurique selon les réactions R 2-7 à R 2-9 (McArdle et Hoffmann, 1983) :



Les interférences avec les métaux sont supprimées par l'addition d'acide éthylène diamine tétra-acétique (noté EDTA) dans la solution de piégeage pour former un complexe inerte vis-à-vis de la réaction R 2-6, tandis que les interférences avec le SO₂ sont supprimées par l'addition de formaldéhyde, pour former de l'acide hydroxy-méthane sulfonique qui ne réagit pas via les réactions R 2-7-R 2-9. Le formaldéhyde peut toutefois réagir avec H₂O₂ pour former de l'hydroxyméthyl hydroperoxyde (HOCH₂OOH) selon la réaction R 2-10 (Jackson and Hewitt, 1999). Si l'impact de cette interférence sur la mesure d'H₂O₂ par la méthode par enzyme-fluorescence pourrait atteindre 20% pour de teneurs en H₂O₂ de l'ordre de quelques ppbv et une concentration en HCHO d'environ 2 mmol.L⁻¹ (Tanner *et al.*, 1986), celle-ci n'a pas été détectée dans les conditions décrites par Lazrus *et al.*, (1986) et utilisées pour ce travail.



R 2-10

La composition des réactifs chimiques utilisés a été reportée dans l'annexe 1.

L'interférence positive à l'ozone est limitée par le piégeage par tube à écoulement du fait de sa faible solubilité. Lazrus *et al.* (1986) observent une surestimation de 5% du peroxyde d'hydrogène pendant l'échantillonnage d'une phase gazeuse constituée de 100 pptv de H₂O₂ et de 100 ppbv d'O₃. AeroLaser indique une interférence de 30 pptv d'H₂O₂ pour 100 ppbv d'ozone. Au vu des niveaux d'ozone observés dans la troposphère libre de Dumont d'Urville (Legrand *et al.*, 2009), avec un maximum autour de 35 ppbv durant l'hiver, un artéfact positif d'une dizaine de pptv au maximum peut être attendu, c'est pourquoi nous négligerons par la suite cette interférence.

Afin de pouvoir calibrer le canal B, toutes les traces de catalase doivent être détruites dans le circuit de l'appareil. Ceci est réalisé par rinçage par un flux d'acide chlorhydrique molaire qui dénature la catalase instantanément.

2.2.2. Description de l'instrument

Dans l'AL2021, la phase gazeuse échantillonnée et le liquide de piégeage passent au travers du tube à écoulement, aux débits respectifs de 2 L.min⁻¹ et 0.9 mL.min⁻¹. Les hydroperoxydes sont alors absorbés dans la solution de piégeage. En sortie du tube à écoulement, l'air et le liquide sont séparés et le liquide est fractionné en deux voies contenant chacune leur propre boucle réactionnelle, dans laquelle la réaction de production du dimère a lieu après addition du réactif de fluorescence. Le flux de liquide est segmenté par des bulles d'air-zéro en entrée des boucles réactionnelles. Chaque boucle réactionnelle comprend également une entrée de solution de conditionnement de l'échantillon : sur la voie B, cette solution contient la catalase qui va détruire sélectivement H₂O₂, tandis que sur la voie A il s'agit d'une simple solution de dilution. Les deux flux des solutions de conditionnement sont identiques afin de conserver le même rapport de dilution sur les deux voies. Enfin, le mélange réactionnel est additionné de soude pour augmenter le signal de fluorescence. La fluorescence est ensuite détectée, après retrait des bulles d'air en amont de la cellule de détection, par un fluorimètre travaillant à 400 nm et un photomultiplicateur.

Le schéma de fonctionnement de l'appareil est présenté par la Figure 2-5.

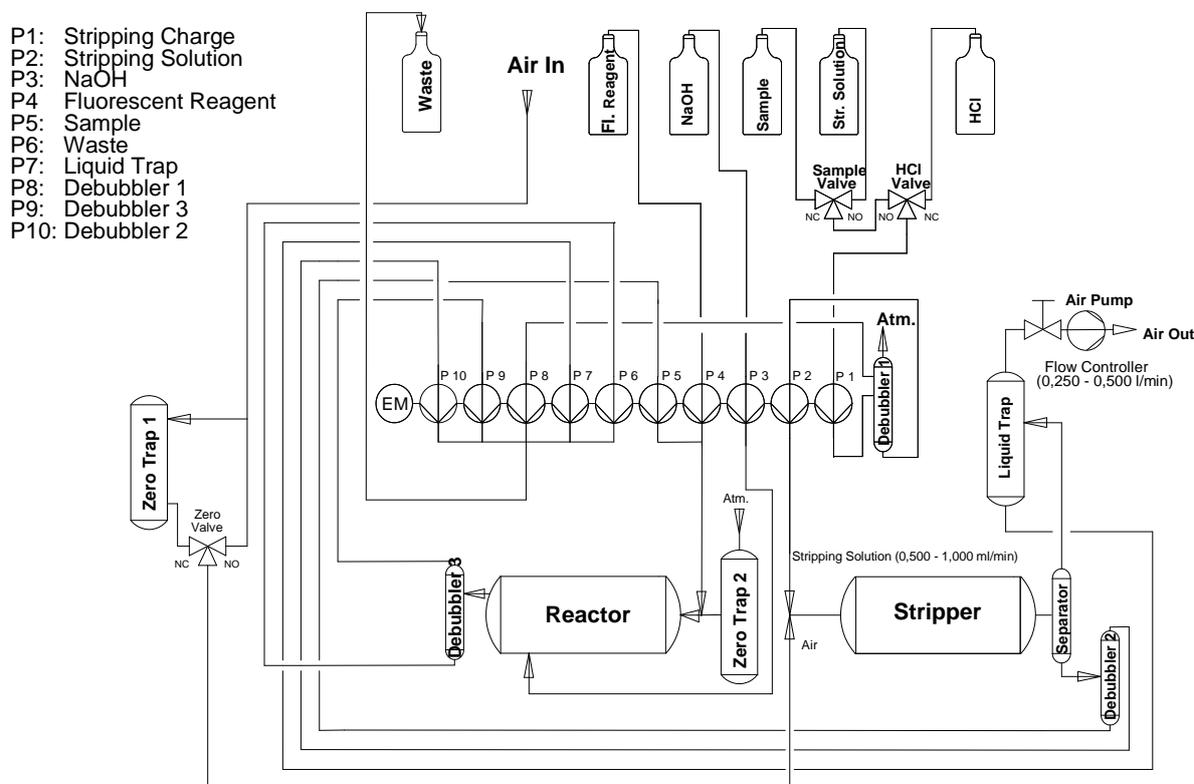


Figure 2-5 - Schéma de principe des flux d'air et de liquide de l'analyseur d'hydroperoxydes AL2021 (Aerolaser GmbH, communication personnelle)

- Principe analytique

Tout comme pour l'analyseur de formaldéhyde, les débits de liquides sont régulés par une pompe péristaltique. Le débit d'air est mesuré et régulé en continu par un régulateur de débit massique à $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. L'appareil contient également son propre standard interne gazeux, constitué par un flux d'air-zéro de $100 \text{ à } 150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ balayant en permanence un tube semi-perméable immergé dans une solution de H_2O_2 concentrée à 30%, à une température stabilisée à 25°C . L'air-zéro est créé par passage d'air ambiant sur un catalyseur spécifique au Palladium détruisant les peroxydes. Le signal zéro est mesuré après mélange d'air-zéro et de la solution de piégeage. Le réacteur n'est pas thermostaté car la réaction R 2-4 est complète à température ambiante.

Les hydroperoxydes sont piégés en phase aqueuse dans un tube à écoulement dont le principe a été décrit précédemment. Nous nous intéresserons au peroxyde d'hydrogène et au méthyl

hydroperoxyde. L'échangeur est dimensionné afin d'optimiser le piégeage de façon quantitative (Lazrus *et al.*, 1985, 1986; Sauer *et al.*, 2001). L'efficacité de piégeage théorique dépend de la constante de Henry, elle-même dépendante de la température. Les constantes de Henry ($\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) pour H_2O_2 et MHP sont données par :

$$K_{\text{H}_2\text{O}_2} = 9.7 \times 10^4 \cdot \exp\left(6600\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \quad \text{Chameides, 1984}$$

$$K_{\text{MHP}} = 310 \cdot \exp\left(5200\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \quad \text{O'Sullivan *et al.*, 1996}$$

Pour stabiliser le rendement de piégeage et le maximiser pour le MHP, l'un des deux appareils disponibles dispose d'un tube à écoulement en inox thermostaté à 4°C. En supposant l'équilibre de Henri atteint dans le tube à écoulement, l'efficacité de piégeage théorique peut être calculée à partir de l'équation A5 figurant dans l'annexe 2. Le Tableau 2-5 synthétise les valeurs d'efficacité de piégeage attendues pour trois températures typiques pour des utilisations en laboratoire et à DDU. Entre 5°C et 25°C le rendement de piégeage du MHP est fortement dépendant de la température, alors que celui d' H_2O_2 est constant.

Tableau 2-5 - efficacités de piégeage théoriques pour le peroxyde d'hydrogène et le méthyl hydroperoxyde en fonction de la température dans le tube à écoulement.

	K_H ($\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$)			efficacités de collection théoriques (%) pour un débit d'air de 2L/min		
	à 5°C	à 15°C	à 25°C	à 5°C	à 15°C	à 25°C
H_2O_2	4.8E+05	2.11E+05	9.77E+04	>99.9	>99.9	>99.9
MHP	1.09E+03	5.68E+02	3.10E+02	92	85	77

$R=0.0826 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $Q_{\text{liquide}}=0.0009\text{L/min}$; phase gazeuse échantillonnée à 20°C

- Calibration et fonctionnement en continu

Les calibrations liquide et gaz de l'appareil sont réalisées de manière similaire à celles de l'analyseur de formaldéhyde : une calibration liquide permettant de calibrer le standard interne gazeux, puis une calibration gaz permettant de déterminer la sensibilité vis-à-vis des hydroperoxydes en phase gaz. Le détail du signal brut sur chacune des voies de l'analyseur est présenté dans les Figure 2-6 et Figure 2-7.

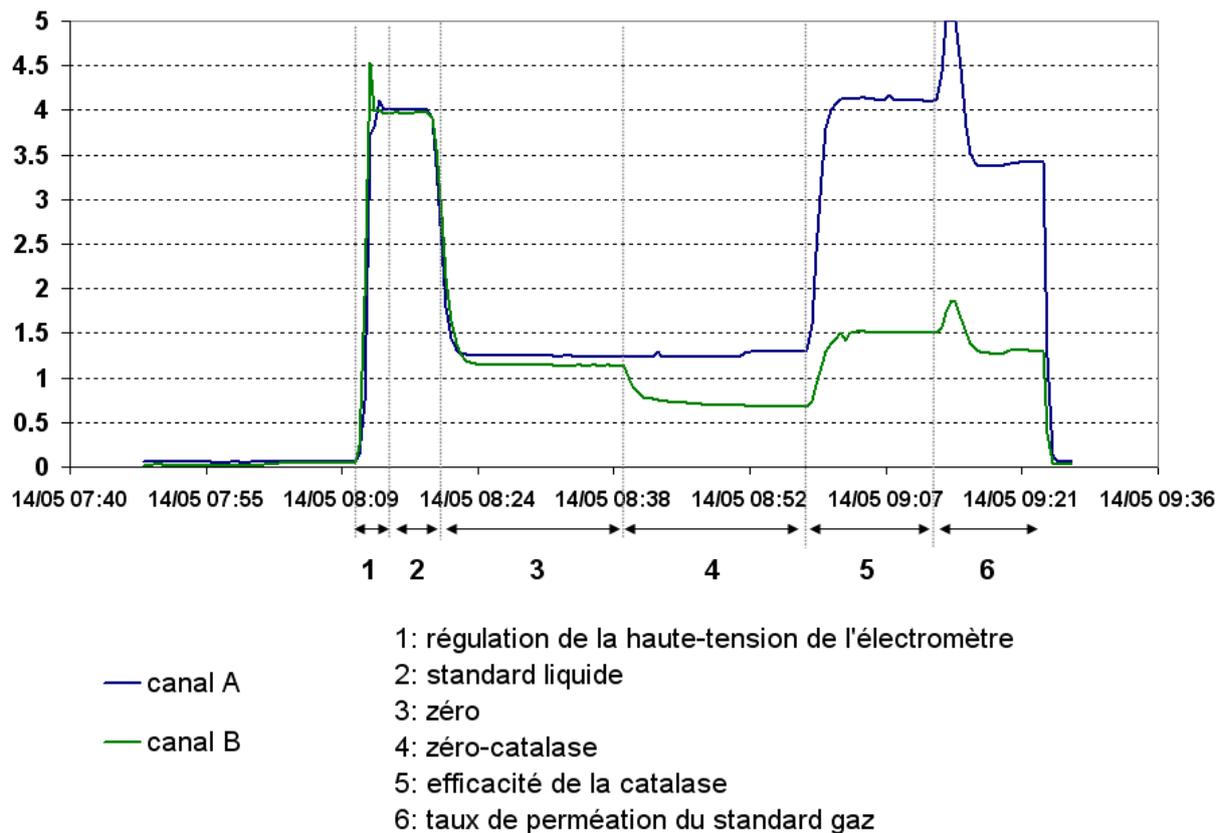


Figure 2-6 - signal des voies A et B (volts) de l'analyseur de H₂O₂ durant une calibration liquide. Les différentes étapes sont séparées par le trait gris.

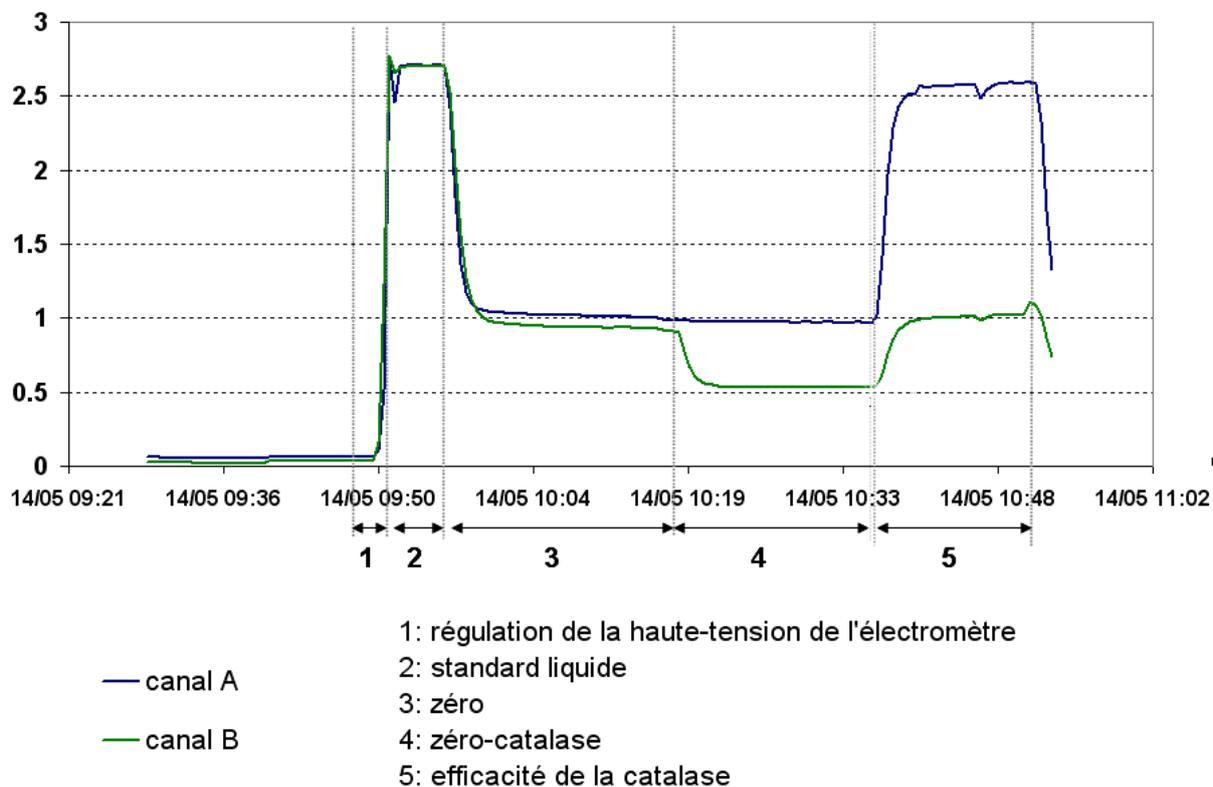


Figure 2-7 - signal des voies A et B (volts) durant une calibration gaz, pour l'analyseur de H₂O₂. Les différentes étapes sont séparées par le trait vertical.

Dans un premier temps (étapes 1 et 2 des Figure 2-6 et Figure 2-7), le signal du standard (liquide ou gazeux) est mesuré ; la catalase ne circule pas dans le canal B. Puis la haute-tension de l'électromètre est réglée de façon à ajuster ce signal à 4V (80% du signal maximum de sortie). Ensuite, les zéros des deux canaux sont mesurés : d'abord sans catalase puis avec catalase pour la voie B (étapes 3 et 4). L'efficacité de la catalase est ensuite déterminée par comparaison des signaux des deux voies, cette fois avec catalase pour le canal B, lors du second passage du standard (liquide ou gaz) (étape 5). Le taux de perméation est déterminé en fin de calibration liquide (étape 5), en comparant le signal du standard interne avec celui du standard liquide.

Pour notre application à des mesures de traces, la concentration du standard liquide est ajustée de façon à obtenir un signal maximal, mais inférieur à 5V, pour le standard gaz interne lors de la détermination du taux de perméation, ce qui assure une sensibilité maximale pour cette mesure. Les calibrations liquides réalisées pour ce travail ont été faites à partir de standards de $30 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Afin de réaliser des mesures atmosphériques en continu l'appareil dispose d'un mode automatique permettant d'incorporer des calibrations à intervalles de temps réguliers, pour tenir compte de la dérive de la sensibilité au cours du temps. Dans notre application, la régulation de la haute-tension n'a pas été activée pendant les calibrations en continu.

Le Tableau 2-6 présente les moyennes des sensibilités liquide et gaz maximales qui ont pu être obtenues avec les calibrations réalisées sur le terrain.

Tableau 2-6 - sensibilités liquide et gaz des analyseurs de peroxydes. N = nombre de calibrations. Standard liquide à $30 \mu\text{g.L}^{-1}$.

appareil	sensibilité liquide (V.ppbv^{-1})			sensibilité gaz (V.ppbv^{-1})		
	moyenne	écart-type	maximum	moyenne	écart-type	maximum
SN39 (N=31)	0.0882	0.0103	0.1172	0.1951	0.0310	0.2811
SN50(N=23)	0.0835	0.0102	0.0980	0.1481	0.0230	0.2065

3. Méthode d'analyse du formaldéhyde atmosphérique à l'état de traces à Dumont d'Urville

Pour mesurer en continu dans une gamme très proche de la limite de détection (50 pptv), il fallait adapter la méthode d'analyse, initialement développée pour des atmosphères continentales (concentrations de l'ordre du ppbv). En particulier, dans le cas des très faibles concentrations attendues au cours de l'hiver austral, la dispersion du signal liée à la limite de détection et le biais introduit par la dérive du zéro de l'appareil à l'échelle de quelques heures devient du même ordre de grandeur que les variations des teneurs atmosphériques (voir paragraphe 3.4). Pour neutraliser ces incertitudes sur la mesure et obtenir une précision maximale nous avons d'abord augmenté la fréquence des mesures de zéro et des calibrations gaz par rapport aux conditions proposées par le fournisseur. Puis nous avons installé une ligne d'échantillonnage appropriée aux conditions locales. D'autre part, la source interne a été calibrée de façon indépendante du standard liquide et du système de piégeage gaz. Enfin, nous avons étudié la dérive du zéro de l'appareil en détail pour caractériser son influence et comprendre son origine.

3.1. Optimisation du fonctionnement en continu

Comme nous venons de le voir au paragraphe 2, la sensibilité déterminée pendant les calibrations en phase gaz est susceptible d'évoluer au cours du temps. Pour notre application à des mesures de traces à Dumont d'Urville, l'intervalle de temps entre les calibrations a été diminué à 12 heures afin de suivre suffisamment régulièrement la sensibilité au cours d'une série de mesures durant plusieurs jours. La durée attribuée à une calibration a été ajustée à 50 minutes, en incluant le zéro (voir paragraphe 2). La durée nécessaire à une détermination du zéro reste relativement longue, de l'ordre de 20 à 30 minutes en tenant compte de la stabilisation nécessaire à sa mesure. Pour obtenir un compromis entre une durée de détermination du zéro correcte et un intervalle de mesures entre deux zéros suffisamment long, l'intervalle de temps entre deux mesures du zéro a été ajusté à 2 heures, et la durée allouée à la mesure du zéro a été fixée à 25 minutes.

La limite de détection atteinte avec ce mode de fonctionnement est présentée par le

Tableau 2-7 qui regroupe l'ensemble des campagnes de mesures pour chacun des deux analyseurs. Nous atteignons une limite de détection de 50 pptv et une reproductibilité de 20%, avec une précision de 15% déterminée par la calibration gaz de l'appareil. La limite de détection (LD, définie comme 2 fois l'erreur standard) et le coefficient de variation (CV, défini comme le rapport de l'erreur standard sur la moyenne) ont été calculés sur les plages de zéros issues des données brutes. On retrouve ainsi des valeurs quasi-identiques à celles annoncées par le constructeur. Soulignons que d'autres études annoncent des limites de détections plus faibles avec le même instrument (Salmon *et al.*, 2008), mais ceci n'est dû qu'au calcul basé sur des moyennes à 10 minutes entraînant une réduction préalable du bruit.

Tableau 2-7 - performances analytiques atteintes avec les analyseurs de formaldéhyde. Limite de détection (LD) et coefficient de variation (CV) définis dans le texte (sur N séries de mesures).

	analyseur SN 39 (N=21)		analyseur SN50 (N=20)	
	LD (2 σ , pptv)	CV (%)	LD (2 σ , pptv)	CV (%)
2008-2010	48	11.2	27.2	19.3

3.2.Ligne d'échantillonnage

Les analyseurs AeroLaser sont conçus pour des échantillonnages en atmosphère propre, i.e. sans poussières. Pour des mesures en atmosphère contenant des poussières, il est recommandé d'utiliser un filtre à l'entrée de la ligne d'échantillonnage pour protéger l'appareil. A Dumont d'Urville, plusieurs phénomènes peuvent poser problème : les tempêtes occasionnant un fort transport de neige soufflée, la mue des manchots Adélie susceptible de mettre en suspension un certain nombre de poussières aviaires en fin d'été (plumes, duvet), et le sel de mer lié à la proximité de l'Océan. Pour protéger les analyseurs tout en évitant l'usage d'un filtre susceptible d'introduire une perte des espèces gazeuses mesurées, l'entrée extérieure des lignes d'échantillonnage est connectée à un tube venturi en verre conçu pour éliminer les plus grosses particules, en particulier le sel de mer. Néanmoins lors de certains épisodes de blizzard particulièrement intense (en particulier l'hiver), la quantité de neige soufflée est telle que le tube Venturi se remplit de neige, ce qui est susceptible de biaiser les mesures. La ligne de pompage a donc été particulièrement surveillée lors de ces événements : la plupart du temps un nettoyage périodique a suffi pour maintenir le tube Venturi propre, mais lors des épisodes les plus forts le prélèvement a été arrêté. Les lignes d'échantillonnages utilisés pour les analyseurs AeroLaser sont constituées de tubes Téflon PFA 1/4" de longueur inférieure à 2

mètres. Les pertes dans les lignes ont été évaluées à moins de 5 %. Les hauteurs de pompes sur les différents sites de mesures (voir chapitre 3) ont été respectivement de 1.5 m, 2 m et 1 m pour le labo3, shelter iono et container du Lion.

3.3. Calibrations externes de la source de perméation

Au cours de mesures en continu la sensibilité de l'appareil est déterminée à l'aide de sa source interne, dont il est essentiel de connaître précisément le taux de perméation. Tout au long des campagnes de mesure la source a été calibrée par des standards liquides, selon la méthode décrite dans le paragraphe 2.1.2, et notée « calibration terrain » par la suite. Les standards utilisés pour cette méthode ont été préparés par dilution d'un standard liquide à 0.3 g.L^{-1} préparé en 2004 par l'Université de Wuppertal. Au retour de campagne, nous avons déployé deux méthodes pour calibrer de façon externe les sources internes des deux appareils :

- une méthode de calibration indépendante du standard liquide utilisé sur le terrain, à l'aide d'un calibrateur gaz, et notée « calibration gaz »
- une méthode de calibration à partir de standards liquides mais n'utilisant pas le tube à écoulement pour le piégeage du standard interne, notée « calibration liquide ».

Pour la méthode en phase gaz, la source de perméation a été calibrée à l'aide d'un calibrateur gaz (Kintek, Modèle 491M) permettant d'injecter différentes concentrations connues de formaldéhyde gazeux dans l'analyseur, au travers de la même ligne d'échantillonnage gaz que celle utilisée sur le terrain. Cette mesure inclut donc à la fois les pertes en phase gaz susceptibles de se produire sur la ligne d'aspiration (estimées à moins de 5%), et les pertes lors du piégeage dans le tube à écoulement. La droite de calibration présentée sur la Figure 2-8 permet de déterminer un taux de perméation de $9.9 \text{ ng.min}^{-1} \pm 15\%$ pour l'analyseur SN39, et $9.3 \text{ ng.min}^{-1} \pm 15\%$ pour l'analyseur SN50. L'erreur correspond à l'erreur systématique induite par le calibrateur gaz et donnée par le constructeur.

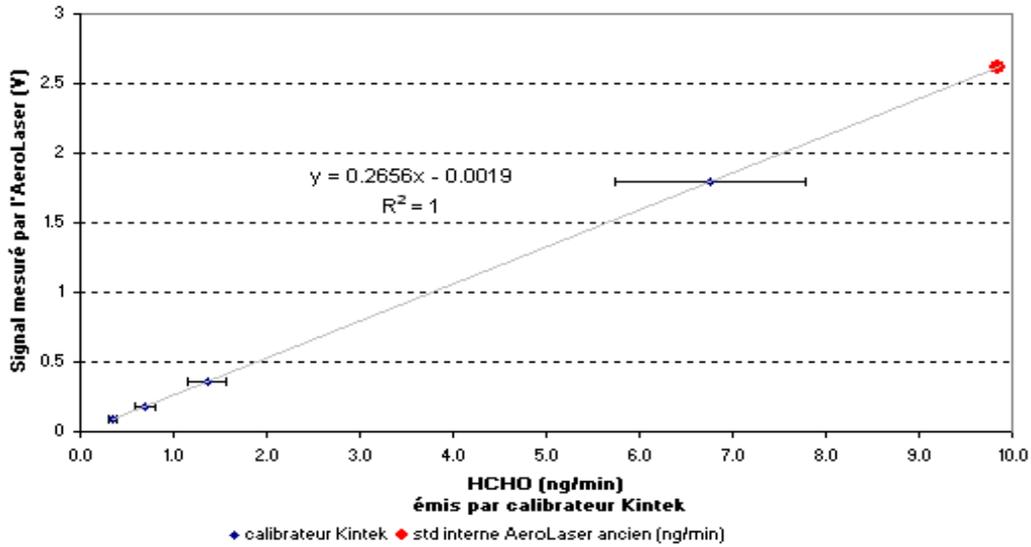


Figure 2-8 - calibration externe en phase gaz de l'analyseur AL4021 (appareil SN39)

Pour la calibration liquide, le standard gazeux est piégé en solution puis mesuré directement sur l'analyseur en mode liquide. Cette méthode n'est donc pas sous l'influence des pertes par la ligne d'aspiration ni de celles liées à l'efficacité de piégeage dans le tube à écoulement (supérieure à 99%, voir paragraphe 2.1.1), mais elle inclut l'erreur sur le standard liquide. Le gaz de calibration provenant de la source interne de l'analyseur est envoyé dans deux bulleurs connectés en série et remplis par du stripper. Les échantillons liquides de chacun des deux bulleurs sont ensuite mesurés directement par l'analyseur calibré en mode liquide. Le rendement de piégeage atteint est de 92.3%. Avec un blanc de stripper correspondant à 0.08 $\text{ng}\cdot\text{min}^{-1}$, le taux de perméation déterminé par cette méthode est de 10.52 $\text{ng}\cdot\text{min}^{-1}$ pour l'analyseur SN39.

Le Tableau 2-8 donne l'ensemble des résultats obtenus pour les flux des sources de perméation des deux analyseurs, pour les trois méthodes de calibration appliquées.

Tableau 2-8 - résultats des calibrations des sources de perméation des analyseurs de formaldéhyde

	taux de perméation, $\text{ng}\cdot\text{min}^{-1}$	
	AL4021 - SN39	AL4021 - SN50
moyennes $\pm \sigma$ des calibrations terrains (sur N calibrations)	11.3 \pm 1.2 (N=57)	8.9 \pm 1.1 (N=58)
Calibration liquide	10.5 \pm 1.1	-
Calibration gaz	9.9 \pm 1.5	9.3 \pm 1.4

Pour les calibrations terrains, l'erreur standard observée de 10% peut être attribuée à la variabilité de la préparation des standards liquides et à l'erreur liée à la mesure du débit de liquide dans le système. En effet la mesure du débit de liquide de piégeage est réalisée à l'aide d'un capillaire jaugé qui remplit le rôle d'un débitmètre à bulle, dont l'erreur a été estimée à 9%. Cette erreur standard observée a donc été aussi appliquée à la calibration liquide réalisée après la campagne de terrain. L'erreur sur la calibration gaz résulte de l'incertitude de 15% sur le flux massique de la source de perméation de HCHO utilisée (donnée Kintek). En ce qui concerne les erreurs de calibration, nous obtenons donc des valeurs identiques par les trois méthodes appliquées. La bonne cohérence entre les deux méthodes qui sont liées au standard liquide confirme que les pertes lors du piégeage sont négligeables (estimées à 2%, voir paragraphe 2.1.2). La cohérence entre ces deux méthodes et la calibration gaz démontre que les pertes totales dans la ligne d'aspiration sont faibles (évaluées à 5% dans le paragraphe 3.2) et que la concentration du standard liquide est correcte. Celui-ci ne se dégrade donc pas au cours du temps (ceci a été par ailleurs confirmé par des dosages montrant 1% d'écart entre le standard liquide de HCHO à 0.3 g.L^{-1} utilisé sur le terrain et celui de référence stocké au LGGE).

L'ensemble du jeu de données a donc été traité en appliquant les valeurs déterminées à l'aide du calibrateur gaz, avec l'hypothèse que le flux de la source de perméation est resté constant tout au long des séries de mesures (la source étant certifiée pour au minimum 5 ans par Kintek), comme cela a par ailleurs été fait par Salmon *et al.* (2008) pour une étude à longue durée.

3.4. Evaluation des biais potentiels du signal

3.4.1. Artéfact induit par les variations de température ambiante et observé sur le terrain

Les premières campagnes de mesures effectuées par le LGGE avec les analyseurs AeroLaser à Dumont d'Urville en été avaient montré la dérive importante du zéro au cours du temps, alors attribuée en partie à un effet de température. Cependant, une corrélation claire entre la température et le zéro n'avait pas été démontrée ; la dérive du zéro avait été corrigée en réduisant l'intervalle de temps entre deux zéros à 2 heures. Lors de la longue campagne de

mesures présentée dans ce travail, nous avons pu démontrer que les variations lentes de température ambiante (de l'ordre de grandeur d'une journée) entraînent systématiquement une dérive anti-corrélée du zéro de l'analyseur.

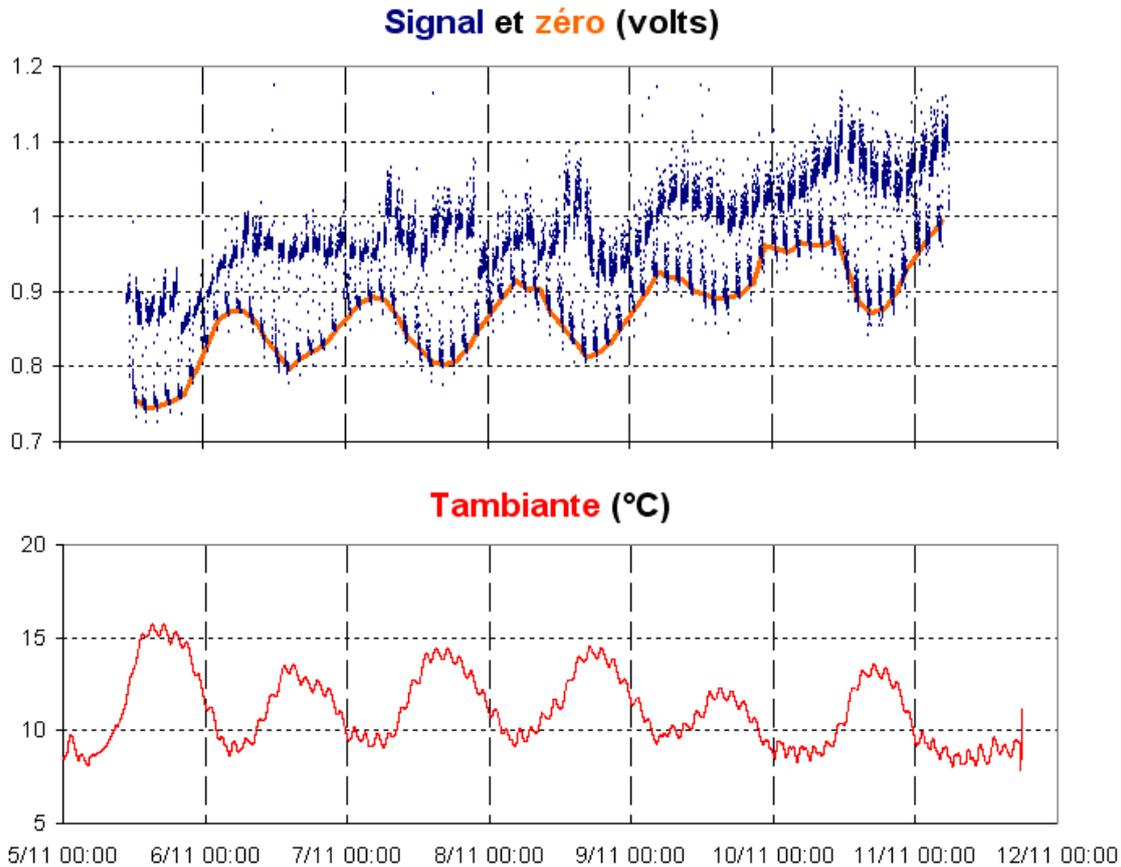


Figure 2-9 - corrélation entre température ambiante (en bas), signal et zéro de l'AL4021 (en haut) pour une série de mesures sur plusieurs jours en novembre 2009 à DDU.

La Figure 2-9 présente un exemple de l'évolution du signal et du zéro de l'appareil en mesure continue sur plusieurs jours, ainsi que celle de la température ambiante d'un local de mesure non climatisé utilisé à Dumont d'Urville (voir chapitre 3). La variation journalière de température présentée pour ce local est typique de journées estivales à fort ensoleillement (amplitude d'environ 5°C, gradient max 0.7°C.h⁻¹).

On constate que le signal suit une dérive lente de l'ordre de +200 mV en 6 jours, à laquelle se surimpose une dérive anti-corrélée avec les variations de température ambiante. La dérive lente est susceptible d'induire un biais de plus de 450 pptv pour une sensibilité de 0.42V/ppbv, qui est une sensibilité classique pour nos mesures. Elle impose donc un suivi régulier du zéro au cours de la série de mesures. Cette dérive est en grande partie attribuée à la

dégradation des réactifs ou au piégeage de formaldéhyde résiduel dans la couche d'air située au dessus du liquide de piégeage dans le flacon de stockage. Notons que dans le cas présenté dans la Figure 2-9, cet effet peut s'additionner à un éventuel effet de la température sur l'ensemble de la période de mesures. A l'échelle journalière, on observe bien que l'évolution du zéro de l'analyseur de formaldéhyde (enregistré toutes les deux heures) suit exactement l'inverse de celle de la température ambiante, avec typiquement une amplitude de l'ordre de 90mV, équivalent à 215 pptv pour une amplitude de température de 5°C. Ces variations sont donc du même ordre de grandeur que celles de la concentration atmosphérique du formaldéhyde, ce qui confirme la nécessité d'un suivi régulier du zéro de l'analyseur dans ce cas de mesures atmosphériques à très bas niveaux. En effet, elles peuvent représenter jusqu'à 4 fois la valeur atmosphérique attendue pendant l'hiver austral.

Cependant, si pour certains lieux de mesure une anti-corrélation évidente entre les variations de température ambiante et les variations du zéro était observée de façon systématique, d'autres cas étaient beaucoup plus compliqués selon le lieu de mesure, et en particulier selon sa stabilité en température (climatisation, chauffage, ...). L'idée était donc de tester l'existence de plusieurs effets de température, et de vérifier leur impact sur la mesure.

3.4.2. Tests post-hivernage sur la sensibilité de l'appareil aux variations de température

Afin de caractériser la réponse d'un AeroLaser aux variations de température ambiante, une étude approfondie a été menée au laboratoire au retour de campagne. L'étude présentée ici a été menée uniquement sur les analyseurs de formaldéhyde, car les analyseurs de peroxydes n'ont pas montré de dépendance en température : seul le piégeage gaz du MHP est dépendant de la température entre 10°C et 30°C. Dans un premier temps nous avons donc étudié en détail la réponse de l'appareil (AL4021) aux variations lentes de température ambiante, afin de reproduire les conditions dans lesquelles la dépendance systématique avait été observée sur le terrain. Ensuite, nous nous sommes également intéressés à la réponse de l'appareil à des variations très rapides et à fort gradient de température, en particulier pour mieux comprendre certains artéfacts observés sur le terrain lors de perturbations brusques de la température ambiante. Il s'agissait en particulier de vérifier si l'effet induit sur le signal était multiplicatif avec la concentration de HCHO ou présentait simplement un offset. Cette étude a été réalisée

en partie grâce à la chambre climatique SECASI disponible au LGGE, offrant la possibilité de réguler la température dans son enceinte et d'imposer différents gradients choisis.

Par la suite, pour caractériser les variations de température subies par l'appareil il sera fait référence à la température ambiante. En effet nous avons constaté que les températures mesurées dans les éléments thermostatés des appareils n'étaient pas représentatives car dépendantes du placement des sondes de températures à l'intérieur des éléments de l'appareil, différent d'un analyseur à l'autre.

Pour caractériser l'impact de variations lentes (sur une échelle de quelques heures) de température ambiante sur la réponse de l'AL4021, l'un des deux appareils disponibles a été placé à l'intérieur de l'enceinte à laquelle était imposé un cycle journalier de température, tandis que le second analyseur était placé à l'extérieur de la chambre et restait à une température relativement stable (la température ambiante de l'atelier du LGGE). Le cycle journalier imposé reproduit les variations diurnes maximales observées pendant la campagne sur le terrain, avec une amplitude de 20°C et des gradients de 1 à 2°C.h⁻¹. On se place ainsi volontairement aux extrêmes des conditions rencontrées sur le terrain. Afin de pouvoir comparer l'évolution du signal entre les deux analyseurs, leurs entrées d'air échantillonné ont été reliées à une même source (piège zéro à l'aspiration de l'air ambiant) et équipées d'un piège à humidité. Les concentrations mesurées par chaque appareil sont présentées dans la Figure 2-10a, et les données brutes du signal et du zéro par la Figure 2-10c. La Figure 2-10b présente l'évolution de la température ambiante pour chaque analyseur. L'air échantillonné induisant la même réponse pour les deux analyseurs (Figure 2-10a), celui placé dans l'enceinte climatique montre ainsi la variation artificielle du signal et du zéro sous contrainte d'un cycle de température (SN50).

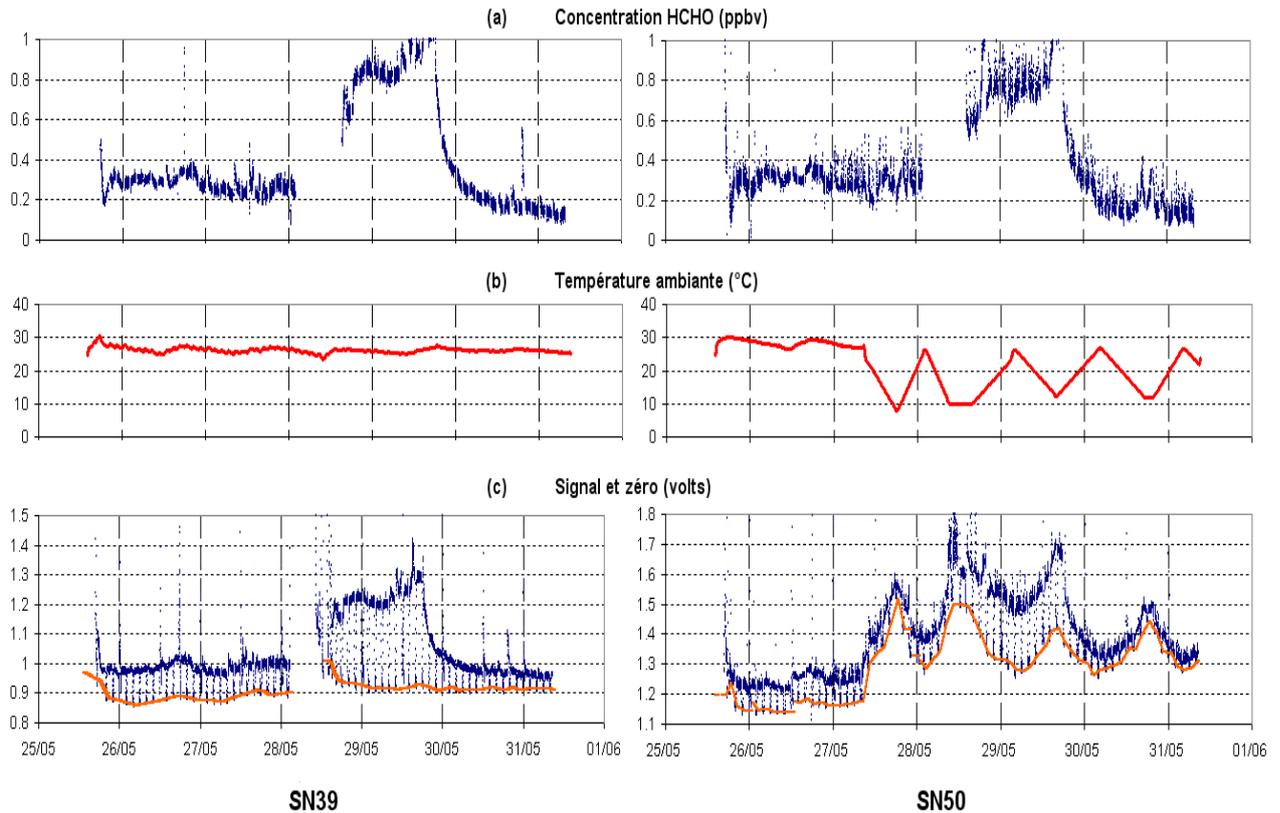


Figure 2-10 - comparaison des deux analyseurs AL4021 (SN39 et SN50) soumis à des températures ambiantes différentes : SN39 (à gauche) à température ambiante constante, SN50 (à droite) soumis à une modulation de température ambiante de 20°C d'amplitude et des gradients de 1 à 2°C.h⁻¹. Au cours du test la concentration en entrée (a) est modulée entre 0.1 et 1 ppbv. L'enregistrement des températures est présenté dans la partie (b). Le signal brut et le zéro des analyseurs (en volts) sont présentés dans les graphes (c).

Le signal et le zéro de l'analyseur SN50 soumis à un forçage de température suivent une évolution inverse à celle de la température, ce que confirme la corrélation entre les moyennes à 15 minutes du zéro et de l'inverse de la température, avec un coefficient de régression $R^2 > 0.9$. La réponse du zéro aux variations de température est de l'ordre de $-14 \text{ mV} \cdot \text{°C}^{-1}$, ce qui équivaut à environ $-50 \text{ pptv} \cdot \text{°C}^{-1}$. Afin de vérifier que les variations de signal induites par les changements de température sont indépendantes de la concentration, celle-ci a été modulée entre 0.1 et 1 ppbv (voir Figure 2-10a). La Figure 2-11 présente la régression linéaire entre les concentrations des deux appareils, réalisée à partir de moyennes sur 15 minutes. Avec une pente de 0.965 on constate que la différence entre les concentrations mesurées par les deux appareils n'est pas significative. Pour vérifier que l'écart entre les concentrations données par chaque analyseur n'était pas significatif, nous avons également effectué un test statistique de Fisher sur les 395 points de mesure à haute résolution. Pour une probabilité de 0.05, nous avons donc calculé $F_{\text{observé}}=1.19$, ce qui est inférieur au $F_{\text{théorique}}=1.21$. Les deux variances des concentrations données par les deux appareils peuvent donc être considérées comme égales

avec 5% d'erreur. La pente de 0.965 entre les deux concentrations mesurées par les analyseurs démontre que si la réponse de l'appareil à une variation lente de température ambiante montre un effet multiplicatif entre signal et zéro limité, celui-ci est limité à moins de 3.5 % sur la gamme de concentration qui nous intéresse.

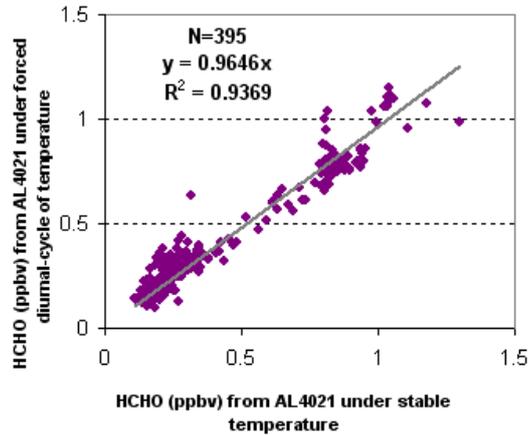


Figure 2-11 - régression linéaire entre la concentration en HCHO (ppbv) mesurée par un analyseur soumis à un cycle diurne de température, et celle mesurée par un appareil soumis à une température stable

Pour étudier l'effet observé pour des changements brusques de température sur le signal, l'appareil a été soumis à des variations de température à fort-gradient (supérieurs à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$), l'air échantillonné étant aspiré au travers d'un piège zéro supprimant les modulations atmosphériques. La Figure 2-12 présente les variations de signal lors d'applications de perturbations rapides de la température, pour une période de l'ordre de quelques dizaines de minutes. La réponse de l'appareil aux forts gradients de température est corrélée avec les variations de température, ce qui est donc l'inverse de l'effet observé pour les gradients faibles. Des gradients de température de $6^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ entraînent une augmentation du signal de $209\text{mV}\cdot\text{h}^{-1}$, équivalent à $107\text{pptv}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$.

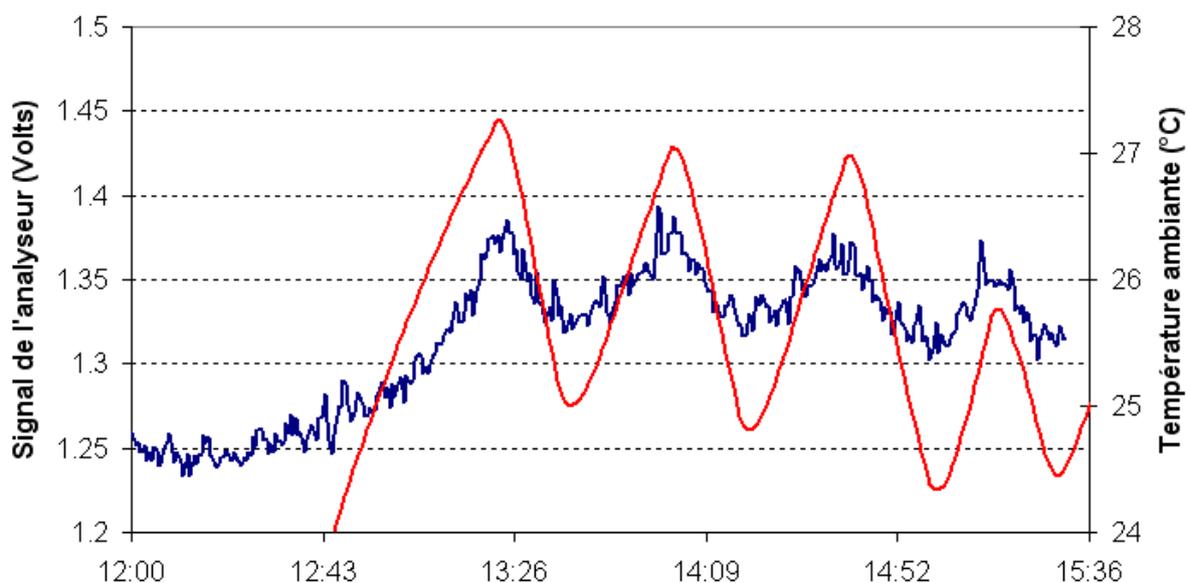


Figure 2-12 - réponse du signal de l'AL4021 (en bleu) à de forts gradients de température (en rouge).

D'autre part, comme cette corrélation pour les variations de température rapides est susceptible de se produire entre deux mesures de zéro, nous avons cherché à vérifier de la même manière que pour les faibles gradients, qu'elle n'induit qu'un offset du signal et non pas un artéfact corrélé avec la concentration en HCHO. La réponse à fort gradient a donc été quantifiée pour différents niveaux stables de concentration de formaldéhyde gazeux, produits avec le calibrateur gaz utilisant une source de perméation certifiée. L'appareil (SN39) a été soumis à des variations périodiques de température à une seule fréquence (40 min de période et 2.5°C d'amplitude, soit un gradient de 3.75°C.h⁻¹). Pour les trois niveaux de formaldéhyde gazeux mesurés, la réponse du signal aux variations de température est quantitativement la même (voir Figure 2-13), avec une variation d'amplitude de 20.2 mV correspondant à 36 pptv.°C⁻¹. La suppression des variations de température annule également la modulation du signal. Ce test nous a donc permis de confirmer que l'effet des forts gradients de température n'induit qu'un offset et n'est pas corrélé avec la concentration en HCHO.

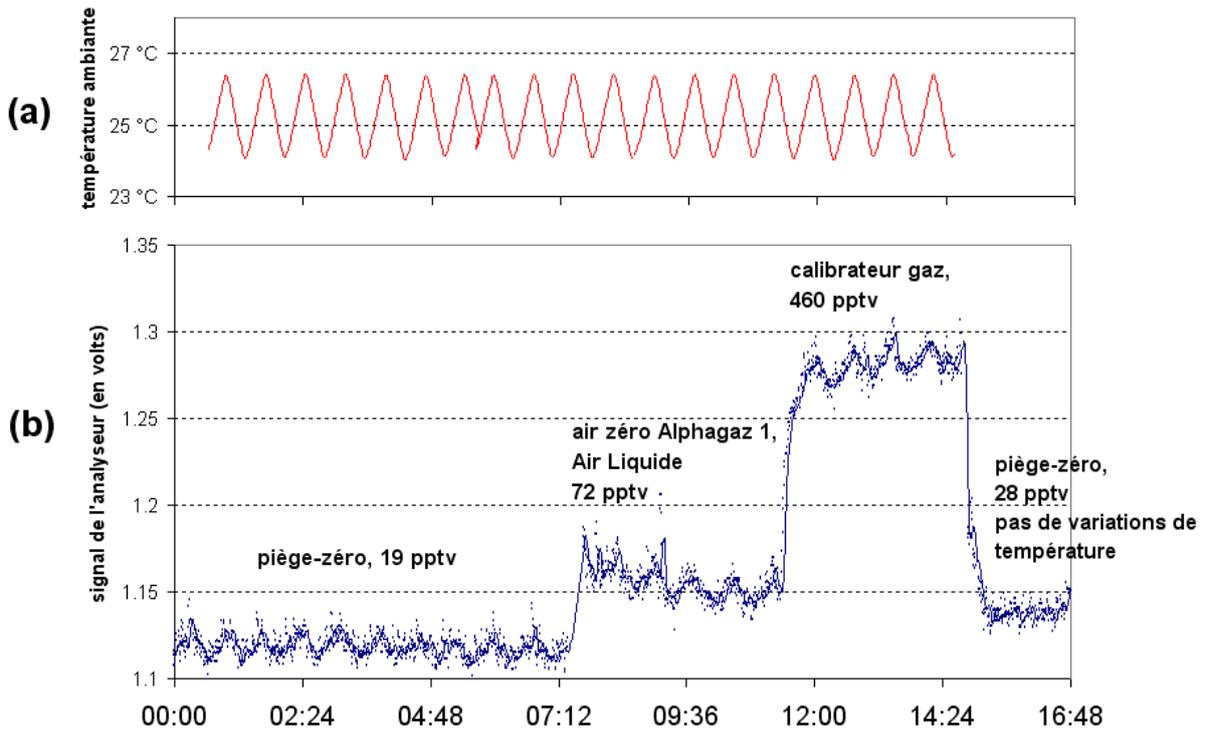


Figure 2-13 - réponse du signal de l'AL4021 à des variations de température haute-fréquence pour différentes concentrations de HCHO. (a) : enregistrement de température ; (b) : signal (en volts) de l'analyseur pour différentes concentrations de HCHO en entrée.

Pour mieux comprendre ces deux différentes dépendances à la rapidité du changement de température, chaque organe interne de l'appareil susceptible d'y être sensible a été testé de façon indépendante vis-à-vis d'un changement de température. Nous pouvons conclure que le tube à écoulement (stripper) n'est pas impacté par des variations de température dans la gamme de variations étudiée, ce qui est en accord avec le faible gain de rendement théorique attendu (1%) pour une diminution de température de 10 à 4°C. Par contre, l'effet anti-corrélé pour les faibles gradients (estimé précédemment à $-50\text{pptv}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$) a été attribué à la réponse du fluorimètre, avec un temps de réponse plutôt long probablement en rapport avec une forte inertie thermique. Par ailleurs, les modèles récents d'AL4021 sont équipés d'un fluorimètre thermostaté. En ce qui concerne les effets corrélés pour les gradients élevés, que nous venons d'estimer entre $36\text{pptv}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ et $100\text{pptv}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ pour des gradients entre $3.75\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ et $6^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, nous avons pu constater qu'ils sont gouvernés par le réacteur thermostaté, avec un temps de réponse court correspondant au temps de passage entre le réacteur et la cellule de détection (moins d'une minute).

A partir de ces résultats nous pouvons alors revenir sur la différence de réponse selon la valeur du gradient de température et y donner une explication qualitative :

- pour des variations lentes de température (gradients de 1 à 2°C.h⁻¹), seul le fluorimètre, qui n'est pas thermostaté, réagit aux variations de température. L'enceinte thermostatée du réacteur permet d'annuler ces changements de température. L'effet total est donc induit uniquement par le fluorimètre, soit -50pptv.°C⁻¹.

- pour des changements rapides de température, c'est le réacteur qui gouverne la réponse du signal. Cet élément est thermostaté pour un fonctionnement à haute température (~70°C) et comprend donc un circuit de chauffage de l'enceinte du réacteur mais pas de refroidissement. L'effet observé (entre 36 pptv.°C⁻¹ et 100 pptv.°C⁻¹) n'est cependant pas exclusivement lié au réacteur, mais résulte probablement de l'addition des effets du réacteur et du fluorimètre. La quantification détaillée des apports relatifs de ces deux sources reste cependant en dehors du cadre de notre étude.

3.4.3. Autres sources d'erreur

La quantité de formaldéhyde atmosphérique piégée dans le liquide du tube à écoulement dépend du débit d'air échantillonné. Le contrôle du flux d'air échantillonné est assuré par un débit-mètre massique régulateur dont le signal est enregistré en continu par le logiciel d'acquisition, ce qui permet d'établir une correction.

Les réactifs utilisés pour le fonctionnement des analyseurs sont stockés à la température de +4°C (pour éviter la dégradation du réactif de Hantzsch), et sont acheminés jusqu'à l'appareil par des tuyaux de diamètre interne 0.8mm. Il faut noter que ces tuyaux ne sont pas isolés, ni en amont, ni à l'intérieur de l'appareil qui comporte de grandes longueurs internes. Les débits de liquide sont très faibles (de l'ordre du mL.min⁻¹), ce qui donne un temps de réponse de plusieurs minutes entre la sortie du stockage froid et l'arrivée à l'entrée du réacteur et du stripper. Les liquides arrivent donc en entrée du tube à écoulement à température ambiante, et n'ajoutent donc pas d'effet additionnel de température. D'autre part, les liquides sont dégazés avant utilisation afin de prévenir la formation de bulles pouvant perturber le signal.

Nous avons constaté au cours de l'utilisation de l'appareil l'existence d'une instabilité aléatoire lors de déterminations du zéro enregistré par l'appareil. La dispersion du signal lors de la détermination du zéro par l'appareil peut devenir importante par rapport aux concentrations qui sont mesurées. Or, le logiciel interne de l'analyseur enregistre une seule

valeur pour le zéro (la dernière valeur du signal obtenue pendant la durée allouée à sa mesure), et non pas une valeur moyenne. En conséquence, le zéro déterminé par l'analyseur peut être parfois biaisé de l'ordre de 50 à 100 pptv, ce qui rend nécessaire de choisir précisément la plage de signal correspondant à un zéro stable lors d'un traitement ultérieur du signal brut.

Nous avons également remarqué un problème d'effet « mémoire » provoqué par le tube à écoulement des analyseurs de formaldéhyde. Le nettoyage du tube à écoulement n'a pas pu résoudre le problème ; le dispositif de piégeage a donc été remplacé par un neuf pour revenir à un temps de réponse normal. Ce phénomène occasionne un temps de réponse très long, en particulier après passage d'une forte concentration de HCHO. La Figure 2-13 présente le signal de l'analyseur SN39 lors de phases de calibration gaz (passage du standard interne : zone bleue, mesure du zéro lors de la calibration gaz : zone orangée), mesure, et mesure du zéro (zone verte). Du fait du temps de réponse très long et de la forte concentration de la source interne, la durée de mesure du zéro suivant les calibrations gaz est trop courte pour atteindre une valeur stable. Le fournisseur annonce un temps de réponse de 0 à 90 % en 2 minutes ; cet effet allonge cette durée d'un facteur 10. La solution adoptée a été de ne pas prendre en compte le zéro suivant immédiatement des calibrations gaz et de réaliser une extrapolation linéaire entre les zéros précédent et suivant la calibration. Ainsi le jeu de données a été traité de façon adéquate, les plages suspectes (après une forte contamination par exemple) étant retirées du jeu de données. Une explication possible à cet effet pourrait être une possible corrosion de la surface interne du tube, en relation avec l'atmosphère marine de la zone d'étude.

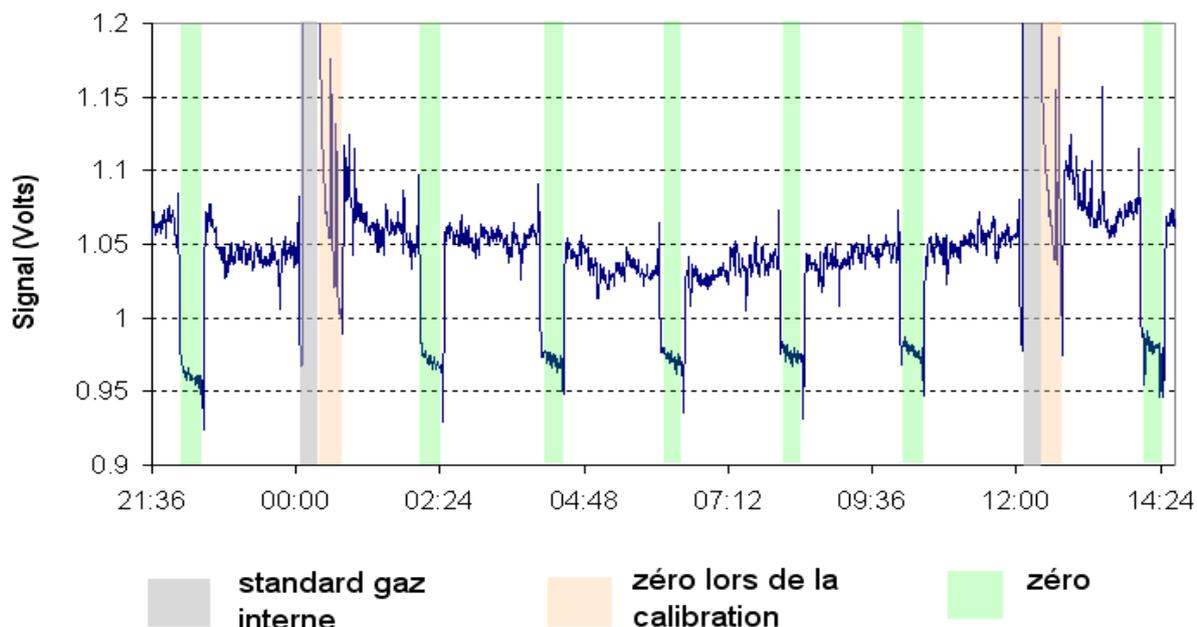


Figure 2-14 - effet « mémoire » sur le zéro déterminé lors de calibration gaz. Les phases correspondant au passage du standard gaz interne et aux mesures du zéro (après calibration et lors de la mesure) apparaissent respectivement en bleu, orange et vert.

4. Optimisation de la méthode d'analyse des hydroperoxydes atmosphériques à l'état de traces (MHP et H₂O₂)

La méthode de mesure des hydroperoxydes atmosphériques a également nécessité une adaptation pour fonctionner à très bas niveaux (concentrations attendues pendant l'hiver austral de l'ordre de 0.1 ppbv). Certaines sources d'erreur de nature électronique sont apparues lors des mesures et seront présentées ici. Nous détaillerons enfin la possibilité d'estimer directement la teneur atmosphérique du MHP à Dumont d'Urville avec l'analyseur AeroLaser AL2021.

4.1. Sensibilité du système

Tout comme pour l'analyseur de formaldéhyde, la sensibilité de l'appareil évolue au cours d'une série de mesures sur plusieurs jours et doit donc être enregistrée régulièrement. Les intervalles de temps inter-zéro et inter-calibration de la méthode initiale ont été diminués pour

minimiser les erreurs correspondantes. Le Tableau 2-9 résume les paramètres utilisés lors des mesures présentées pour ce travail.

Tableau 2-9 - ajustements réalisés pour les fréquences et durées des zéros et calibrations gaz des analyseurs d'hydroperoxydes

	Méthode de mesure initiale, en atmosphère continentale		Méthode bas-niveaux pour mesures à DDU	
	zéro	calibration gaz	zéro	calibration gaz
fréquence	12 h	24 h	8 h	8 h
durée	15 min	30 min	20 min	70 min

La méthode utilisée a permis d'atteindre une limite de détection de 90 pptv pour H₂O₂ et 60 pptv pour MHP, et une reproductibilité comprise entre 3 et 20 % (variabilité du bruit électronique). La limite de détection (2σ) a été calculée sur les plages de zéros issues des données brutes à haute résolution (30s). Les performances analytiques sont présentées par le Tableau 2-10 pour l'ensemble des campagnes de mesures.

Tableau 2-10 - performances analytiques atteintes pour H₂O₂ (sur N séries de mesures).

	analyseur SN 30 (N=14)		analyseur SN50 (N=3)	
	DL (2σ, pptv)	CV (%)	DL (2σ, pptv)	CV (%)
	2008-2010	96	11	66

Le standard gaz interne des appareils a été calibré par des standards liquides en début de chaque série de mesure. La source de perméation utilisée s'est montrée très stable au cours du temps ; d'autre part le peroxyde d'hydrogène 30% utilisé dans la source a été renouvelé régulièrement (tous les six mois). Le taux de perméation moyen mesuré est de 20.6 ± 2.1 ng.min⁻¹ pour le SN30, et de 11.1 ± 2.0 ng.min⁻¹ pour le SN50.

4.2. Artéfacts potentiels

Le signal correspondant à H₂O₂ donné par les deux analyseurs d'hydroperoxydes AL2021 utilisés (SN30 et SN50) est très stable vis-à-vis des changements de température : comme déjà précisé la réaction R 2-4 n'étant pas sensible à la température, le réacteur n'est donc pas

thermostaté. Le fluorimètre travaille à une longueur d'onde différente de celui de l'AL40211 et ne semble pas montrer de sensibilité particulière à la température.

L'appareil étant basé sur le même principe que l'AL4021, l'incertitude sur la mesure du débit de liquide de piégeage induit une erreur de 2.5 % sur la détermination du taux de perméation. Nous avons également pu observer une très faible variabilité (<2%) de la température de la source de perméation, corrélée avec les variations de température ambiante. Les appareils n'ayant pas été utilisés en dehors de la salle blanche du labo3 dont la température est régulée, ces variations seront négligées par la suite.

Lors de la campagne 2008-2010, un problème de nature électronique est apparu sur le circuit de la lampe des analyseurs d'hydroperoxydes, entraînant une forte diminution de la durée de vie de la lampe mais aussi des sauts de tension, initialement attribués à un mauvais réglage de la lampe. Ces sauts de tension de la lampe ont été observés de façon totalement aléatoire, et ont impacté directement le signal des deux canaux de l'analyseur, introduisant une erreur aléatoire qui n'a pu être maîtrisée que par un traitement détaillé du signal brut. La Figure 2-15 présente la décroissance régulière et les sauts aléatoires de la tension de la lampe lors d'une série de mesures. Une surveillance constante de la tension de la lampe a donc été nécessaire afin d'isoler ces artefacts liés aux sauts de tension.

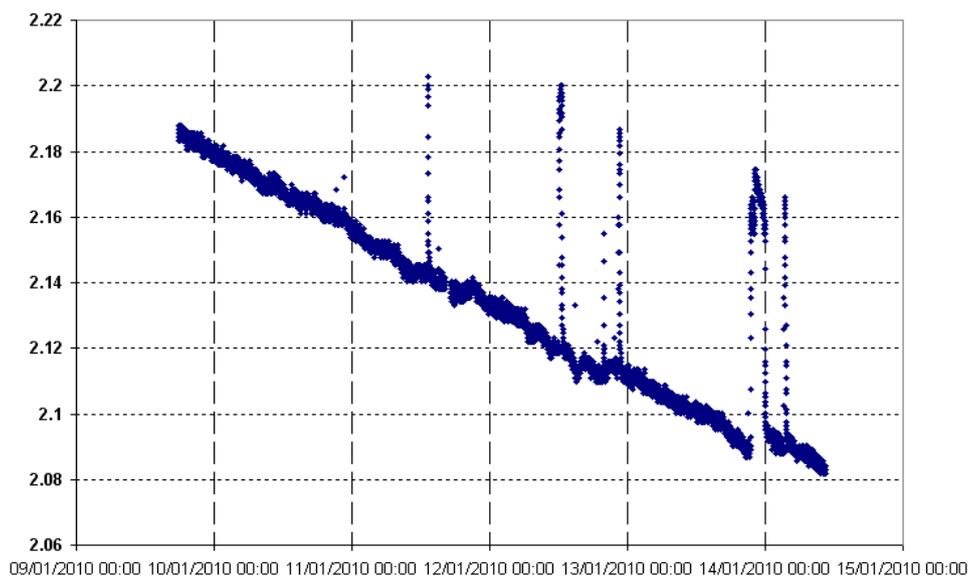


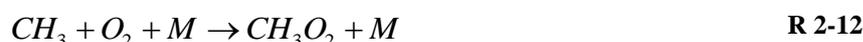
Figure 2-15 - sauts de tension de la lampe (volts) de l'analyseur de peroxydes

D'autre part, en rapport avec ce problème d'instabilité de la tension de la lampe, certains évènements avec une forte augmentation du bruit ont été observés sur deux séries de données de fin de campagne d'été 2009/2010 ; les artéfacts correspondants ont été retirés du jeu de mesure. Ces deux problèmes ont été résolus par le changement de la carte électronique de la lampe au retour de campagne. Les artéfacts correspondant aux sauts de tension ont été retirés du jeu de données, et la décroissance de la tension de la lampe est prise en compte par l'extrapolation des zéros lors du traitement des données (voir paragraphe 5).

4.3. Estimation de la concentration atmosphérique du MHP

Dans le cas général d'analyses atmosphériques d'hydroperoxydes de composition inconnue, notre méthode ne peut être utilisée pour mesurer directement les hydroperoxydes organiques, en particulier le méthyl-hydroperoxyde : le canal B ne donne qu'une mesure de leur concentration totale.

Néanmoins, le cas de la troposphère Antarctique constitue un cas particulier. En effet, si en atmosphère polluée plusieurs hydroperoxydes organiques (comme le méthyl-hydroperoxyde, l'éthyl-hydroperoxyde ou les hydroperoxydes dérivés d'autres composés carbonés) peuvent être détectés (Hewitt et Kok, 1991), en atmosphère propre le méthane est considéré comme étant le seul précurseur de radicaux peroxy organiques. La réaction du méthane avec les radicaux hydroxyl produisant des radicaux méthyl-peroxy selon les réactions R 2-11 et R 2-12, le MHP est le seul hydroperoxyde organique attendu en région polaire (Riedel *et al.*, 2000) :



Cette hypothèse a été confirmée par plusieurs études, notamment à l'aide d'analyses par HPLC. Ainsi, en région marine reculée, Weller *et al.* (2000) n'ont pu détecter d'autres hydroperoxydes organiques que le MHP par chromatographie liquide à haute-pression (HPLC). De la même manière, des observations récentes en Antarctique de l'Ouest ainsi qu'à Pôle Sud (Frey *et al.*, 2005) ont confirmé par HPLC que le MHP est le seul hydroperoxyde organique présent dans la troposphère Antarctique. Ainsi, la composition en hydroperoxydes

dans la troposphère libre située au dessus de Dumont d'Urville est supposée comme étant seulement constituée de peroxyde d'hydrogène et de méthyl-hydroperoxyde. Cette hypothèse permet donc d'utiliser directement la voie B de l'analyseur AeroLaser pour quantifier le MHP.

La calibration de l'appareil pour le MHP n'a pas été réalisée directement, car nous avons appliqué l'hypothèse généralement admise que le rendement du MHP via la réaction R 2-4 est identique à celui obtenu pour H₂O₂ (K. Riedel, communication personnelle ; Hellpointner et Gab, 1989; Tremmel *et al.*, 1994; Kok *et al.*, 1995). D'une part la synthèse du MHP est relativement dangereuse (A. Rieche, 1929) et elle n'a donc pu être réalisée au laboratoire du fait des forts risques d'explosion (S. Le Calvé, communication personnelle). Par ailleurs nous n'avons pu en obtenir ni auprès de collègues d'autres universités, ni par les fournisseurs chimiques classiques.

Nous avons donc estimé la concentration en MHP en utilisant directement la sensibilité déterminée pour H₂O₂ et en corrigeant la dépendance en température de l'efficacité de piégeage du MHP et l'efficacité de destruction de la catalase. Au cours de la campagne hivernale (mars à octobre 2009) pendant laquelle nous ne disposions pas d'enregistreur de température en continu, l'erreur sur la détermination de l'efficacité de piégeage est restée relativement faible. Cette erreur a été estimée à 7 % en supposant une variation maximale de $\pm 10^{\circ}\text{C}$ dans l'intervalle de temps entre chaque point de mesure de température (voir aussi le Tableau 2-5 du paragraphe 2.2.2).

5. Traitement du signal brut des analyseurs

Le traitement du signal a été réalisé de la même manière pour les mesures de formaldéhyde, et celles des hydroperoxydes. Il sera donc présenté brièvement dans ce paragraphe commun aux deux types d'analyseurs.

Comme nous l'avons précisé précédemment (voir paragraphes 3.4 et 4), la concentration calculée par l'AL-4021 n'est pas utilisable dans notre application à l'analyse de traces. Nous

avons donc calculé la teneur atmosphérique à partir du signal brut de l'appareil, enregistré avec le logiciel AlXxxrt.

Le traitement du signal suit la procédure suivante :

- détermination du zéro :
 - sélection de la plage de signal correspondant au zéro (pour HCHO, sans prendre en compte les zéros de calibration)
 - extrapolation linéaire entre les zéros sélectionnés
- détermination de la sensibilité :
 - sélection des plages de signal correspondant au standard
 - extrapolation linéaire entre les standards sélectionnés
- calcul des concentrations
- élimination des données suspectes (pollution, problème électronique).

Sur le terrain, le traitement des données a été réalisé dans un tableur. Au retour de campagne, un logiciel sous Python développé par M.Kerbrat du LGGE (communication personnelle) a permis de réaliser le traitement de données des campagnes précédentes et suivantes de façon beaucoup plus rapide et conviviale.

Le détail des calculs utilisés pour chacun des deux appareils figure en Annexe 2.

6. Conclusion sur les méthodes analytiques

Au cours de ce chapitre, nous avons démontré la possibilité d'utiliser la méthode d'analyse par fluorescence utilisant les analyseurs AeroLaser pour réaliser des mesures en continu du formaldéhyde et des hydroperoxydes à très bas niveaux dans la troposphère Antarctique. Pour des mesures atmosphériques à des teneurs inférieures à 1 ppbv, l'analyseur AL4021 présente une dépendance non négligeable aux variations de température ambiante majeure, qui se traduit par deux effets distincts induisant un artéfact sur le signal et le zéro et dont il faut tenir compte pour des analyses de traces. Ceci a motivé la réalisation de tests approfondis afin d'une part d'évaluer la qualité des données existantes, et d'autre part d'optimiser la méthode pour de futures campagnes de terrain. En ce qui concerne les mesures réalisées par le passé au labo3, la climatisation de la salle blanche garantit une période de variation de température ambiante très supérieure à l'intervalle entre les zéros, fixé à 2h pendant les mesures. Seuls

quelques rares évènements de changement rapide de température ont été observés et retirés de la série de données. Lors de l'intercomparaison sur site, quelques points de mesure correspondants à des évènements extrêmes ont dû être rejetés, notamment lors de l'utilisation de locaux mal régulés en température (voir chapitre 3). Au cours de ces tests, nous avons également démontré que les deux effets ne sont pas corrélés avec la concentration de HCHO et n'induisent qu'un offset du signal et du zéro. L'ensemble de ces résultats a donc permis de valider la qualité des mesures acquises sur le terrain en appliquant la méthode précédemment décrite. Pour les futures campagnes de mesures, il faut absolument éviter des changements de températures rapides susceptibles de se produire dans l'intervalle de temps entre la mesure de deux zéros. Pour des mesures en continu cet intervalle ne peut pas être réduit à moins de 2 heures, car la mesure du zéro elle-même dure au minimum 20 minutes (voir paragraphe 3.1). Pour des mesures dans des locaux à température non régulée, il a donc été proposé de thermostatier l'appareil pour supprimer au minimum l'effet induit par des variations rapides, en utilisant par exemple des caisses thermostatées. La construction de telles caisses a été réalisée au LGGE et leur utilisation lors de la campagne d'été 2010/2011 à Dumont d'Urville a démontré leur adéquation à des mesures de terrain en locaux non climatisés.

En ce qui concerne les analyseurs d'hydroperoxydes, quelques problèmes de nature électronique en rapport avec la régulation de la lampe ont dû être pris en compte pour la campagne 2009/2010 ; le problème a été résolu pour la campagne 2010/2011 en remplaçant la lampe à vapeur de mercure par une diode électroluminescente. Nous avons également démontré l'adéquation du moniteur AL2021 pour réaliser non seulement une mesure en continu de H_2O_2 mais aussi une très bonne estimation du MHP en utilisant uniquement une calibration réalisée pour H_2O_2 dans le cas particulier de la troposphère Antarctique.

Chapitre 3.

Influence des sources locales de contamination sur les mesures d'oxydants troposphériques à Dumont d'Urville

Au chapitre précédent, nous avons montré l'adéquation de la technique utilisée pour réaliser nos mesures de formaldéhyde pendant les différentes campagnes de mesures, et son adéquation avec les faibles concentrations présentes sur le site. Néanmoins, en tant qu'intermédiaire et composé de fin de chaîne d'oxydation, le formaldéhyde est particulièrement sensible aux sources locales de pollution ; le peroxyde d'hydrogène peut quant à lui facilement être attaqué par les NO_x émis par les combustions. Or la station Dumont d'Urville présente la spécificité d'être localisée sur une île de faibles dimensions, ce qui empêche de définir un « secteur propre » de prélèvement atmosphérique. Cependant le labo3 est situé dans le vent dominant par rapport à la base, ce qui devrait limiter en première approche les épisodes de contamination par une masse d'air en provenance de la base à 5% du temps sur l'année 2009. A titre d'exemple, dans la majorité des études d'oxydants en région polaire, et en particulier du formaldéhyde, les auteurs s'affranchissent des problèmes de contamination grâce à un « secteur propre » de prélèvement éloigné de la station (de Serves, 1994; Sumner *et al.*, 2002). L'examen des conditions météorologiques (Riedel *et al.*, 1999) ou d'autres données atmosphériques (carbone suie, NO_x , ...) (Jacobi *et al.*, 2002; Salmon *et al.*, 2008) permet de filtrer les données. Ainsi, les deux seules études précédentes du formaldéhyde en site côtier Antarctique ont été réalisées sur des bases disposant d'un secteur propre : Georg von Neumayer (Riedel *et al.*, 1999) et Halley (Salmon *et al.*, 2008). Nous devons donc nous interroger sur la qualité du jeu de données obtenu et le filtrer correctement pour être certains de sa représentativité quant aux variations naturelles, en particulier pour le formaldéhyde dont la contamination avait été observée dès les premières mesures en liaison avec le passage de véhicules. Afin de tester le filtre appliqué aux données et d'estimer l'importance de l'impact des sources locales de contamination, plusieurs comparaisons ont été réalisées entre le labo3 et d'autres sites plus isolés de l'archipel.

1. Description des sources anthropiques à DDU

Les sources locales anthropiques de contamination en formaldéhyde peuvent provenir des différentes combustions nécessaires au fonctionnement de la base : groupes électrogènes, chaudières et moteurs de véhicules alimentés au fioul, et incinérateur pour les déchets de type papier ou carton. Ces sources potentielles sont présentées par la Figure 3-1. A l'exception de la chaudière du dortoir-été située au sud, elles sont situées en majorité au nord et nord-est de l'île et se trouvent donc sous le vent dominant par rapport au labo3, ce qui limite a priori leur impact sur les prélèvements réalisés sur ce site. En dehors de la source véhiculaire, les situations favorables à une contamination locale sont les secteurs de vent marin dont l'apparition reste relativement peu fréquente (voir Chapitre 1). Il faut noter que d'ordinaire le dortoir-été n'est chauffé que pendant la campagne d'été ; cependant en 2009 la chaudière a fonctionné toute l'année pour permettre des travaux de réfection. En ce qui concerne l'incinérateur, depuis les travaux de Ducroz (1996) et Jourdain (2001) le contrôle des feux est assuré par les hivernants en charge des prélèvements atmosphériques. Les déchets papier ou carton sont brûlés un jour sur deux, de 10h à 12h. La durée des combustions varie selon la quantité chargée dans l'incinérateur ; l'hiver il est rare que les feux durent plusieurs heures, mais l'été la combustion peut durer jusque tard en soirée. L'hiver, le faible nombre de déchets produits réduit le nombre de feux à seulement 1 à 2 par semaine. Les sources locales anthropiques peuvent être distinguées selon leur fréquence temporelle : si les chaudières et les groupes fonctionnent toute l'année, les passages de véhicules et les feux de l'incinérateur sont beaucoup plus sporadiques, avec toutefois une légère augmentation du trafic véhiculaire et du nombre d'incinérations l'été. Chaque type de source est donc susceptible de perturber différemment le signal.

Pour le formaldéhyde, l'air intérieur du local de mesure constitue également une source de contamination potentielle. En effet le formaldéhyde est le polluant majoritaire en atmosphère intérieure avec des teneurs de l'ordre de 10 ppm à 800 ppm (Clarisse *et al.*, 2003). Les tests en atmosphère ambiante de la salle blanche du labo3 ont révélé des niveaux largement supérieurs aux niveaux maximum atteignables par les calibrations classiques (teneurs très supérieures à 30 ppbv). L'impact de cette source de contamination a été limité au maximum en s'assurant au mieux de l'étanchéité des locaux utilisés, et en retirant du jeu de données les contaminations liées aux ouvertures de portes et fenêtres.

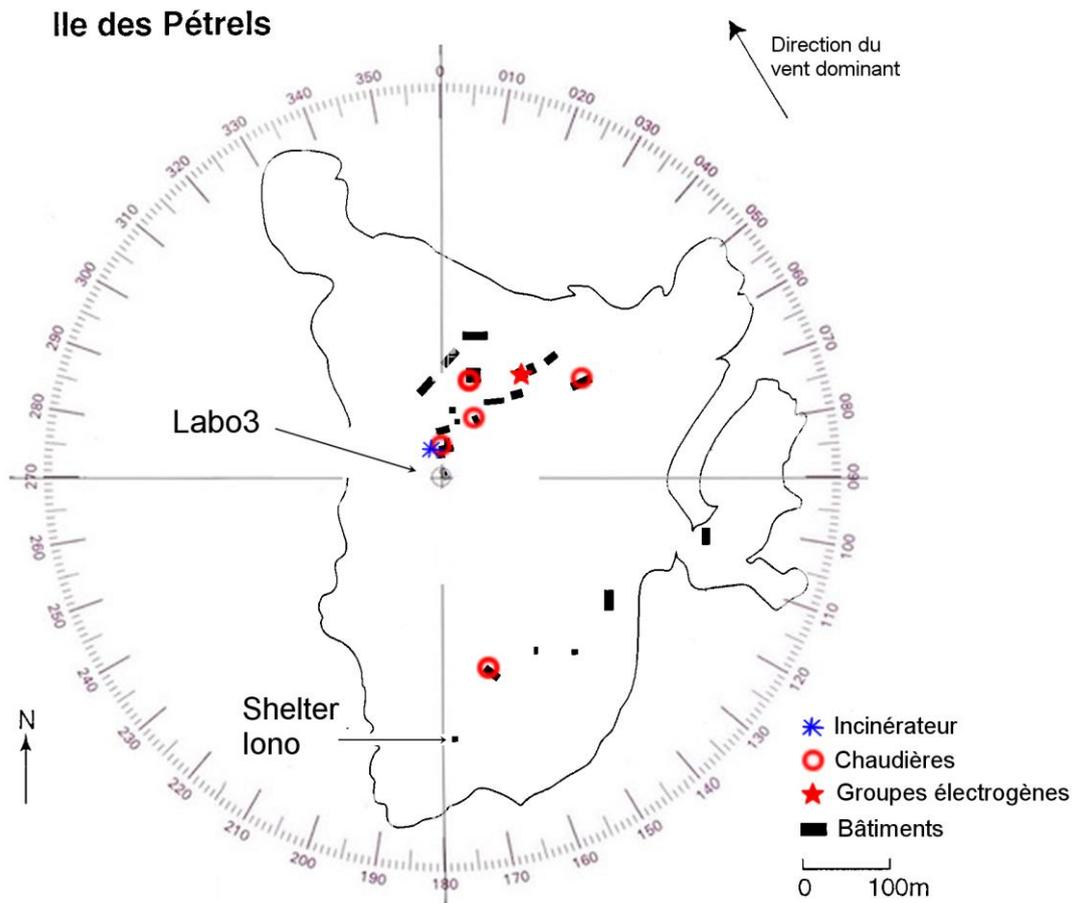


Figure 3-1 - sources locales de contamination potentielle sur l'Ile des Pétrels

L'impact de la base sur les mesures atmosphériques de sulfate et nitrate réalisées au labo3 a été discuté par Ducroz (1996), Minikin *et al.* (1998) et Wagenbach *et al.* (1998) à la lumière d'une comparaison entre plusieurs sites de prélèvements de l'archipel. Ces auteurs concluent que la contamination par la base reste limitée à une dizaine de ng.m^{-3} pour le sulfate, et quelques ng.m^{-3} pour le nitrate. En prenant pour référence les teneurs mesurées sur le site le plus éloigné des sources (l'île du Gouverneur, située à 3 kms à l'ouest de la base), l'impact des combustions sur la valeur estivale de sulfate au labo3 représente une augmentation de 20% pour une durée de pompage de 20 heures pour les événements les plus défavorables. Au vu des teneurs en atmosphère urbaine et non-urbaine polluée par des combustions (de l'ordre du ppbv pour le formaldéhyde et les hydroperoxydes, soit au minimum un ordre de grandeur au dessus des concentrations mesurées dans l'atmosphère Antarctique (Lowe et Schmidt, 1983), leur sensibilité à la contamination par les combustions de la base restait donc un point à évaluer.

2. Stratégie et quantification des impacts des sources locales anthropiques

2.1. Véhicules

Les premières mesures de formaldéhyde à Dumont d'Urville, réalisées en 2005 et 2006, avaient révélé une forte sensibilité aux sources locales, en particulier aux véhicules, avec des artéfacts pouvant dépasser d'un ordre de grandeur la teneur atmosphérique non perturbée, mais sur une durée très limitée (de l'ordre d'une à quelques dizaines de minutes). Au cours des mesures de l'hiver 2009 nous avons également pu constater l'impact de situations météorologiques défavorables dirigeant le panache des fumées des chaudières et des groupes électrogènes vers le point de prélèvement. En ce qui concerne les hydroperoxydes, ces situations défavorables n'ont pas révélé d'impact significatif sur la mesure. Seules quelques rares perturbations ont été observées, consistant en une décroissance de la teneur atmosphérique de H_2O_2 lors d'évènements extrêmement rares et bien identifiés (moteur de véhicule tournant plusieurs heures à proximité de la ligne de prélèvement), et affectant également le niveau d'ozone atmosphérique, probablement en relation avec une destruction des peroxydes par les NO_x émis par le moteur.

Les véhicules constituant une source mobile et très sporadique, nous avons isolé les perturbations correspondantes par l'observation de passages à proximité directe du laboratoire. Qualitativement, l'impact des combustions véhiculaires sur le signal de l'analyseur est facilement repérable (voir Figure 3-2), avec un pic de concentration dépassant d'un ordre de grandeur la teneur atmosphérique pour une durée d'une à quelques dizaines de minutes selon la proximité du passage et la vitesse du vent pouvant diluer l'émission. La traînée du pic dépend de la quantité de formaldéhyde atteignant la ligne de prélèvement (donc de la proximité du véhicule avec la ligne de prélèvement). Durant l'hivernage l'observation des passages est relativement facile, mais avec l'augmentation de l'activité en été nous avons également retiré du jeu de données tous les artéfacts suspects pouvant correspondre à un passage de véhicule.

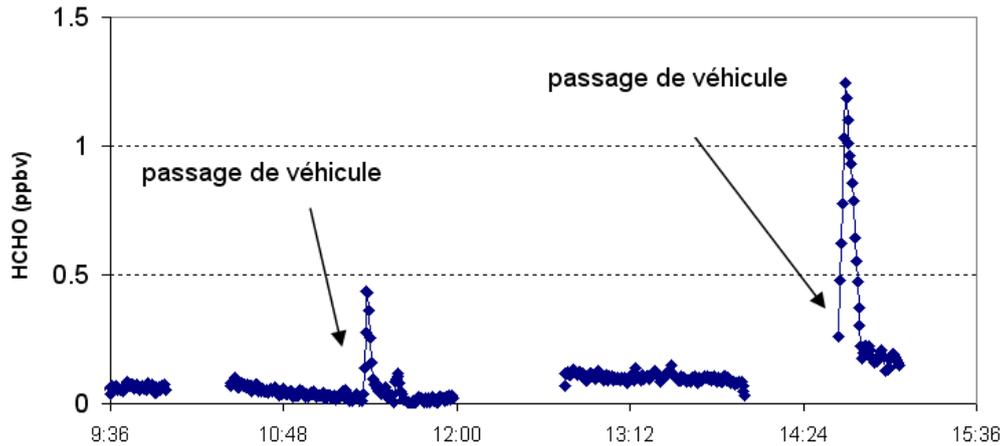


Figure 3-2 - impact des combustions véhiculaires sur la mesure du formaldéhyde atmosphérique

2.2.Sources de combustions fixes de la station

Grâce au contrôle des feux et aux observations sur leur durée, les périodes d'incinérations ont été clairement identifiées dans l'ensemble du jeu de données. Du fait des durées relativement longues par rapport à la résolution des mesures et pour ne pas éliminer inutilement des données, l'impact de cette source a été évalué de la même façon que les combustions continues de la base.

L'impact des sources permanentes liées aux combustions sur la base (chaudières, groupes et incinérateur) dépend des conditions météorologiques influençant le transport et la dilution des panaches. Les événements susceptibles d'apporter une contamination locale sur la mesure ont donc été identifiés à l'aide de données météorologiques. Nous avons utilisé directement les données météorologiques avec la plus haute résolution temporelle disponible (1 minute) qui nous ont été fournies par Météo France, mesurées sur leur station météorologique située à 10m du sol et à 150m au nord du labo3. Avec ces données, nous avons pu définir deux critères permettant d'identifier les épisodes de contamination potentielle par les combustions permanentes dans le jeu de données, en utilisant en particulier la direction (notée WD, en degrés par rapport au nord) et la vitesse du vent (notée WS, en $m.s^{-1}$) :

- 1) un premier critère ($70^{\circ} < WD < 330^{\circ}$) permettant de sélectionner toutes les situations susceptibles d'apporter une masse d'air potentiellement contaminée jusqu'à la ligne de prélèvement, en définissant un secteur défavorable pour le labo3. Ce secteur englobe

toute la partie située au nord/nord-est entre les directions 330°W et 70°E (voir Figure 3-1).

- 2) le second critère permet de repérer les situations de vent faible ($WS < 4 \text{ m.s}^{-1}$). En effet, dans certaines situations météorologiques particulièrement stables, caractérisées par un vent très faible à nul, la mesure de direction n'est plus aussi représentative. Ces situations sont également favorables à la stagnation et la concentration du panache des combustions sur le site.

Ces deux critères permettent donc de couvrir tous les cas de contamination potentielle par les combustions de la station, sauf ceux créés par la chaudière du dortoir-été, seule source permanente située au vent du labo3 (voir Figure 3-1). Son impact a donc été évalué sur la période hivernale, en étudiant l'impact de masses d'air provenant de la direction 170° sud sur la mesure et en prenant en compte les cas les plus défavorables, en particulier les événements de vent faible à moyen limitant la dilution de la source.

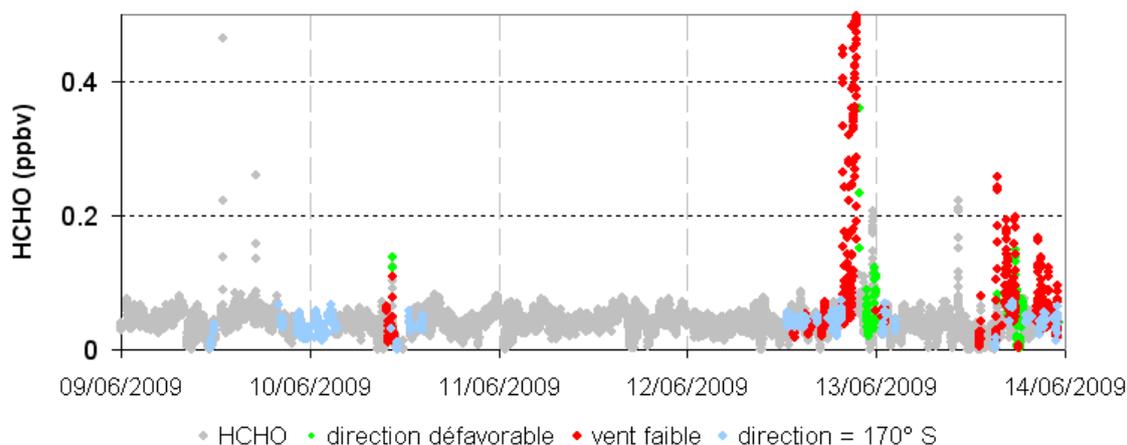


Figure 3-3 - impact de la chaudière du dortoir-été. Concentration du HCHO (ppbv) mesurée au labo3 par secteur défavorable [330°-70°] (vert), par vent faible de vitesse inférieure à 4 m.s^{-1} (rouge), et par secteur 170° S (bleu).

La Figure 3-3 présente la teneur atmosphérique en formaldéhyde lors d'une série de mesures obtenue en juin 2009, au cours de laquelle des masses d'air en provenance du sud de l'île ont impacté les lignes de prélèvement. On constate que la concentration de formaldéhyde mesurée au labo3 réagit aux deux critères météorologiques fixés précédemment (secteur défavorable et vent faible). Par contre, l'arrivée de masse d'air de direction 170° sud sur la ligne de prélèvement n'a aucune influence. L'exercice a été répété pour les mois de juin à septembre

2009, pour lesquels la moyenne des teneurs de HCHO atmosphérique mesurées par secteur 170° sud a été comparée avec la moyenne mensuelle. Les résultats présentés par le Tableau 3-1 montrent que les valeurs mesurées par secteur 170° sud font partie des plus faibles. La chaudière du dortoir-été ne contamine donc pas les mesures de formaldéhyde au labo3. Ceci s'explique d'une part par la forte dilution de cette source, par ailleurs relativement faible, en rapport d'une part avec la distance plus importante avec le lieu de mesure (350 m) et surtout avec la force du vent associé à cette direction : ce secteur correspond à un écoulement catabatique très souvent caractéristique de vents violents. D'autre part, la situation orographique à l'emplacement du labo3 engendre une très forte turbulence pour ce secteur de vent.

Tableau 3-1– impact de la chaudière du dortoir-été sur la mesure de HCHO au labo3

	HCHO (pptv)	
	Moyenne par secteur 170° S	Moyenne mensuelle (sur l'ensemble des points)
Juin	42.6	48.4
Juillet	49.5	71.4
Aout	45.5	50.6
Septembre	46.5	70.6

Les groupes électrogènes et chaudières de la station fonctionnant de la même manière hiver comme été, ces sources pouvaient être quantifiées pour chaque saison. La période hivernale constitue cependant le cas idéal pour quantifier l'impact des sources permanentes sur la mesure. En effet, d'après les études existantes pour des latitudes similaires, aucune variation journalière n'est observée pendant l'hiver austral, en relation avec la quasi-absence de rayonnement UV (Riedel *et al.*, 1999; Salmon *et al.*, 2008). La stabilité hivernale de la teneur de formaldéhyde atmosphérique permet donc d'identifier et de quantifier plus aisément les événements de pollution. Les impacts des sources permanentes ont donc été quantifiés en période hivernale en prenant comme valeur non perturbée la moyenne hivernale observée (54 pptv).

- Quantification hivernale des sources permanentes

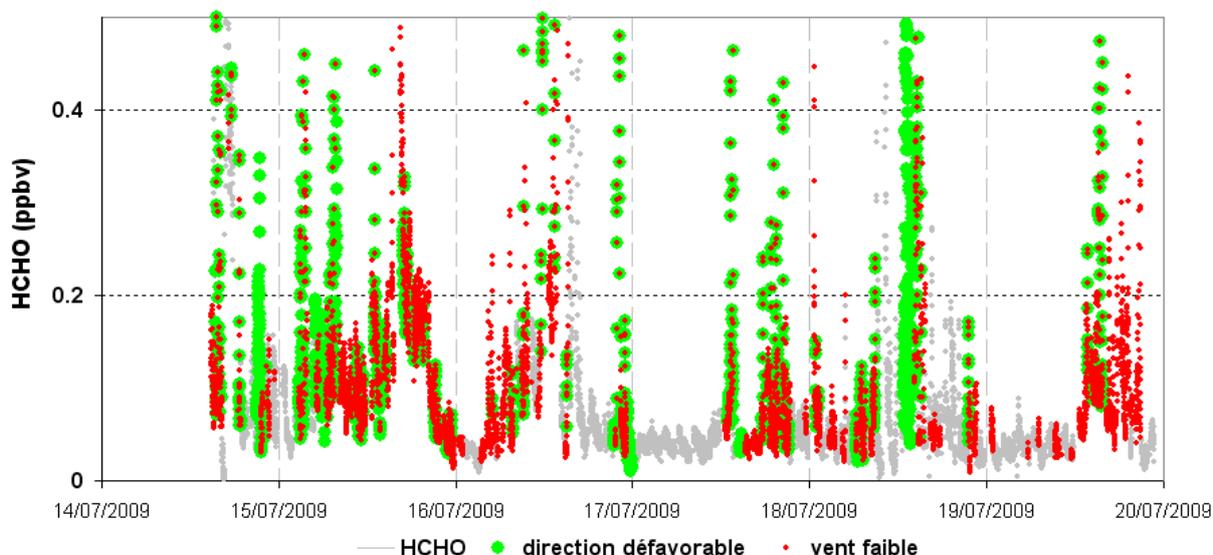


Figure 3-4 - quantification de l'impact des combustions permanentes sur la mesure de HCHO au labo3. Les mesures par vent faible ($WS < 4$) sont codées en rouge, celles par secteur défavorable [330° - 70°] en vert.

La Figure 3-4 présente la concentration de HCHO lors d'une série de mesures hivernales correspondant à une période de météorologie particulièrement propice à la contamination par la base. Les variations de concentration mesurées par l'analyseur correspondent aux deux critères de contamination locale : les épisodes de direction défavorable et de vent faible correspondent systématiquement à des pics de concentration de HCHO. Les quelques autres pics de concentration observés ont été attribués à des passages de véhicules. Dans les conditions les plus polluantes, comme par exemple la soirée du 15 juillet 2009 pour laquelle la direction défavorable s'accompagne d'un vent faible qui favorise l'accumulation du panache de pollution, les combustions de la base induisent une augmentation de 150 pptv, soit une augmentation de 300% si on se réfère aux 50 pptv mesurés lorsqu'il n'y a pas de perturbation, comme par exemple dans la matinée du 17 juillet 2009. On peut remarquer que pendant cette période de l'année, les épisodes de contamination potentielle par vent faible durent rarement plus d'une heure, et se traduisent donc qualitativement sur l'enregistrement en continu par une très forte augmentation du bruit sur la mesure. Ceci semble traduire la dilution instantanée des sources de combustion par les rafales de catabatique arrivant sur le site, avec un retour aux niveaux non perturbés très rapide après un épisode de contamination. Les valeurs susceptibles d'être contaminées peuvent donc être retirées du jeu de données en utilisant les deux critères météorologiques que nous venons de définir. Dans les situations les plus propices à une contamination par les combustions de la station (vent faible ou nul en

provenance du secteur défavorable), la contamination par les combustions de la base peut donc atteindre au maximum 150 pptv sur les moyennes horaires.

Du fait des différences de météorologie entre hiver et été à DDU (voir Chapitre 1), avec des évènements de vent faible pouvant dépasser plusieurs heures en été et centrées en milieu de journée, ces épisodes de contamination estivale sont plutôt susceptibles de conduire à une surestimation des teneurs en HCHO à l'échelle de plusieurs heures. L'étude des impacts de la contamination en été est plus complexe qu'en hiver : en effet, en atmosphère polaire des variations journalières des teneurs atmosphériques du formaldéhyde ont été observées à cette saison, avec des valeurs maximales en milieu de journée (Riedel *et al.*, 1999; Grannas *et al.*, 2002; Jacobi *et al.*, 2002). Il nous fallait donc quantifier la part de contamination et de variations naturelles dans les cycles diurnes observés l'été. La Figure 3-5 présente la concentration de HCHO au cours d'une série de mesures estivales. La période présentée correspond à une situation très propice à l'advection de masse d'air contaminée, et observée lors de très belles journées d'été pendant lesquelles un régime de « brise de mer » relativement stable se met en place sur le site, dirigeant les panaches des combustions vers la ligne de prélèvement.

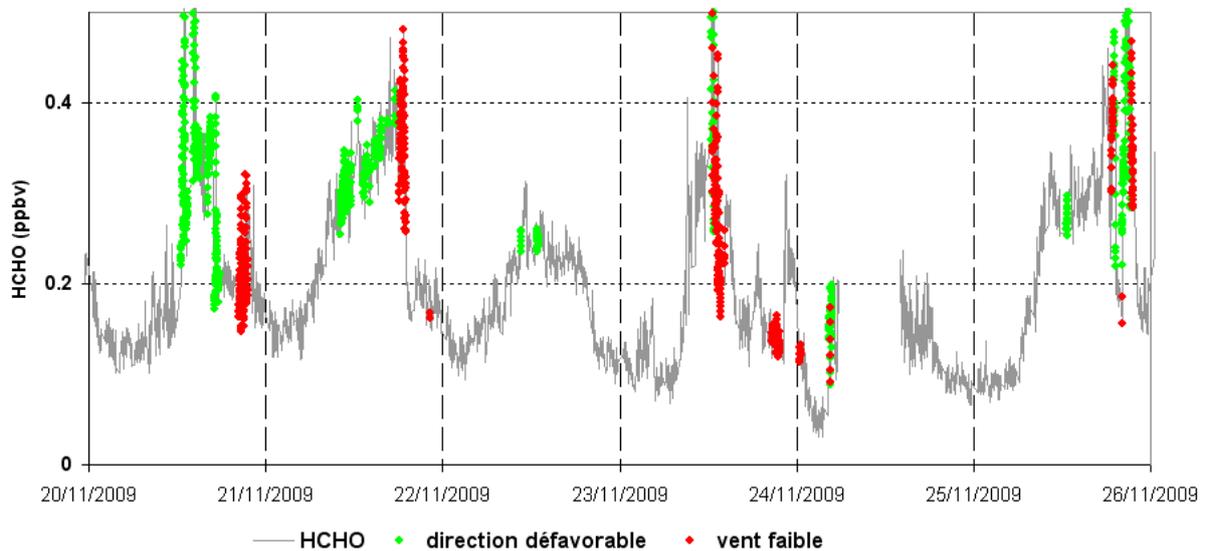


Figure 3-5 - réponse de l'analyseur de HCHO aux sources de combustions permanentes, pour le site du labo3. Le codage fait apparaître en vert les valeurs obtenues par direction défavorable [330°-70°] et en rouge celles obtenues par vent faible (WS<4).

Tout comme pour la période hivernale, la concentration de HCHO atmosphérique mesurée au labo3 réagit fortement et instantanément aux contaminations par les combustions de la base. On constate cependant que l'amplitude des variations peut dépasser 250 pptv en quelques heures comme pendant la journée du 21 novembre 2009, ce qui est supérieur à la contamination maximale par la base observée l'hiver. Nous devons donc nous interroger quant à la représentativité des cycles diurnes observés, et en particulier sur la part relative des événements de pollutions dans ces variations journalières. Il faut noter que les épisodes de contamination locale peuvent entraîner non seulement une surestimation importante des variations journalières, mais aussi des variations saisonnières. La Figure 3-6a présente l'évolution de la moyenne mensuelle de la teneur atmosphérique de HCHO mesurée au labo3, selon que les valeurs obtenues par situation potentiellement contaminée soient prises en compte ou non. On constate que dès le début du printemps, les valeurs élevées mesurées en situation défavorable peuvent augmenter de façon significative les moyennes mensuelles (de l'ordre de 10% à 30 % d'écart). D'autre part, on remarque que la fréquence des événements de contamination (correspondant à des secteurs de vents contaminants) ne suit pas d'évolution saisonnière marquée (voir Figure 3-6b), à l'inverse de la teneur atmosphérique mesurée au labo3 en tenant compte des situations de contamination potentielle (Figure 3-6a). Ceci semble démontrer l'existence d'une évolution saisonnière naturelle, sur laquelle s'additionne une évolution saisonnière des émissions par les sources de contamination locale. Afin de quantifier directement l'impact des sources de contamination locale estivales, nous avons alors mis en place une méthode par comparaison inter-sites.

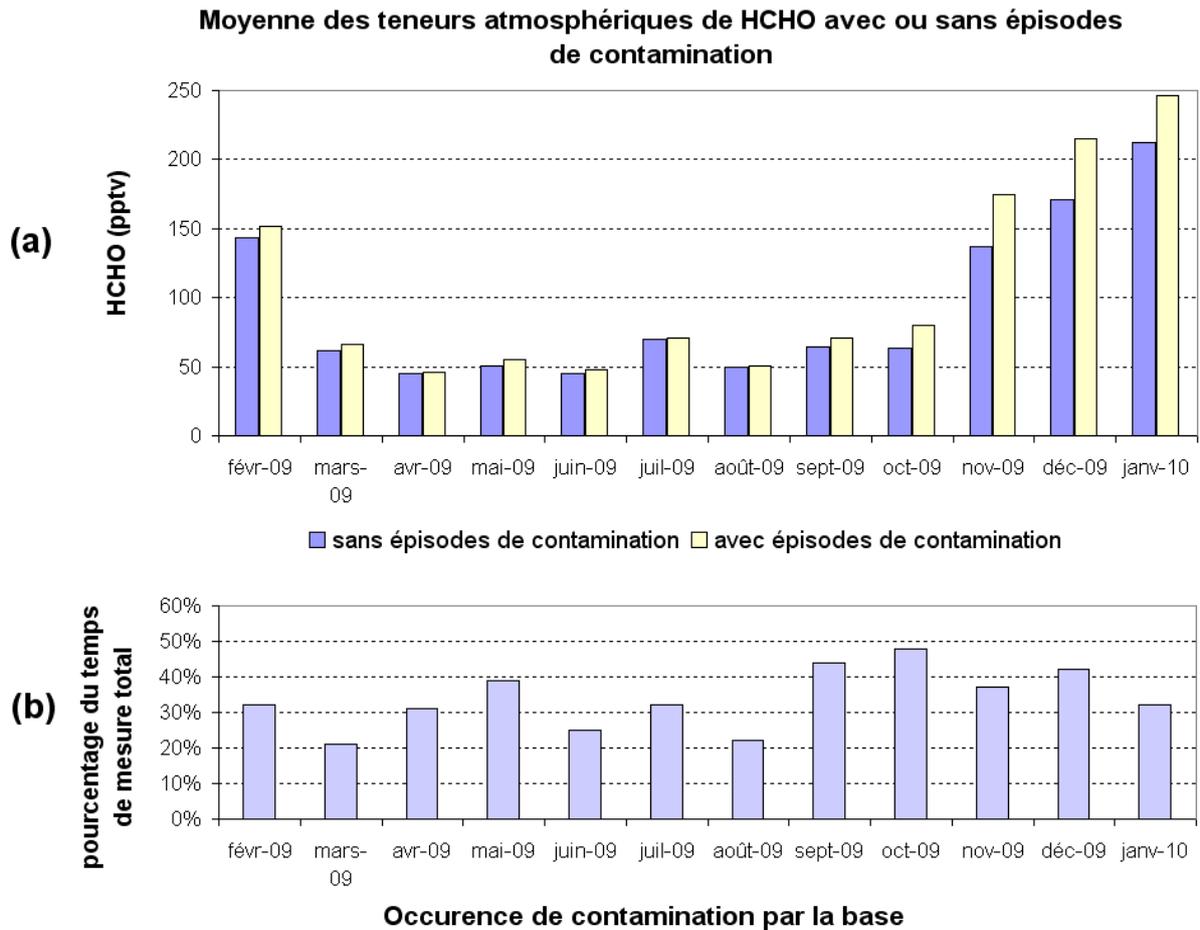


Figure 3-6 - impact des combustions permanentes (direction défavorable [330°-70°] et vent faible ($WS < 4m \cdot s^{-1}$)) sur les valeurs mensuelles de HCHO mesurées au labo3.

2.3. Comparaisons inter-sites

Au cours des campagnes d'été 2009/2010 (notée CE09/10) et 2010/2011 (résultats obtenus par Preunkert *et al.* et Legrand *et al.*, soumis, et notée CE10/11) nous avons donc utilisé deux autres locaux disponibles sur l'archipel, situés à des distances différentes des sources. La localisation des trois sites de mesures utilisés lors de ces campagnes ainsi que leurs secteurs de vent défavorables sont présentés par la Figure 3-7.

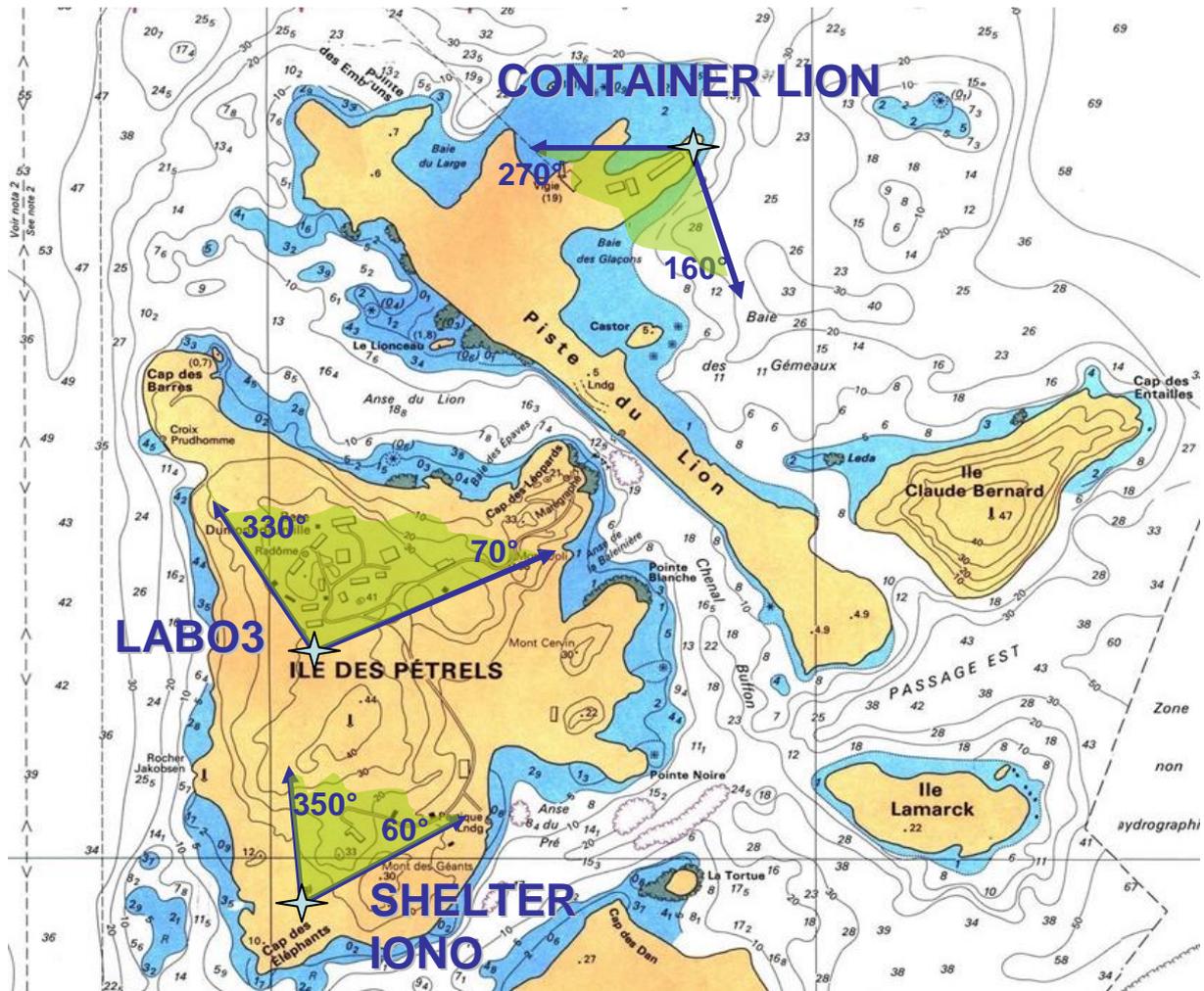


Figure 3-7 – Comparaison inter-sites : localisation des lieux de mesures et secteurs défavorables associés

Dans un premier temps, nous considèrerons les résultats issus d'une comparaison entre les deux analyseurs, réalisée au labo3 en 2009 et au shelter iono en 2011 afin de tester les éventuels écarts analytiques entre les deux appareils. La corrélation entre les concentrations mesurées par chaque appareil, placés dans la salle blanche du labo3 du 17 au 20 septembre 2009, est présentée par la Figure 3-8. La pente obtenue démontre que, dans des conditions de mesures identiques, les écarts de mesure entre les deux appareils sont limités à moins de 1%.

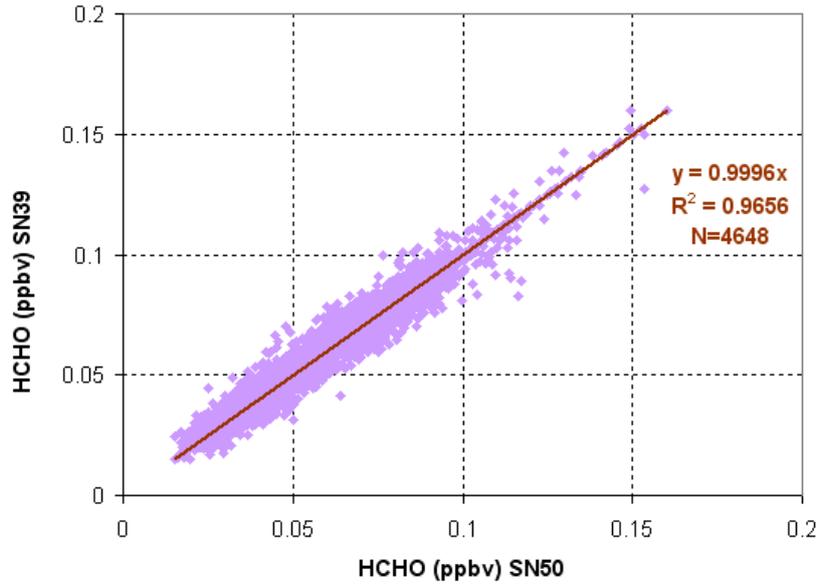


Figure 3-8 - corrélation entre les concentrations mesurées par les deux analyseurs placés en salle blanche du labo3 en septembre 2009 (N=4648).

La Figure 3-9 présente les teneurs atmosphériques de HCHO mesurées par les deux analyseurs placés au shelter Iono en février 2011. Tout d’abord, on peut à nouveau remarquer la très bonne reproductibilité entre les deux appareils, au vu de la limite de détection précédemment calculée à 50 pptv (voir Chapitre 2). On constate que l’écart entre les concentrations des deux analyseurs n’est pas significatif, ce qui est confirmé par un test de Fischer réalisé sur l’ensemble des 580 points des moyennes à 10 minutes, avec un $F_{\text{observé}}=1.16$ demeurant inférieur au $F_{\text{théorique}}=1.17$ pour 5% d’erreur. Lorsqu’ils sont placés en un même point de mesure, il n’y a donc pas d’écart significatif entre les deux analyseurs.

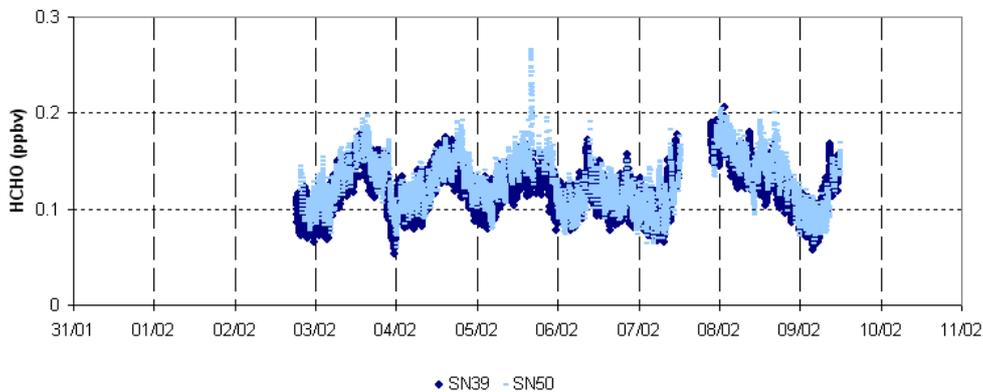


Figure 3-9 - comparaison des teneurs atmosphériques mesurées par les analyseurs SN39 (bleu foncé) et SN50 (bleu clair) sur le même lieu de mesure (Shelter Iono) pendant la campagne CE10/11

2.3.1. Comparaison Labo3 / Shelter Iono

Le deuxième site de mesure choisi a été le Shelter Iono, situé à l'extrémité sud de l'île des Pétrels. Ce shelter présente de nombreux avantages : désormais peu utilisé par les programmes scientifiques, il s'agit du local électrifié et chauffé le plus éloigné de la majorité des sources de combustion de l'île. Il demeure en outre relativement facile d'accès par tout temps. La régulation du circuit de chauffage en place ne crée pas de variations de température ambiante à haute-fréquence et ne peut donc pas créer d'artéfacts sur la mesure (voir chapitre 2). Le seul inconvénient réside dans la proximité de la chaudière du dortoir-été et de la DZ hélico. Malgré la présence de ces deux sources de combustion, le secteur défavorable y est réduit entre 350° N et 60° NE (voir Figure 3-7). Il permet également de s'affranchir de la pollution véhiculaire : pendant les périodes d'utilisation de ce local, aucun véhicule ne s'en est approché du fait des difficultés d'accès par le sud. Les passages potentiels de véhicules sur l'île sont de toute façon éliminés car inclus dans le secteur défavorable des combustions permanentes. La ligne de pompage a été installée sur la partie ouest du bâtiment et orientée de manière à se trouver au vent du régime dominant.

L'analyseur SN39 a pu être installé au Shelter Iono à l'automne 2009, où des mesures ont pu être réalisées du 3 au 28 novembre 2009 en parallèle de celles réalisées par l'analyseur SN50 installé au labo3. Les valeurs par situation propice à contamination ont été identifiées à l'aide des critères météorologiques définis auparavant (vent faibles inférieurs à 4 m.s^{-1} et direction défavorable, de secteur $[330^{\circ}-70^{\circ}]$ pour le labo3 et $[350^{\circ}-50^{\circ}]$ pour le shelter Iono). Dans un premier temps, l'écart induit par les situations potentiellement contaminées a été évalué sur les valeurs moyennes obtenues sur toute la durée de la comparaison. Les résultats de cette comparaison sont présentés par le Tableau 3-2. On constate que les écarts entre les valeurs moyennes obtenues entre les deux analyseurs, avec filtrage (29 pptv) et sans filtrage (39 pptv) sont relativement cohérentes au regard de la limite de détection. D'autre part, l'écart entre les valeurs obtenues par situation météorologique défavorable et celles obtenues par situation favorable est plus important au labo3 (100 pptv) qu'au shelter iono (60 pptv). Ceci peut s'expliquer par la distance relative par rapport aux sources induisant un impact plus important des combustions locales sur les mesures du labo3. Néanmoins, à une plus haute résolution (sur une échelle de quelques heures par exemple) cet écart peut atteindre plus de 200 pptv au labo3. Nous avons alors raisonné sur les moyennes horaires.

Tableau 3-2 – impact des combustions permanentes sur les teneurs atmosphériques moyennes mesurées au Shelter Iono et au Labo3 entre le 3 et le 28 novembre 2009.

	Teneur atmosphérique HCHO (pptv)			Δ HCHO (%)	Pourcentage du temps de mesure contaminé
	Retrait de la contamination potentielle	Uniquement épisodes de contamination potentielle	Moyenne avec contamination potentielle		
Labo3	149	247	179	20	30
Shelter Iono	121	180	140	16	30

Δ HCHO = écart lors des évènements de contamination (%) = $100 * (\text{moyenne contaminée} - \text{moyenne filtrée}) / \text{moyenne filtrée}$

Episodes de contamination : $[330 < WD < 70]$ et $[WS < 4]$

La Figure 3-10 présente un exemple détaillé des teneurs atmosphériques mesurées simultanément au labo3 (Figure 3-10a) et au shelter iono (Figure 3-10b) sur une durée de 10 jours. Les données météorologiques correspondantes sont également présentées (Figure 3-10c).

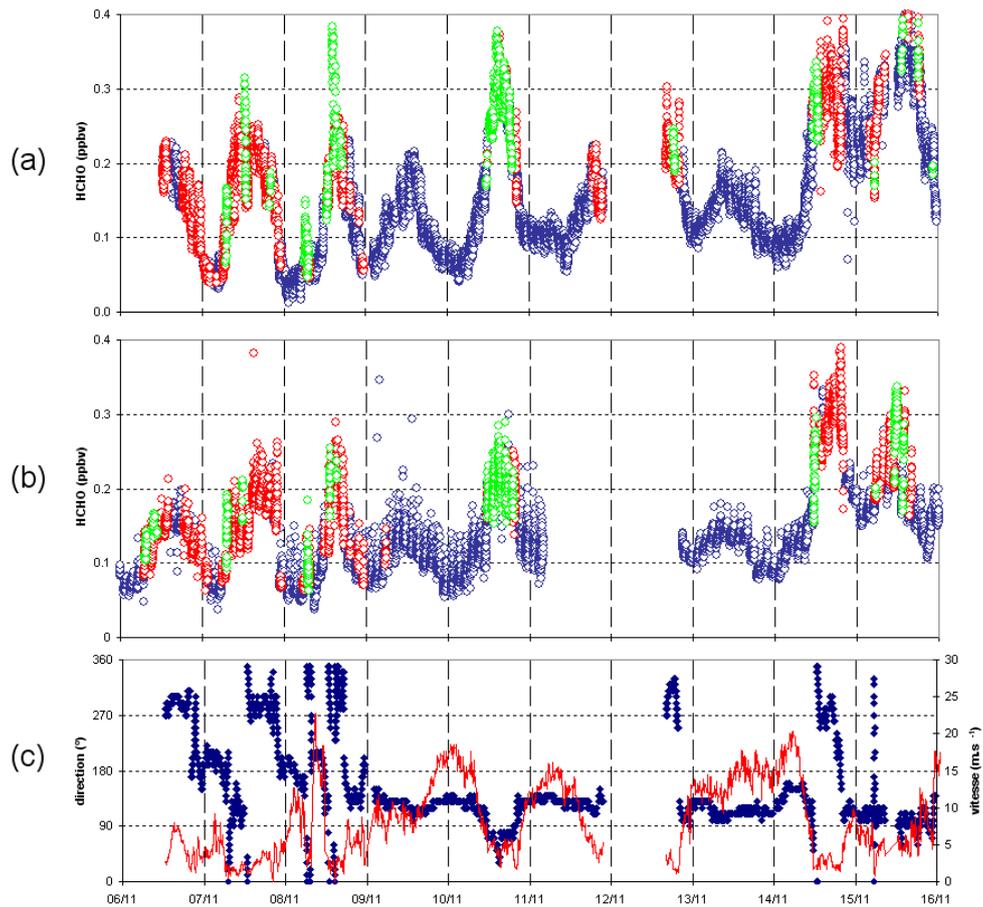


Figure 3-10 - Comparaison des teneurs atmosphériques de HCHO mesurées au Labo3 (a) et au Shelter Iono (b), et données météorologiques correspondantes (c) sur une période de 10 jours. Les concentrations mesurées par vent faible sont codées par les cercles rouges ; celles mesurées par secteur défavorable ($[330^{\circ}-70^{\circ}]$ pour le labo3 et $[350^{\circ}-70^{\circ}]$ pour le shelter iono) sont représentées par les cercles verts, le reste étant codé par les cercles bleus. La direction du vent apparaît en bleu foncé, la vitesse en rouge.

Qualitativement, on constate que les deux sites de mesures sont généralement en bon accord pour les valeurs minimales, obtenues majoritairement de nuit (moyennes de nuit, entre 22h et 06h, de 102 pptv au labo3 et 110 pptv au shelter iono), mais qu'il existe des écarts relativement importants dans les valeurs maximales obtenues plutôt de jour (moyennes en journée, entre 06h et 22h, de 159 pptv au labo3 et 138 pptv au shelter iono). Les écarts les plus importants entre les deux sites sont observés lors de variations diurnes beaucoup plus marquées au labo3 qu'au shelter iono. A première vue l'écart semble être systématiquement élevé dans les situations de vent faible, suggérant l'existence d'une source locale impactant systématiquement les mesures au labo3 par vent faible. Cependant, deux observations infirment cette hypothèse. En particulier, les épisodes de vent d'ouest observés au cours des après-midi du 6, 7 et 8 novembre 2009 correspondent à des situations de vent faible, pourtant

les deux sites de mesure donnent des valeurs cohérentes : 188 pptv au labo3 contre 197 pptv au shelter iono le 7 novembre, et 207 pptv au labo3 contre 222 pptv au shelter iono le 8 novembre. De plus, on observe également un écart relativement important dans certaines situations de vent fort, comme par exemple au cours des journées des 9 et 13 novembre 2009. L'examen détaillé des conditions météorologiques dans des situations d'écarts importants révèle que ceux-ci sont maximisés par secteur de vent compris entre 70°E et 110°. Cette observation révèle l'existence d'une source locale située dans le secteur [70°-110°] au labo3, pouvant introduire un écart positif de 200 pptv par rapport aux mesures réalisées au shelter iono. Ainsi, si l'on élargit le filtre de direction défavorable pour tenir compte de cette source locale, la comparaison entre les deux sites de mesures devient alors beaucoup plus cohérente. La Figure 3-11 présente les fréquences des écarts obtenus entre les mesures pour chacun des deux sites selon l'application de deux filtres de sélection des données. Le filtre n°1 élimine les valeurs obtenues par vent faible et secteur défavorable, tandis que le filtre n°2 élimine à la fois ces valeurs et celles obtenues par secteur 70°-110° au labo3. Les écarts entre les teneurs atmosphériques mesurées sur les deux sites sont fortement diminués par l'application du filtre numéro 2, qui permet de limiter l'écart en dessous de 50 pptv pour 98% des données restantes, soit en deçà de la limite de détection des analyseurs (voir chapitre 2). On remarque que l'application des filtres permet d'éliminer des écarts supérieurs à 125 pptv.

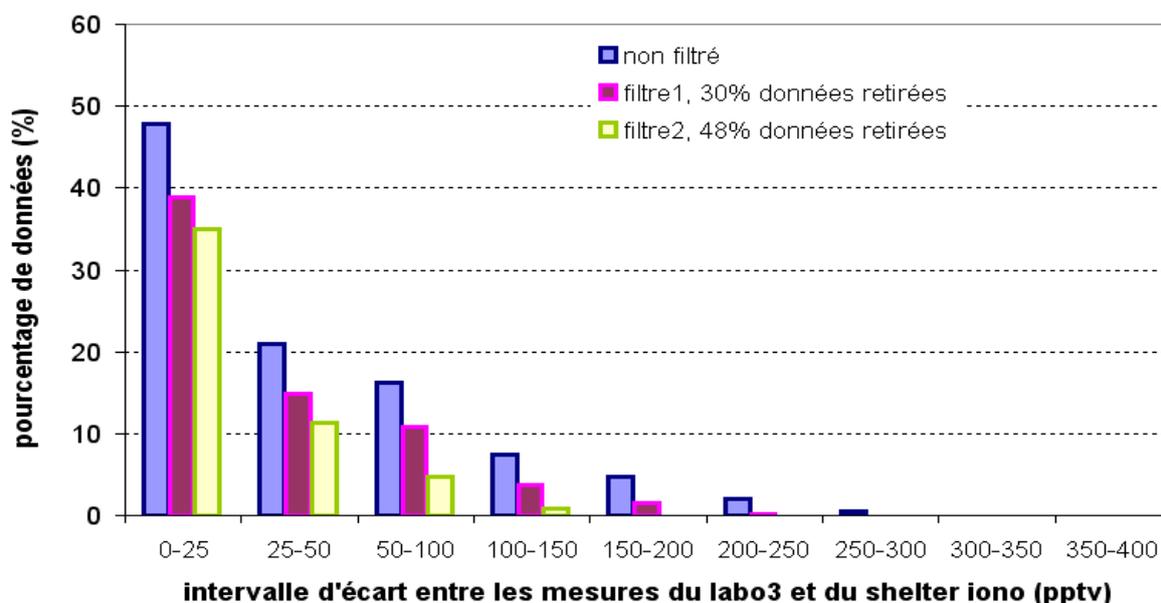


Figure 3-11 – Distribution de l'écart des mesures obtenues au labo3 et au shelter iono en novembre 2009, selon l'application d'un filtre éliminant les données par vent faible et secteur défavorable (filtre 1, retrait de WD=[330°-70°] et WS<4) ainsi que celles qui incluent aussi le secteur [70-110°] au labo3 (filtre 2). Les distributions sont normalisées par rapport aux écarts non filtrés (N=22762).

Du fait de l'existence de cycles diurnes observés sur les deux sites de mesures et de secteurs de contamination quasi-identiques par rapport à la station, il est impossible de déconvoluer la contribution des combustions estivales de celle des variations diurnes naturelles, et donc de quantifier directement l'impact estival des combustions. Néanmoins, cette première approche met en évidence l'existence d'une source locale de contamination située entre 70°E et 110° E par rapport au labo3, non identifiée pour le moment. L'étude d'un troisième site permettant de réaliser des mesures sans contamination locale par secteur de vent nord à est devait nous permettre d'une part de quantifier l'impact des contaminations locales liées aux combustions et d'autre part de vérifier l'existence de la source locale additionnelle et d'affiner le secteur de vent correspondant.

2.3.2. Comparaison Labo3 / Container Lion

Le troisième site de comparaison avec le labo3 devait permettre de réaliser des mesures non contaminées pendant des advections marines de secteur nord, ce qui laissait un choix relativement limité. Aucun des bâtiments disponibles ne convenant sur l'île des Pétrels, nous avons donc envisagé de réaliser des mesures sur l'une des pointes nord de la piste du Lion. Avec l'aide logistique de l'IPEV et malgré les difficultés d'accès, nous avons pu faire installer temporairement un container électrifié à l'extrémité de la pointe nord de l'ancienne île du Lion. Pour éviter le gel des réactifs, un chauffage d'appoint y a été installé. La température ambiante du local a été enregistrée afin d'identifier les rares artefacts liés à de fortes variations de température (voir Chapitre 2). Le secteur de vent défavorable associé aux combustions de l'île des Pétrels est relativement restreint et correspond à des vents rarement observés (entre 200° sud et 260° ouest, voir Figure 3-7); par précaution il a été volontairement élargi entre 160° sud et 270° ouest afin de s'affranchir des passages possibles de véhicules sur la piste du Lion, et de la difficulté de connaître précisément les heures de ces passages.

La mise en place de l'analyseur SN39 dans le container sur la piste du Lion a permis de réaliser des mesures simultanées sur ce site et au labo3 pendant une dizaine de jours. Les résultats de cette comparaison sont présentés dans la Figure 3-12.

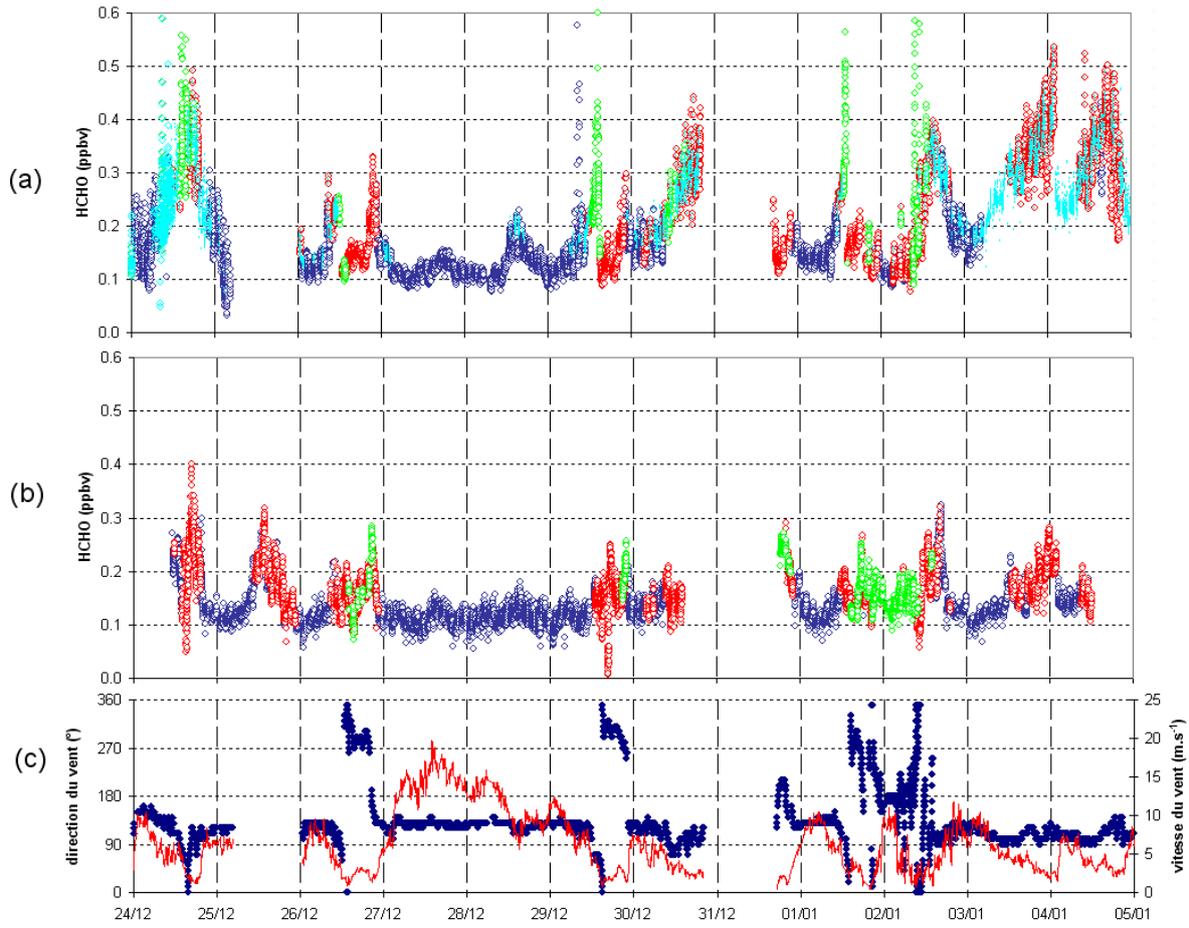


Figure 3-12 – résultats de la comparaison Labo3 (a) / Container Lion (b). Les concentrations sont codées selon les critères météorologiques : vent faible ($WS < 4$, cercles rouges), direction défavorable ($[330-70^\circ]$ pour le labo3 et $[160-270^\circ]$ pour le container du Lion, cercles verts), situation favorable (cercles bleus). Les cercles bleu clair représentent les concentrations mesurées au labo3 potentiellement impactées par une source située dans le secteur $[70-110^\circ]$. Les données météorologiques correspondantes sont présentées en (c) : vitesse (en rouge) et direction du vent (en bleu foncé).

Dans un premier temps, nous pouvons désormais quantifier la part des combustions de la base mesurées par secteur défavorable du labo3, en prenant pour référence les concentrations mesurées sur le Lion. Ainsi, deux épisodes brefs peuvent être isolés en début d'après-midi les 29 décembre 2009 et 1^{er} janvier 2010. Pour ces deux épisodes, le passage à un secteur défavorable entraîne une perturbation de plus de 200 pptv, ce qui est supérieur à l'évaluation des sources de combustions de 150 pptv réalisée à l'aide des valeurs d'hiver (voir paragraphe 2.2). Ceci peut être lié à une augmentation de l'activité sur la base, ou à une source additionnelle estivale qui impacte le secteur $[330-70^\circ]$.

Un deuxième point important peut être remarqué et concerne les valeurs mesurées au labo3 par vent faible de secteur ouest. Deux événements bien marqués sont visibles sur la période, les après-midi du 26 et du 29 décembre et celui du 1^{er} janvier 2010. Dans ces situations, le vent passe du régime dominant sud-est au secteur ouest en balayant le secteur défavorable nord-est. La concentration mesurée au labo3 augmente lors du passage au secteur défavorable, mais retrouve sa valeur initiale dès que le vent d'ouest est bien établi. Le vent faible de secteur ouest n'apporte donc pas de contamination sur le site du labo3, ce qui confirme les observations réalisées lors de la comparaison sur le site du shelter iono. La source locale additionnelle inconnue n'est donc pas située dans le secteur ouest/nord-ouest.

Un dernier point concerne les valeurs obtenues par vent faible. Au labo3, les situations de vent faible peuvent engendrer une hausse des teneurs atmosphériques de plus de 200 pptv comme par exemple l'après-midi du 30 décembre. Cet écart est supérieur aux contaminations venant des combustions de la base et il est observé pour des secteurs de vent ne dirigeant pas le panache vers le labo3, ce qui implique que la source locale sur l'île des Pétrels impacte également les valeurs mesurées par vent faible. En dessous de 4 m.s^{-1} l'impact est très important au labo3 (plus de 200 pptv) mais on remarque également des différences entre les deux sites pour des valeurs inférieures à 10 m.s^{-1} (après-midi du 28 décembre).

L'ordre de grandeur de la contamination par la source locale inconnue a donc été estimé à 250 pptv au maximum, en prenant en compte le secteur $[70-110^\circ]$, ce qui représente plus de 150% de la contamination par les combustions de la station. La Figure 3-13 présente la distribution des écarts des concentrations mesurées sur les deux sites selon l'application de filtres éliminant les données potentiellement impactées par les combustions uniquement (filtre 1), et celles impactées par les combustions et la source inconnue (filtre 2). L'impact de la contamination par les combustions et la source locale sur les moyennes horaires mesurées au labo3 peut atteindre 250 ppt. L'utilisation des critères météorologiques pour éliminer ces épisodes de contamination permet de limiter les écarts entre le labo3 et le container du Lion à moins de 50 pptv pour 83% du temps de mesure.

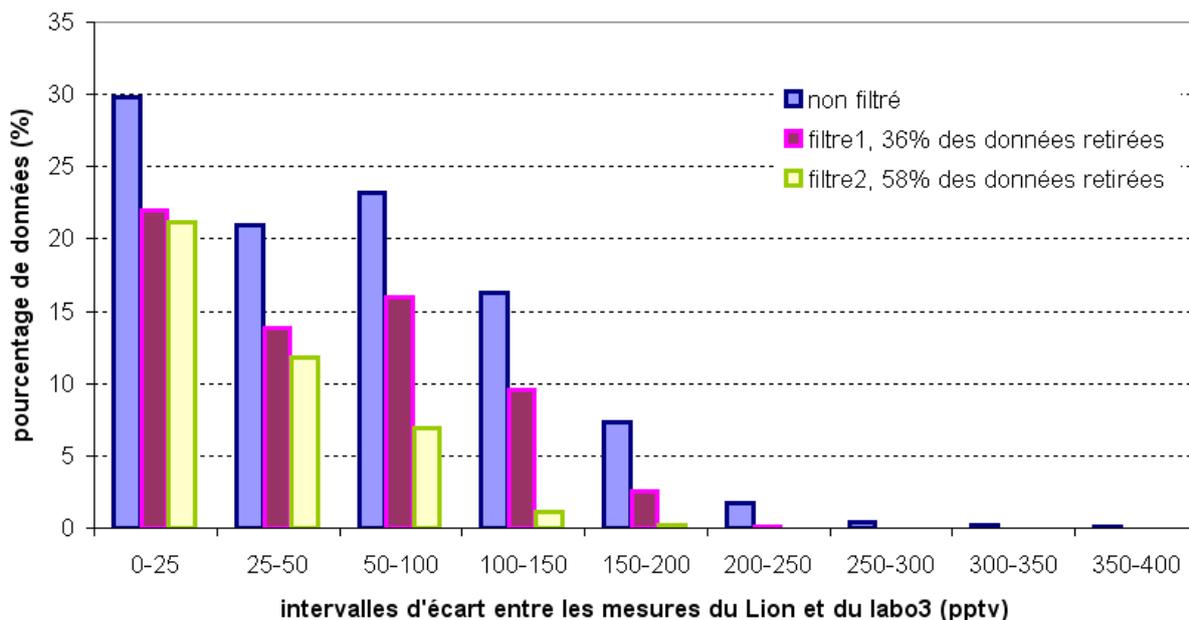


Figure 3-13 – Distribution des écarts des mesures réalisées au labo3 et au Lion pour différents filtres de sélection des données contaminées. Filtre 1 = élimination des mesures par vent faible ($WS < 4$) et par direction défavorable ($330 < WD < 70$ pour le labo3 et $160 < WD < 270$ pour le Lion) ; filtre 2 = filtre 1 + élimination des données par secteur [70-110] pour le labo3. Les distributions sont normalisées sur les mesures non filtrées ($N=12621$).

Afin d'évaluer la qualité des critères météorologiques choisis pour filtrer les données, nous nous sommes intéressés aux écarts observés pendant l'intercomparaison entre le site du labo3 et du shelter iono, et nous avons étudié leur sensibilité par rapport à la direction et à la vitesse du vent (voir Figure 3-14). La mesure de direction du vent étant peu représentative pour des vitesses de vent faible, les données mesurées par vent inférieur à 4 m.s^{-1} (Figure 3-14a, en bleu clair) ne seront pas prises en compte et ne sont présentées qu'à titre indicatif. On constate que les écarts de mesure sont significatifs pour des directions de vent comprises entre 60° et 110° (Figure 3-14a, en vert), ce qui correspond au secteur de vent dans lequel la source inconnue a été précédemment observée. Il faut également noter l'absence d'écarts significatifs pour des directions comprises entre 330° et 60° , ce qui est lié avec le fait que 10% des directions mesurées par des vitesses inférieures à 4 m.s^{-1} sont comprises dans ce secteur de vent, et n'apparaissent pas sur la distribution présentée. En tenant compte de ces mesures pour la distribution des écarts, on observe un écart moyen de 113 pptv pour le secteur 330° - 60° , ce qui confirme que l'impact des combustions est significatif dans ce secteur. Le critère de direction utilisé est donc représentatif des sources locales.

On remarque également une anti-corrélation marquée entre la valeur de l'écart entre les deux sites et la vitesse du vent. On observe des écarts relativement élevés pour des vitesses de vent

inférieures à 10 m.s^{-1} ; ces écarts sont significatifs par rapport à la limite de détection théorique pour des vitesses inférieures à 7 m.s^{-1} .

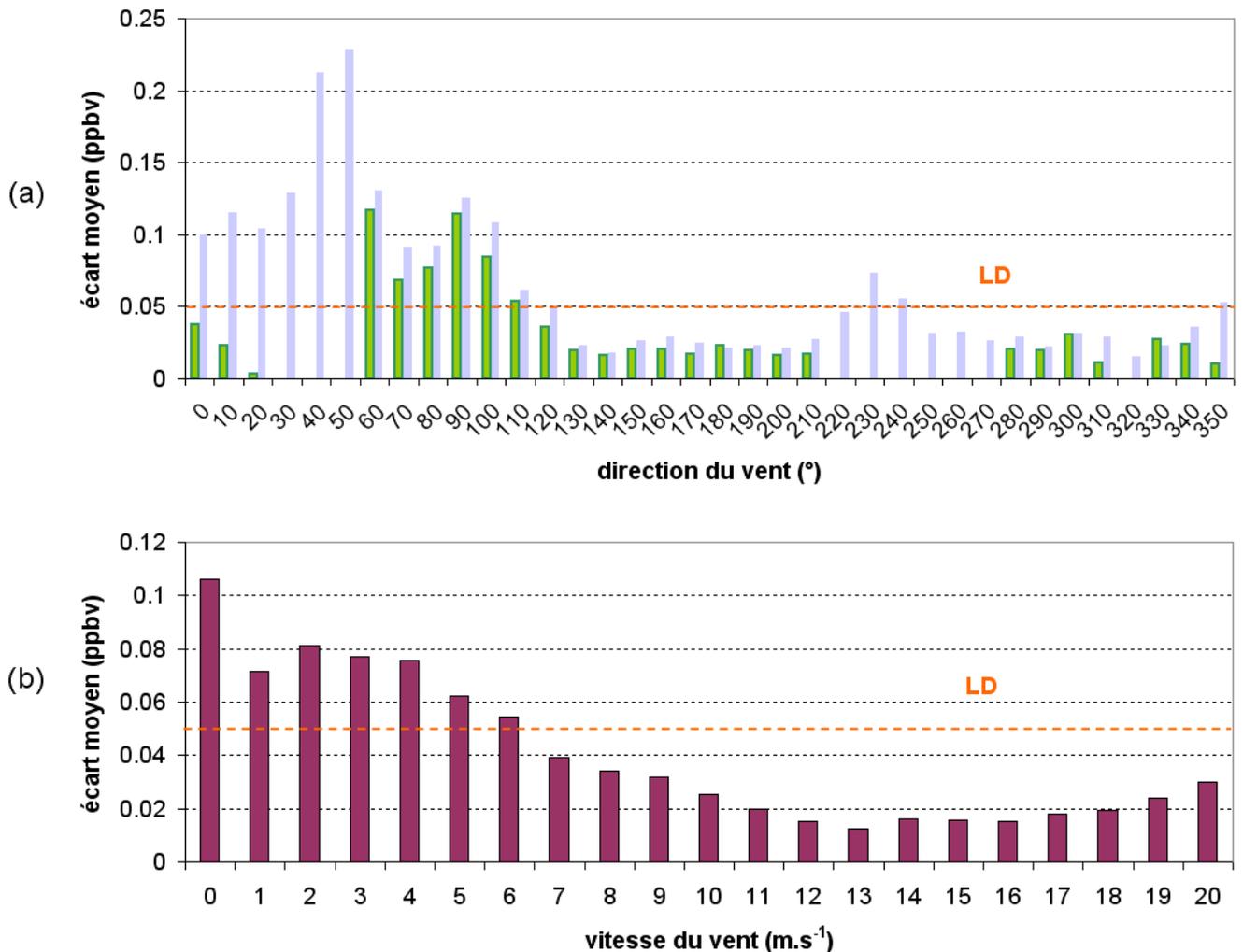


Figure 3-14 - distribution des écarts de mesure entre le site du labo3 et du shelter iono en fonction des paramètres météorologiques (direction (a) et vitesse (b) du vent), pour le mois de novembre 2009. La distribution des écarts en fonction des secteurs de vent (a) fait apparaître les données par vitesse de vent supérieure à 4 m.s^{-1} (en vert) et l'intégralité des données (en bleu clair).

Afin d'optimiser le filtrage des données mesurées par vent faible, nous avons ensuite étudié plus en détail l'impact de la vitesse de coupure du filtre sur la distribution des écarts. La Figure 3-15 présente ainsi la distribution des écarts absolus entre les deux sites (labo3 et shelter iono) selon la vitesse du vent appliquée pour le filtrage des données (Figure 3-15a), et le pourcentage de données retirées après application du filtre (Figure 3-15b). On constate que l'élimination des données mesurées par vitesse de vent inférieure à 4 m.s^{-1} permet de limiter les écarts supérieurs à 100 pptv à 5% des données, et ceux supérieurs à 50 pptv (valeur de la LD) à 17%. Ces pourcentages peuvent encore être réduits à 1% d'écarts inférieurs à 100 pptv,

et 7% inférieurs à 50 pptv en choisissant une vitesse de coupure de 8 m.s⁻¹. Cependant on élimine alors 20% de données supplémentaires.

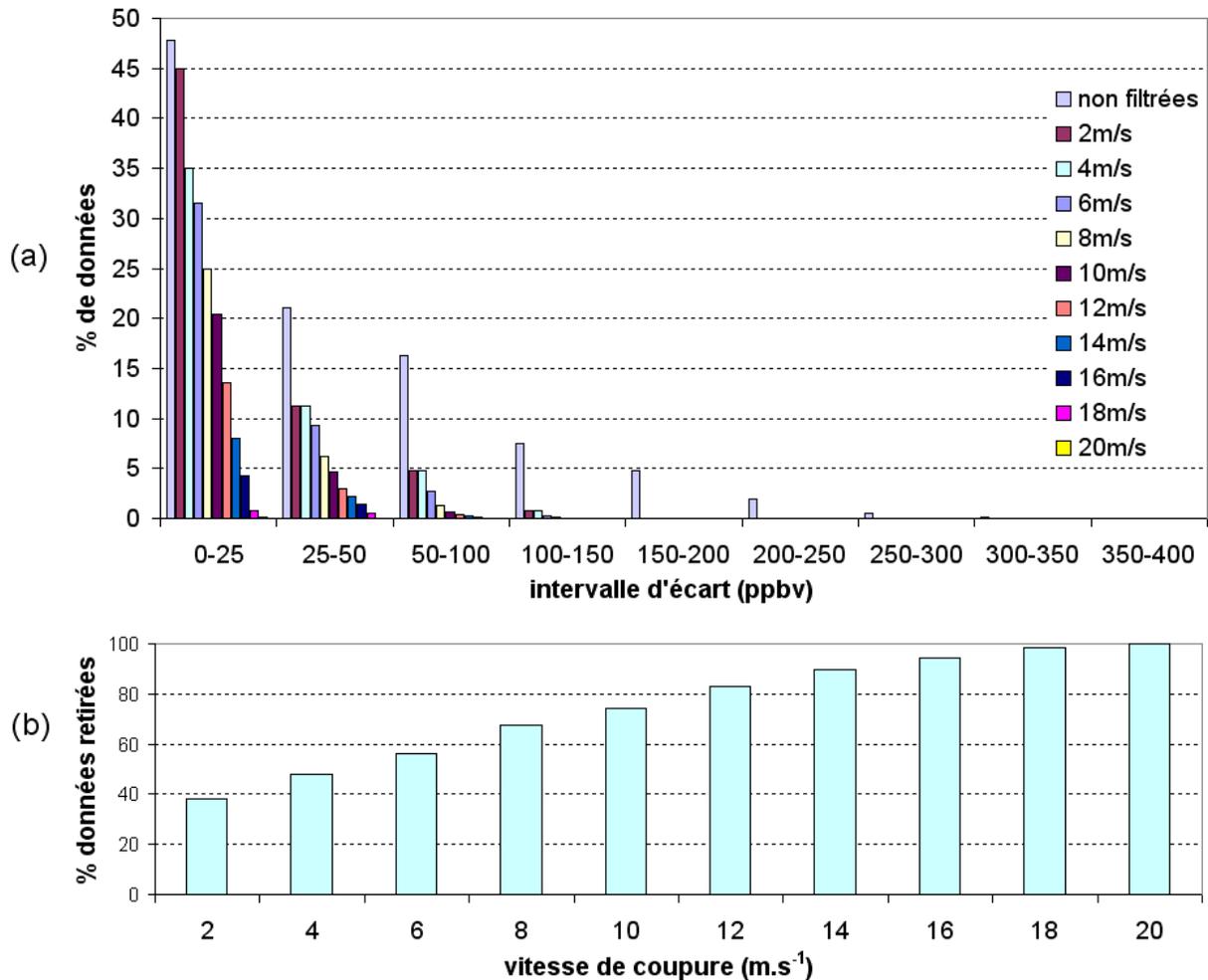


Figure 3-15 - sensibilité des écarts de mesure entre labo3 et shelter iano au critère de vitesse du vent. (a) : distribution des écarts entre les deux analyseurs après filtrage pour différentes vitesses de coupure ; (b) : pourcentage de données restantes après filtrage. Les données correspondant au critère de direction défavorable ($330 < WD < 110$ pour le labo3 et $350 < WD < 70$ pour le shelter iano) sont retirées.

Nous allons évaluer l'importance du choix d'une vitesse de coupure de 4 ou 8 m.s⁻¹ directement sur l'ensemble du jeu de données. L'élimination des données estivales obtenues pour des vitesses de vent inférieures à 8 m.s⁻¹ permet de s'affranchir à 99% des épisodes de contamination impactant la concentration mesurée entre 50 et 100 pptv (voir Figure 3-15). Le jeu de données obtenu après filtrage est présenté par la Figure 3-16, présentant les médianes horaires et leur interpolation après filtrage de type « Robust Spline » (Bloomfield et Steiger, 1983), en fonction de la vitesse de coupure utilisée pour le critère de vent faible. L'interpolation réalisée sur les données non filtrées montre une surestimation entre 20 et 100 pptv des teneurs atmosphériques mesurées au labo3 selon le type de filtre et selon la période

de l'année. D'autre part, on constate que la variation saisonnière du rapport de mélange du formaldéhyde est peu dépendante de la vitesse de coupure entre 4 et 8 m.s⁻¹. L'écart entre les interpolations réalisées à partir des données filtrées à 4 et à 8 m.s⁻¹ est maximal au mois de novembre 2009, pour lequel il atteint une valeur moyenne de 20 pptv. Pour l'étude des variations saisonnières, le critère de vent faible peut donc être défini à 4 m.s⁻¹ afin de conserver un maximum de données estivales.

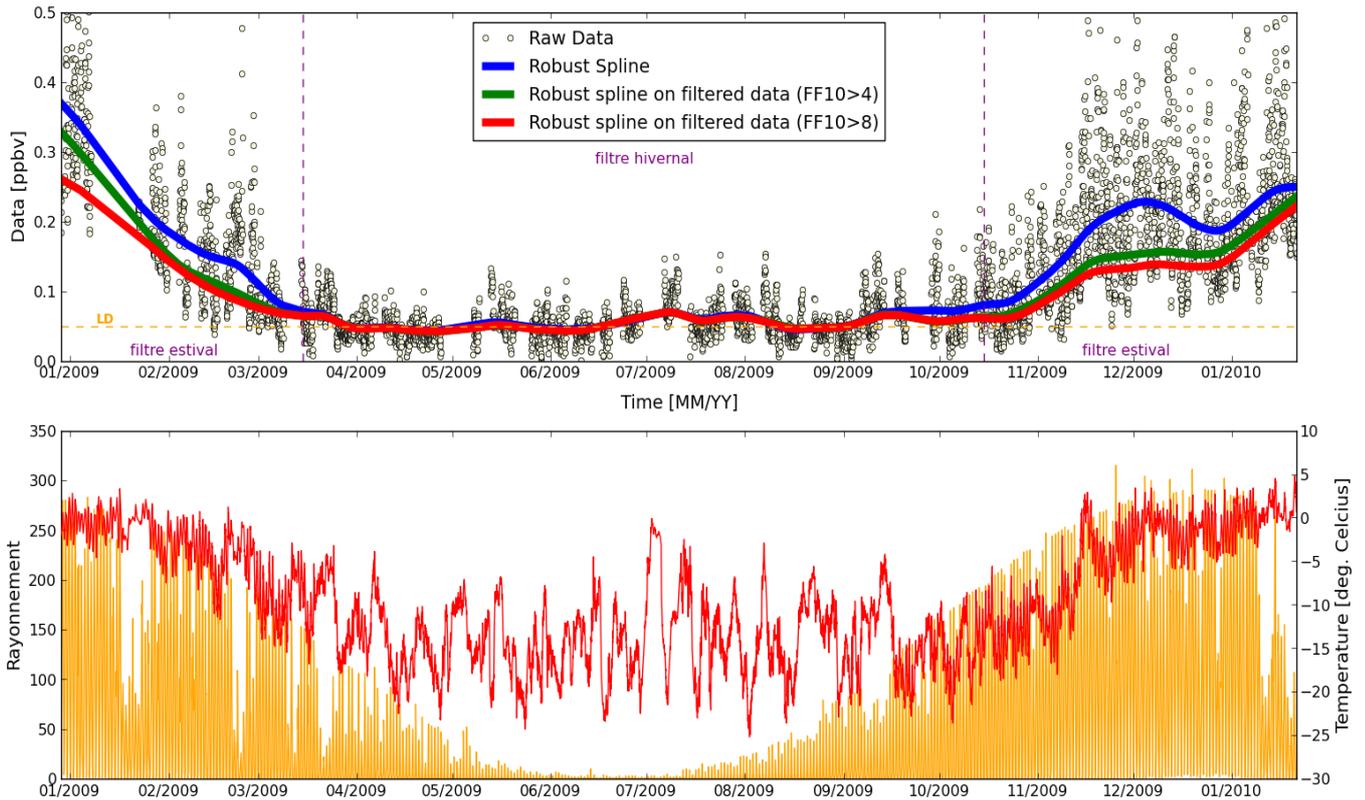


Figure 3-16 - jeu de données annuel obtenu pour le site du labo3 (cercles noirs, médianes horaires). Les lignes représentent l'interpolation des données (Robust Spline, voir texte), réalisée à partir des médianes horaires brutes (ligne bleue) et filtrées (WS>4 m.s⁻¹ en vert, WS>8 m.s⁻¹ en rouge). Les filtres éliminent également les données mesurées par direction défavorable (330<WD<70 l'hiver, et 330<WD<110 l'été). Les enregistrements de rayonnement global (en orange) et de température (en rouge) sont reportés à titre indicatif.

Il faut néanmoins noter que le critère de vent faible n'élimine pas les données de façon symétrique au cours de la journée pendant la période estivale. Ceci est dû à la météorologie particulière du site, avec des situations fréquentes de vent faible à partir de la mi-journée. La Figure 3-17 présente la distribution des vents de vitesse inférieure à 4 m.s⁻¹ au cours de la journée, pour le mois de novembre 2009. Cette distribution est centrée sur l'après-midi, ce qui peut poser problème en ce qui concerne l'étude des cycles journaliers. En effet la majorité des auteurs observant des cycles diurnes de formaldéhyde en région polaire rapportent un

maximum l'après-midi (Riedel *et al.*, 1999; Grannas *et al.*, 2002; Jacobi *et al.*, 2002). Dans notre cas, l'application du filtre éliminant les données par vent faible risque de nous conduire à sous-estimer l'amplitude des variations journalières. Les cas d'étude des variations journalières seront donc choisis judicieusement sur des journées ne présentant pas de contamination par les sources locales. Ce point sera discuté plus en détail dans le chapitre 4.

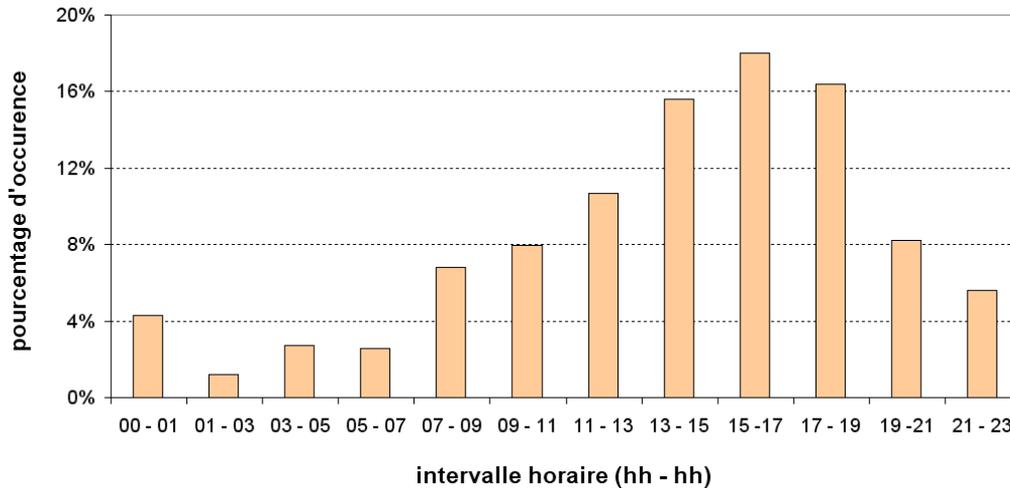


Figure 3-17 - Distribution des situations de vent faible (vitesse inférieure à 4 m.s-1) au cours de la journée.

La comparaison inter-sites menée lors de la campagne d'été 2009-2010 a donc permis de mettre en évidence l'existence d'une ou plusieurs sources inconnues de contamination estivale en formaldéhyde s'additionnant aux combustions de la base, et impactant directement un secteur s'étendant jusqu'à 110° sud-est pour le labo3, ainsi que les valeurs mesurées par vent faible (mais n'affectant que 5% des mesures réalisées au shelter iono). Si l'impact total de la contamination peut atteindre 250 pptv sur les moyennes horaires au labo3, il reste limité à une cinquantaine de pptv sur les valeurs moyennes sur plusieurs jours. Les variations diurnes observées au labo3 étant contaminées par ces sources, il était donc nécessaire de conduire une seconde campagne de comparaison visant à observer ces variations dans un lieu non contaminé, et destinée également à caractériser plus précisément la source locale et à en quantifier l'impact potentiel sur les valeurs obtenues au Shelter Iono.

A l'issue de ces campagnes, nous disposons de :

- mesures continues au labo3 entre janvier 2009 et janvier 2010, impactées de novembre à mars par la contamination d'une source locale inconnue, avec des cycles diurnes estivaux d'amplitude comprise entre 60 et 300 pptv dont les valeurs maximales peuvent être

surestimées jusqu'à 250 pptv. Au total, 19 cycles journaliers sont mesurés par vitesses de vent supérieures à 8 m.s^{-1} , et présentent une amplitude moyenne de 60 pptv.

- 20 jours de mesures continues au shelter iono, incluant 11 jours présentant des cycles diurnes marqués d'amplitude comprise entre 30 et 240 pptv mais potentiellement surestimés à cause de la source locale. En retirant les données mesurées par vitesse de vent inférieure à 8 m.s^{-1} pour éliminer la contamination de façon certaine, quatre journées présentant des cycles diurnes de 40 pptv d'amplitude peuvent être isolées.

- 7 jours de mesures continues dans le container du Lion, non impactées par la source locale inconnue et avec deux journées présentant une variation journalière marquée, d'environ 40 pptv d'amplitude.

Pour augmenter le nombre de journées non contaminées, et donc quantifier correctement l'amplitude des variations journalières de la concentration atmosphérique du formaldéhyde, une nouvelle campagne de comparaison était nécessaire sur la période estivale (entre octobre et mars). Le deuxième but de cette campagne était de déterminer la nature de la source de contamination additionnelle estivale.

3. La campagne d'été 2010/2011 et l'identification de la source manquante

3.1. Comparaison Shelter Iono / Container Lion

Pour identifier la source manquante et pour augmenter la statistique du jeu de données de mesures estivales non contaminées (permettant de répondre à la question des cycles journaliers), deux sites de pompage ont été choisis (résultats obtenus par Preunkert et Legrand) :

- un analyseur a été installé au shelter iono (SN39) à partir de décembre 2010, ce local offrant le meilleur compromis entre accessibilité et éloignement sur l'île des Pétrels,
- le second appareil a été mis en place dans le container du Lion (SN50) pendant environ 15 jours, malgré les difficultés d'accès.

Pendant toute cette campagne, les deux appareils ont été installés dans des caisses thermostatées permettant de supprimer les éventuels artéfacts liés aux variations de

température ambiante (voir Chapitre 2). Les résultats de cette comparaison sont présentés dans la Figure 3-18. Après élimination des données à haute-résolution contaminées par les combustions de la base et la source locale par vent faible, l'écart moyen entre les moyennes horaires des concentrations de HCHO mesurées sur les deux sites est réduit à 35 pptv. Cette valeur est inférieure à la limite de détection des appareils. On remarque cependant que les moyennes horaires des mesures sur le site du Shelter Iono après filtrage peuvent être augmentées par la source locale à hauteur de plus d'une centaine de pptv par rapport à celles mesurées sur le Lion, pour quelques rares événements (moins de 5% sur les 13 jours de mesures). Ces événements correspondent à des situations de vent faiblissant à moins de 10 m.s⁻¹, ce qui rejoint l'observation précédente concernant les valeurs par vent faible : dans de rares cas, les émissions par la source locale semblent être suffisamment fortes pour impacter les valeurs mesurées pour des vitesses de vent inférieures à 10 m.s⁻¹ et de directions variant entre 90 et 170°.

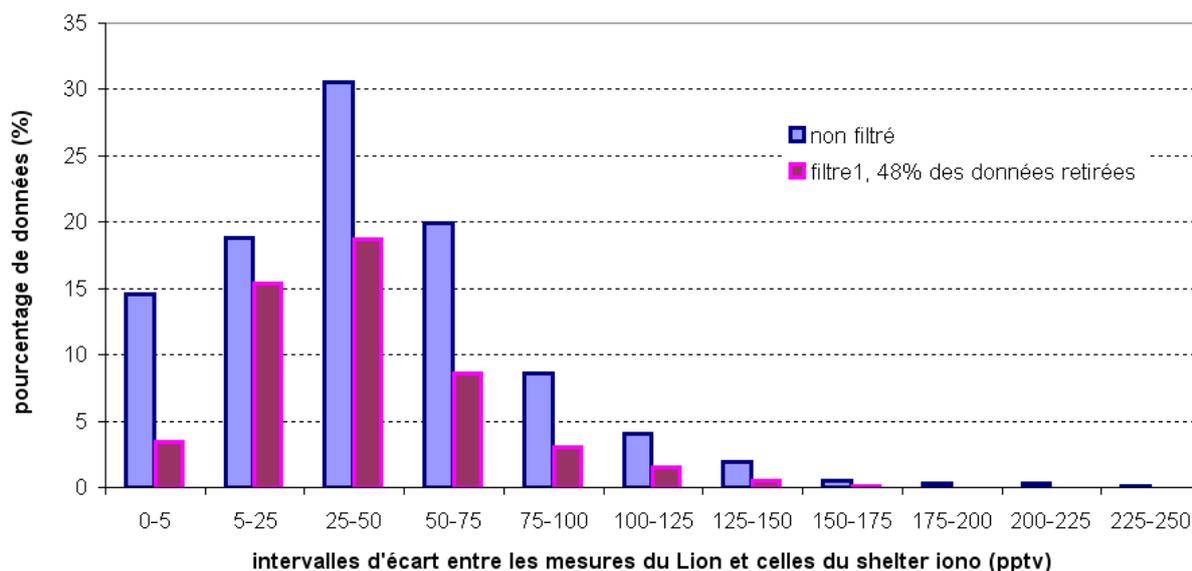


Figure 3-18 - comparaison des moyennes horaires de HCHO mesurées sur le Lion et au shelter Iono. Le filtre 1 élimine les mesures par vent faible ($WS < 4$) et par direction défavorable ($350 < WD < 60$ pour le shelter iono et $160 < WD < 270$ pour le Lion).

Afin de vérifier que les écarts de direction et de vitesse entre les masses d'air arrivant sur la station Météo France et sur les lignes de prélèvement ne sont pas significatifs, une seconde station météorologique a été installée au shelter iono (à 500m de la station Météo France), à une hauteur de 4m. Des écarts non systématiques entre les vitesses de vent relevées par la station Météo France et la seconde station ont pu être observés dans certains cas de vent faible, avec une surestimation de l'ordre de quelques m.s⁻¹ probablement liée à la situation

orographique différente, et pouvant expliquer les 5% d'évènements d'écarts présentés précédemment.

Cette campagne a permis d'ajouter 6 jours de mesures montrant une évolution journalière marquée (amplitude d'environ 30 pptv) du rapport de mélange du formaldéhyde sur le site du shelter iono dans des conditions où l'on peut éliminer toute contamination : retrait des valeurs par direction défavorable ($350^\circ < WD < 50^\circ$) et par vitesse de vent inférieure à 8 m.s^{-1} . Leur étude sera détaillée dans le chapitre 4. Les mesures sur le site du Lion ont permis d'obtenir 10 jours de mesures continues sur ce site très peu impacté par la contamination des combustions uniquement ; malheureusement la météo lors de l'utilisation de ce site n'a pas permis d'observer de cycles diurnes.

3.2. Identification de la source locale additionnelle

Une source de contamination locale impacte donc le secteur 330° nord – 110° est par rapport au labo3, mais semble également suffisamment dispersée sur l'île des Pétrils pour impacter dans certains cas le site du shelter iono. Peu de sources potentielles pouvaient être envisagées : en dehors des quelques passages de véhicules sur la route menant au dortoir-été (voir Figure 3-7), seule la présence d'une avifaune très abondante sur toute l'île des Pétrils pouvait alors être considérée. La présence des manchots Adélie constitue une source très importante de matière organique sur l'île, tant par le guano des individus sur site que par les sols ornithogéniques qui constituent la quasi-totalité des surfaces déneigées. Le guano accumulé sur la banquise par la colonie de manchots Empereur constitue également un réservoir important de matière organique, mais il reste relativement éloigné des sites de prélèvement. D'autre part, le substrat organique présent sur toutes les colonies de manchots Adélie héberge également une quantité extrêmement forte de bactéries (Delille, 1987; Ramsay, 1983). La question se posait donc de savoir si ce substrat organique pouvait émettre dans l'atmosphère un certain nombre de composés organiques volatils (COVs) dont du formaldéhyde, en invoquant plusieurs mécanismes éventuels : dégradation bactérienne de la matière organique, oxydation photochimique ou encore émissions de COVs photolysables. Pour le formaldéhyde, aucune donnée bibliographique ne venait étayer cette hypothèse ; seule une étude très récente (Zhu *et al.*, 2009) avait envisagé l'émission d'oxydes d'azote, de dioxyde de carbone et de méthane à partir de guano de manchots et de sols ornithogéniques, et

quantifié leurs émissions par ces substrats. Cette étude, menée sur des colonies de manchots Adélie, mentionne des émissions de méthane lors de cycles gel/dégel pouvant atteindre jusqu'à $0.183 \text{ mg CH}_4\text{-C kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ sous forçage de température (simulation de cycles gels/dégel). Pour le cas extrême d'une masse de substrat de 100 kg réparti sur 100 m^2 émettant dans une couche de 10m les émissions correspondantes sur une durée de 6 heures atteindraient 150 ppbv, soit 10% de la concentration de méthane atmosphérique. Les émissions de HCHO indirectes par oxydation du méthane émis par ces sols peuvent donc être négligées devant celles provenant de l'oxydation du réservoir atmosphérique de méthane.

Cependant, au vu de l'omniprésence des manchots Adélie sur l'île des Pétrels (voir Figure 1-7 dans le chapitre 1), l'un des objectifs de la mission 2010/2011 concernant le formaldéhyde était d'examiner si l'on pouvait effectivement exclure leur guano en tant que source de formaldéhyde atmosphérique. Plusieurs tests qualitatifs ont donc été effectués sur le site de mesures du shelter iono afin de vérifier si le guano des manchots est susceptible d'émettre directement du formaldéhyde dans l'atmosphère. La mesure simultanée des émissions de plusieurs COVs comme l'acétaldéhyde, l'acétone, l'acide acétique et l'acide formique ainsi que HCHO, et de l'ammoniac NH_3 , a permis de montrer que le formaldéhyde est de loin le composé le moins impacté par les émissions par les sols ornithogéniques, avec une perturbation atteignant 1 ppbv au maximum (Legrand *et al.*, soumis, voir Annexe 3). Ce test révèle donc l'existence d'émissions directes de plusieurs COVs, dont le formaldéhyde, par le guano de manchot. Il faut noter que les niveaux mesurés lors de ces tests constituent des valeurs extrêmes d'émissions directes par du guano concentré. Les émissions réelles sont donc beaucoup plus faibles du fait d'une part du lessivage des sols par les eaux de fonte, et d'autre part de la dilution atmosphérique de la source.

Au cours de cette récente mission, l'influence des émissions par les sols ornithogéniques a été étudiée en mesurant les gradients de concentration pour différentes hauteurs de pompage au dessus d'une flaque d'eau de fonte située en aval des colonies de manchots Adélie proches du shelter. La ligne de pompage de l'un des deux analyseurs a été placée soit à 10 cm au dessus de cette flaque, soit à 3.3 m au dessus du sol, tandis que celle du second analyseur restait fixe à 2m du sol. L'excellente reproductibilité entre les deux appareils installés avec la même ligne d'aspiration a été vérifiée (voir Figure 3-9). Pour le pompage situé à 10 cm au dessus de la flaque, une augmentation moyenne de 24 pptv a été observée en journée par rapport à celui situé à 2m du sol, pour une vitesse de vent moyenne de 6.3 m.s^{-1} et des températures

supérieures à $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aucun écart n'a été mesuré pour les valeurs de nuit, pour une valeur moyenne de vitesse de vent de $9\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et des températures inférieures à $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bien que cette valeur de 24 pptv soit inférieure à la limite de détection des appareils, la très bonne reproductibilité atteinte au cours de cette série de mesures (voir paragraphe 2.3) permet de penser que cette valeur est significative d'émissions se produisant par vent faible et température élevée. Les émissions par les sols semblent donc susceptibles de se produire pour des températures atmosphériques supérieures à $\sim -7^{\circ}\text{C}$. Il faut noter que la température mesurée par la station météorologique n'est pas représentative de celle des sols ornithogéniques lors de journées à très forte insolation : cette température limite ne constitue donc qu'un seuil indicatif. L'alternance des hauteurs de pompage du premier analyseur entre 10 cm et 3.3m (le second étant fixe à 2m) lors d'une journée propice à de fortes émissions (vent très faible de vitesse inférieure à $4\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et température moyenne de 0°C) semble confirmer l'existence d'un gradient vertical de concentration au dessus du sol sur les premiers mètres (environ $10\text{ pptv}\cdot\text{m}^{-1}$). Aucun gradient n'a pu être observé lors d'une période de vent moyen de $9\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et de température moyenne de -4°C . Ces observations démontrent l'existence d'émissions directes de formaldéhyde par les sols ornithogéniques dans certaines situations de vent faible propices à la contamination, que nous avons précédemment observées dans le paragraphe 2.3. Par situation de vent très faible (en dessous de $4\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), les émissions sont fortes et quasi systématiques l'été ; elles deviennent très rares pour des vitesses supérieures à $10\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Il semble également que les températures élevées (supérieures à environ -7°C) conditionnent ces émissions.

Si l'étude des variations saisonnières de cette source sort du cadre de ce travail, nous pouvons néanmoins en faire une description rapide. Cette source locale de contamination par les sols ornithogéniques se met en place progressivement à partir de la fin du printemps austral selon les conditions météorologiques, en particulier l'ensoleillement, la température, et l'albédo de ces sols selon la surface enneigée. La nidification des manchots Adélie sur le site au cours de l'été austral augmente fortement la quantité de substrat susceptible d'émettre du formaldéhyde, avec un pic d'émission autour de janvier. Après le départ des manchots, la diminution de la température et de l'insolation ainsi que les chutes de neige recouvrant les sols implique un arrêt des émissions à la fin de l'été austral (mi-mars). Toutefois, l'étude de l'impact de cette source sur les teneurs en acides carboxyliques menée par Legrand et al. (soumis, voir en Annexe 3) démontre que des conditions météorologiques particulières conditionnent ces émissions, en particulier l'insolation et l'humidité des sols. Les émissions

sont ainsi maximales sous l'action d'une forte insolation combinée à une forte humidité des sols consécutive à des chutes de neige, l'été austral 2010/2011 constituant un cas extrême d'émission par les sols, en lien avec de fortes chutes de neige suivie de périodes très ensoleillées associées à des températures douces. Ce constat permet de définir la période d'utilisation des filtres de sélection des données potentiellement contaminées (voir Figure 3-16) :

- application du critère de direction incluant le secteur de la station ($70^{\circ} < WD < 330^{\circ}$ pour le labo3) et de vent faible ($WS < 4$) sur la période hivernale, de mars à octobre,
- application du critère de direction incluant la source locale ($110^{\circ} < WD < 330^{\circ}$ pour le labo3) et de vent faible ($WS < 4$) sur la période estivale, de novembre à février.

En ce qui concerne l'étude des variations journalières estivales, les valeurs mesurées par vitesse de vent inférieures à 8 m.s^{-1} ont été retirées (en plus de l'application du critère de direction), car à une échelle journalière la sensibilité à une contamination locale par vent faible est plus importante.

4. Conclusion sur les sources locales de contamination

L'étude des impacts des contaminations locales sur les teneurs atmosphériques de formaldéhyde était rendue nécessaire de par l'absence de « secteur propre » sur la station Dumont d'Urville, contrairement à d'autres bases antarctiques.

Nous avons pu démontrer que les émissions par les combustions de la base, bien que présentes toute l'année, avaient un impact relativement limité (de l'ordre de 150 pptv au maximum sur les moyennes horaires, et diluées très rapidement) par rapport à celles uniquement estivales de la source locale constituée par les sols ornithogéniques (jusqu'à plus de 200 pptv sur l'amplitude des variations journalières). Nous avons également défini des critères météorologiques permettant d'éliminer du jeu de données les épisodes de contamination. D'autre part, nous avons pu mettre en évidence que ces émissions ne se produisent qu'au dessus d'une température atmosphérique limite d'environ -7°C et pour des vents faibles de vitesse inférieure à 4 m.s^{-1} .

Les critères de filtrage des données incluant cette source ont été appliqués sur la période estivale, de novembre à mars ; les données d'hiver n'ont reçu qu'un traitement destiné à

éliminer les valeurs impactées par les combustions locales. Au total, les situations défavorables représentent 20% à 50% du temps de mesure sur le site du labo3 selon le filtre utilisé et selon la saison. La mise en place des analyseurs sur le site du shelter iono lors de l'hivernage 2011/2012 et sur le site du Lion lors des campagnes d'été à partir de 2010 a permis de limiter ces situations défavorables, et d'obtenir des mesures non contaminées pour des secteurs de vent nord à sud-est. Nous avons donc pu démontrer qu'il était possible d'étudier le formaldéhyde troposphérique sur la station Dumont d'Urville sous réserve de prendre en compte correctement les sources locales, anthropiques et naturelles, susceptibles d'impacter les mesures. La mise en évidence d'émissions directes de formaldéhyde par le guano et les sols ornithogéniques a des conséquences importantes pour les stations de mesure d'atmosphère propre situées en région côtière à proximité de colonies aviaires, pour lesquelles ce facteur doit être pris en compte.

Chapitre 4.

Le bilan du formaldéhyde troposphérique en zone côtière Antarctique

1. Les mesures de HCHO obtenues et leur représentativité géochimique

1.1. Présentation des données

1.1.1. Cycle annuel du HCHO à Dumont d'Urville

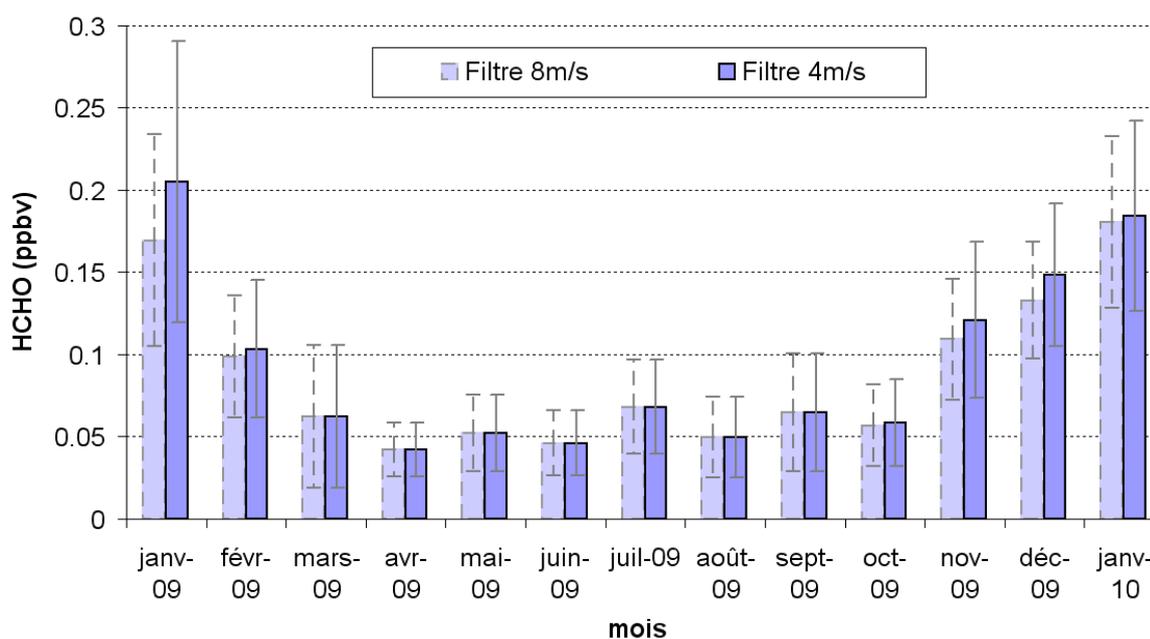


Figure 4-1 - Cycle annuel de HCHO mesuré à Dumont d'Urville (valeurs moyennes mensuelles en pptv \pm écart-type), réalisé à partir du critère de filtrage le moins strict (4m.s-1, en bleu). A titre indicatif, les moyennes mensuelles réalisées à partir du filtrage le plus strict sont également reportées (8m.s-1, en bleu clair).

Les mesures de HCHO obtenues au cours de cette étude ont été présentées au chapitre 3 (voir Figure 3-16). Les données brutes couvrent la période entre début janvier 2009 et fin janvier 2010 de façon quasi-continue, avec une résolution de 30 secondes. La spécificité du site nous impose cependant de corriger ce jeu de données, du fait des sources locales de contamination de la station (combustions anthropiques et manchots). Cette correction a été décrite en détail

dans le chapitre 3, et a été réalisée par un filtrage basé sur les données météorologiques locales.

Les résultats des mesures filtrés de HCHO à l'échelle du cycle annuel sont présentés par la Figure 4-1, avec un résumé statistique mensuel présenté dans le Tableau 4-1. Les moyennes horaires et mensuelles ont été réalisées à partir des données de résolution 30s filtrées (voir chapitre 3). On remarque que le type de filtre utilisé (direction défavorable et vitesse du vent inférieure à 4 ou 8 m.s⁻¹) a peu d'influence sur le cycle annuel, avec un seul mois présentant un écart lié au filtrage de 30 pptv (janvier 2009). Les données présentées par la suite correspondent à celle du filtrage selon direction défavorable et vent faible (4m.s⁻¹). Le cycle annuel présente des variations saisonnières marquées et corrélées avec le cycle annuel de radiation, avec un maximum estival atteignant 205 pptv au mois de janvier et un minimum hivernal de 54 pptv. Les valeurs estivales (novembre à février) présentent une plus forte dispersion qui sera discutée par la suite. Un autre point important à remarquer est la brusque augmentation de la concentration de HCHO au printemps : celle-ci se produisant à la mi-novembre, elle demeure peu visible sur ce type de représentation basé sur les valeurs moyennes mensuelles. En revanche cette hausse soudaine apparaît beaucoup plus clairement dans les moyennes horaires (voir Figure 3-16 du chapitre 3, sur laquelle sont également reportés les enregistrements de température et d'insolation).

Tableau 4-1 – Valeurs mensuelles de HCHO mesurées (moyenne, médiane et écart-type réalisés à partir des données filtrées à la résolution de 30s)

mois	HCHO mesuré (pptv)			Pourcentage de secteur	
	moyenne	médiane	écart-type	continental	marin
janv-09	205	168	86	55	13
févr-09	103	94	42	69	9
mars-09	62	58	43	52	22
avr-09	42	41	16	68	11
mai-09	52	51	23	72	9
juin-09	46	44	20	70	14
juil-09	68	65	28	67	17
août-09	50	44	24	64	18
sept-09	65	64	36	77	10
oct-09	58	56	26	69	15
nov-09	121	114	48	74	7
déc-09	148	140	44	70	11
janv-10	184	177	58	56	25

1.1.2. Cycles journaliers

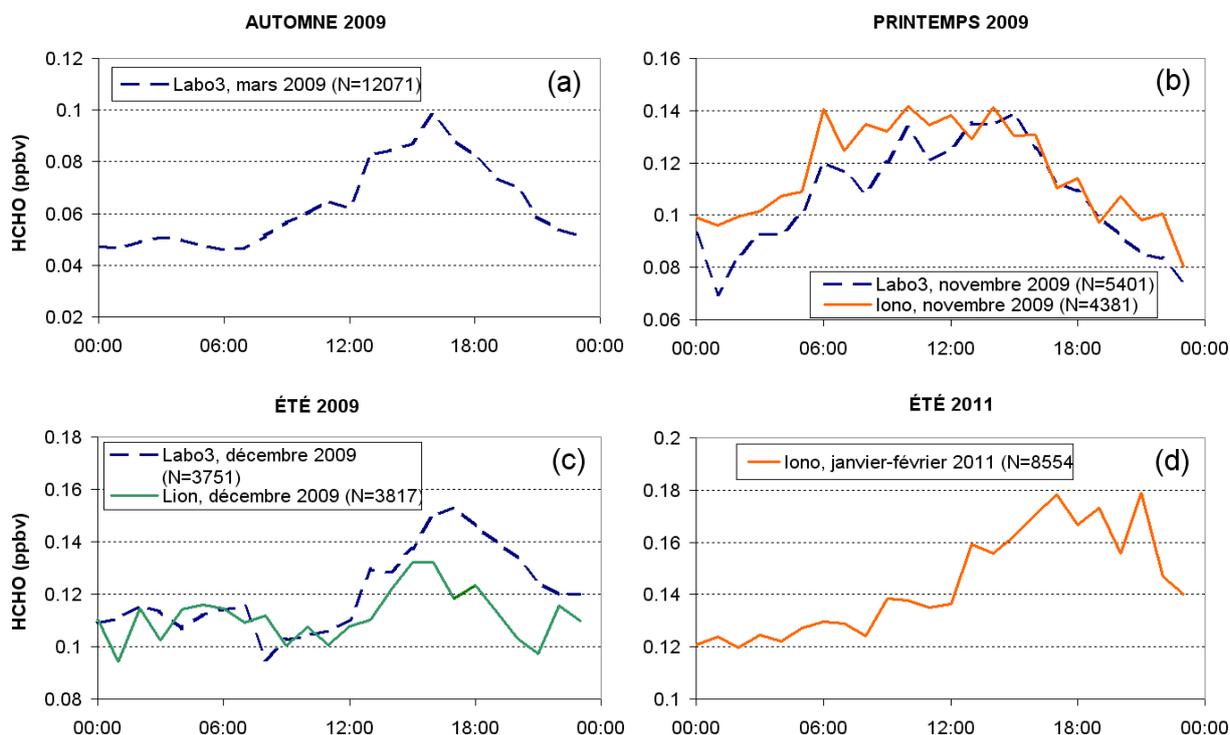


Figure 4-2 - Cycles journaliers moyens observés à Dumont d'Urville à l'automne (a), au printemps (b), et en été ((c) et (d)). N représente le nombre de points de mesures. Aucun cycle journalier n'est observé en hiver.

Dans le jeu de données brutes, un cycle journalier très marqué est très souvent observé au printemps, en été et à l'automne, mais pas en hiver ; la prise en compte de ce cycle est responsable de l'augmentation de la dispersion des mesures à ces saisons. Ce cycle journalier présente toutefois un recouvrement potentiel avec une contamination locale en milieu de journée. Ceci s'explique par l'affaiblissement systématique de la vitesse du vent en fin de matinée jusqu'à la fin d'après-midi (Périard et Pettré, 1993), qui favorise l'impact des sources de contamination locale. La source locale de contamination liée à la présence des manchots émet significativement par vent faible, ce qui se traduit par un filtrage discriminant en majorité les mesures entre la fin de matinée et la fin d'après-midi. Pour traiter ce problème, nous avons appliqué une correction radicale permettant d'assurer la représentativité des cycles journaliers observés. Au total, 85% de ceux observés au labo3 ont dû être écartés du jeu de données, en retirant d'une part les données potentiellement contaminées en appliquant le filtre le plus strict (directions de vent défavorable et vitesse inférieure à 8 m.s^{-1} , voir chapitre 3) et d'autre part les cycles incomplets (retrait des cycles n'ayant pas de données pendant plus de deux heures). Les résultats séparés par saison sont présentés par la Figure 4-2. Les mesures

d'été ont été séparées par campagne : décembre 2009, et janvier-février 2011. Ces résultats correspondent à 18 journées réparties sur les campagnes 2009/2010 et 2010/2011 pendant lesquelles un cycle journalier a été observé à Dumont d'Urville, en considérant différents sites (Labo3, Iono et Lion), et en éliminant toute possibilité de contamination. Les cycles journaliers moyens de novembre et décembre 2009 correspondent aux mêmes journées pour les deux sites de mesure (respectivement Iono/Labo3 et Lion/Labo3). L'allure générale du cycle moyen observé entre décembre et mars est en phase avec le cycle journalier de la température de l'air, avec un minimum de nuit (entre minuit et six heures) et un maximum l'après-midi (entre midi et vingt heures, en moyenne autour de 17 heures). Cependant, le cycle présenté pour novembre montre un phasage différent, avec une augmentation de la teneur en HCHO commençant tôt le matin (avant 6 heures) et suivie d'un maximum entre 9 heures et 15 heures. Ce cycle spécifique a été observé sous des conditions d'écoulement catabatique (vent de direction moyenne 140°S, de vitesse moyenne 12 m.s⁻¹ relativement constante), et uniquement au mois de novembre. L'examen d'autres journées de printemps, dont les cycles journaliers ont été écartés par le filtrage des données, montre toutefois que ce cycle spécifique (avec un maximum à midi) n'est pas systématique à cette saison. En effet, d'autres journées de novembre présentent une augmentation de la teneur en HCHO plus tard en journée, comme observé en été et à l'automne. Ce cycle spécifique n'étant pas entièrement représentatif du printemps, nous considérerons pour notre étude des cycles journaliers la moyenne des cycles observés entre décembre et mars. L'amplitude des cycles moyens observés varie entre 35 pptv et 58 pptv, avec une moyenne de 40 pptv.

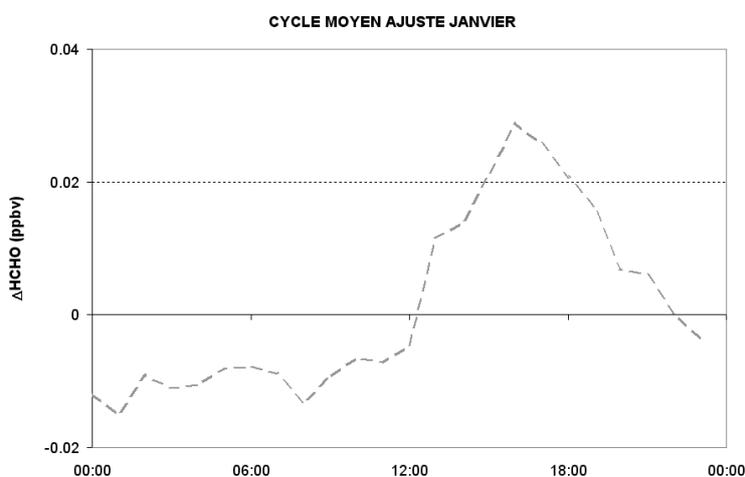


Figure 4-3 - Cycle journalier moyen observé à Dumont d'Urville aux mois de décembre, janvier et mars sur les trois sites d'étude. Le cycle est normalisé par rapport à la moyenne observée.

D'un point de vue géochimique, l'ensemble des cycles moyens présentés correspond à une masse d'air d'origine continentale, en dehors de quelques rares épisodes présentant une situation de mélange entre advection continentale et côtière ou marine, selon les hauteurs des couches considérées. Ces situations sont confirmées par les directions de vent relevées au sol, qui indiquent soit des secteurs côtiers, soit des secteurs continentaux. L'ensemble de ces situations est résumé dans le Tableau 4-2. Les cycles journaliers observés sont donc considérés comme représentatifs de l'écoulement continental advecté sur Dumont d'Urville.

Tableau 4-2 – Synthèse des journées présentant un cycle diurne marqué. Les masses d'air sont codées selon leur origine : continentale (C), côtière (Co) ou marine (M).

AUTOMNE 2009	date	06-mars	07-mars	08-mars	15-mars	16-mars	17-mars	22-mars
LABO3	amplitude (pptv)	60	70	45	40	40	30	60
caractérisation masse d'air	locale	C	M + C	C	C	C	C	Co
	régionale	C	C	C	C	C	C	mix Co/M
PRINTEMPS 2009	date	03-nov	09-nov	13-nov				
LABO3	amplitude (pptv)	30	90	50				
caractérisation masse d'air	locale	C	C	Co				
	régionale	Co	C	C/Co				
ÉTÉ 2009/2010	date	27-déc	28-déc					
LABO3	amplitude (pptv)	40	70					
caractérisation masse d'air	locale	C	C					
	régionale	C/Co	C/Co					
PRINTEMPS 2009	date	09-nov	13-nov					
IONO	amplitude (pptv)	60	45					
caractérisation masse d'air	locale	C	Co					
	régionale	C	C/Co					
ÉTÉ 2009/2010	date	27-déc	28-déc					
LION	amplitude (pptv)	40	20					
caractérisation masse d'air	locale	C	C					
	régionale	C/Co	C/Co					
ÉTÉ 2010/2011	date	14-janv	16-janv	28-janv	30-janv	04-févr	05-févr	
IONO	amplitude (pptv)	60	80	60	50	50	40	
caractérisation masse d'air	locale	Co	Co	C	Co	C	C	
	régionale	C	C	C	C	C/Co	C	

1.2. Caractérisation des masses d'air dans le jeu de données

En raison du filtrage appliqué sur les données brutes, une partie des événements météorologiques locaux est donc retirée systématiquement de l'échantillonnage par ce filtrage : écoulement anabatique/brise de mer et situations locales très stables (vent faible), ainsi qu'une partie des masses d'air arrivant en longeant le glacier de l'Astrolabe, (pouvant être associées soit à des dépressions passant au large de DDU soit à un écoulement catabatique tangentiel, voir la Figure 1-6 du chapitre 1). Nous devons donc caractériser les masses d'air échantillonnées pour connaître leur représentativité d'un point de vue géochimique. Comme nous l'avons déjà présenté au chapitre 1, cette étude a été réalisée sur la base des rétrotrajectoires obtenues à l'aide du modèle HYSPLIT. Les pourcentages de secteurs continental et marin ont été calculés pour l'ensemble des jeux de données présentés précédemment : données brutes non filtrées, et données brutes filtrées à partir des deux critères météorologiques locaux. Les résultats de cette étude sont reportés dans la Figure 4-4, qui présente le pourcentage des masses d'air d'origine continentale et marine effectivement advectées sur le site, et échantillonnées (les calculs étant normalisés sur le nombre total de masses d'air effectivement advectées). Notons tout d'abord que le fonctionnement quasi-continu de notre méthode se traduit généralement par une durée de prélèvement d'environ 5 jours, suivie d'une interruption d'une à deux journées pour la préparation des solutions et la maintenance éventuelle. Les interruptions imposées par les conditions météorologiques peuvent durer plusieurs jours mais restent relativement rares (1 à 2 fois par mois au maximum). Avec notre méthode, les phases de calibrations et zéro représentent 30% du temps de mesures effectif. De ce fait, même sans interruption imposée par de mauvaises conditions météorologiques, notre échantillonnage ne comprend qu'environ 50% du temps réel. On remarque que l'échantillonnage discrimine les masses d'air d'origines continentale et marine de façon similaire : en été, 30 à 60% des masses d'air continentales sont échantillonnées, contre 20 à 50% de celles d'origine marines (respectivement 30 à 50% et 15 à 40% en hiver). Après filtrage des données, 10 à 35% des advections continentales sont conservées en été (25 à 30% en hiver), contre 6 à 30% pour les advections marines en été (10 à 30% en hiver). Le filtrage des données discrimine donc les masses d'air de la même manière selon leur origine. Ce constat a priori non attendu s'explique en fait par l'effet local d'arrivée des masses d'air sur le site, que nous avons déjà décrit au chapitre 1. Rappelons simplement que les masses d'air advectées sur DDU arrivent généralement par l'est ou le nord-est quelle que soit leur

origine ; les directions observées au sol ne correspondent donc pas systématiquement à l'origine de la masse d'air.

Il faut également remarquer que les masses d'air advectées à DDU (barres hachurées) sont majoritairement d'origine continentale : 50 à 70%, contre 10 à 25% d'origine marine. Ceci correspond bien au régime observé localement, avec la mise en place quasi-systématique de l'écoulement continental au cours de la nuit (hors périodes dépressionnaires). Après échantillonnage et filtrage, notre jeu de données ne contient plus que 10 à 35% des masses d'air continentales advectées sur DDU, et 6 à 30% de celles d'origine marine. Toutefois, le filtrage discriminant les masses d'air de la même manière, notre jeu de données filtrées est bien représentatif des masses d'air effectivement advectées à DDU : en été, 61% du jeu de données sont d'origine continentale, et 18% sont d'origine marine (respectivement 70% et 13% en hiver).

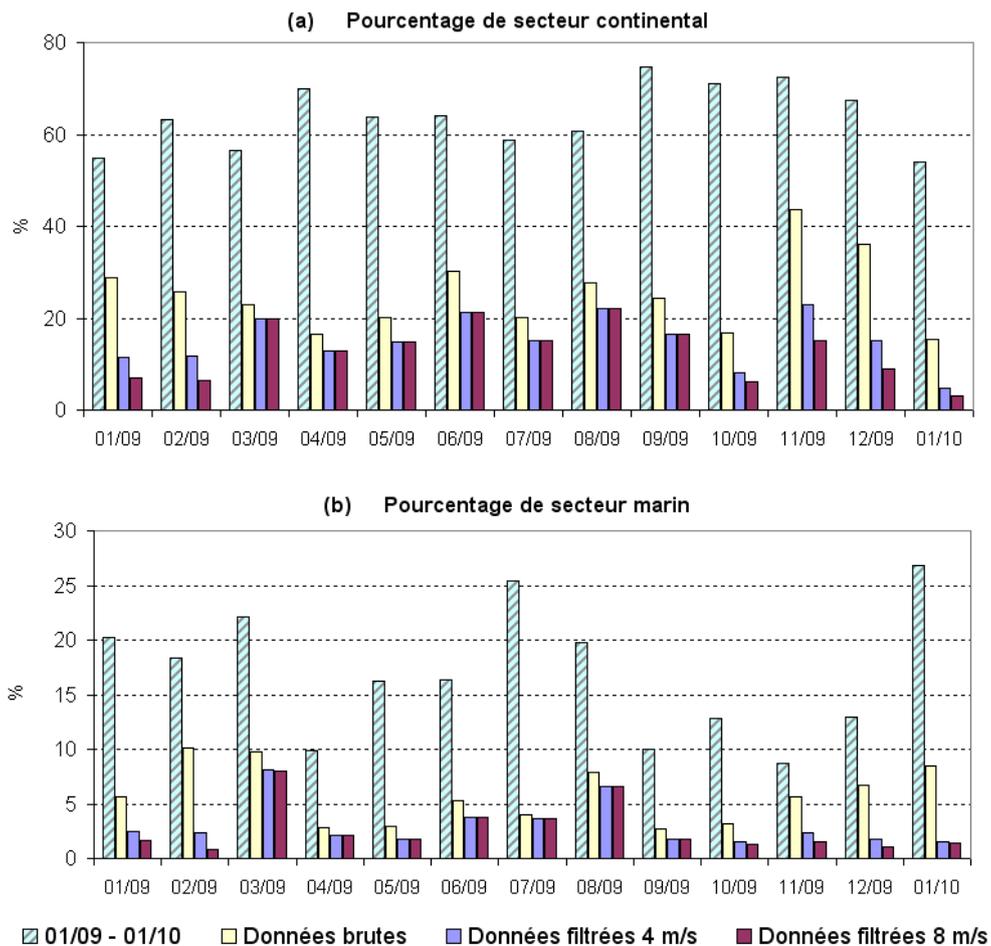


Figure 4-4 – Pourcentages mensuels de masses d'air d'origine continentale (a) et marine (b) selon l'échantillonnage et le filtrage appliqué aux données. Les barres hachurées correspondent à l'ensemble des masses d'air arrivant à Dumont d'Urville sur la période de janvier 2009 à janvier 2010 ; les pourcentages sont normalisés sur ce nombre total de masses d'air effectivement advectées sur le site.

2. Reconstruction des sources et puits en phase gaz du formaldéhyde dans l'atmosphère de Dumont d'Urville

Afin d'étudier les sources et puits de formaldéhyde observé dans la troposphère au dessus de Dumont d'Urville, nous avons développé un modèle de boîte reproduisant la photochimie atmosphérique de HCHO. Plusieurs types de sources et de puits peuvent être proposés pour la production et la destruction du formaldéhyde atmosphérique. En tant qu'intermédiaire réactionnel dans les réactions d'oxydations, on peut tout d'abord envisager sa production en phase gaz à partir du méthane, composé carboné atmosphérique majoritaire dans la troposphère propre, mais aussi à partir d'hydrocarbures non méthaniques (notés par la suite NMHCs) et de composés halogénés. Les puits de formaldéhyde en phase gaz sont la photolyse, l'oxydation par les radicaux OH et celle par les radicaux halogénés. Ce modèle a été développé avec le langage FACSIMILE (MCPA Software), particulièrement bien adapté à la résolution des équations différentielles cinétiques des réactions chimiques. Au total, 41 équations réactionnelles en phase gaz ont été considérées pour construire le modèle. L'ensemble de ces équations, ainsi que les constantes cinétiques de réaction correspondantes est disponible en Annexe 4. La Figure 4-5 présente le schéma des sources et puits photochimiques et physiques que nous avons pris en compte pour notre étude, et souligne le lien entre HCHO et les radicaux HO_x et les NO_x. Les concentrations des précurseurs et intermédiaires dans la production de HCHO sont fixés comme constantes en entrée du modèle, tandis que la concentration en HCHO est une variable numérique calculée. Après avoir expliqué nos choix des principaux paramètres en entrée du modèle, basés sur les conditions rencontrées à Dumont d'Urville, nous discuterons la production et destruction du formaldéhyde en phase gaz uniquement. L'étude des phénomènes de pertes physiques, du transport longue-distance et de la source potentielle que représente le manteau neigeux Antarctique fera l'objet de sections à part.

mise en œuvre (A.Kukui - communication personnelle). Pour cela, nous avons utilisé le modèle TUV (Tropospheric and Visible Ultra-Violet radiation model, Madronich et Flocke, 1998) qui fait référence pour des études de modélisation photochimique. A partir de l'albédo, de la température et pression, des colonnes totales atmosphériques d'ozone, de dioxyde d'azote (NO₂) et de dioxyde de soufre (SO₂), et de l'épaisseur optique d'aérosols, ce modèle calcule l'irradiance spectrale du soleil par condition de ciel clair (beau temps). L'utilisation de ce spectre et des caractéristiques d'un composé (spectre d'absorption, rendement quantique et section efficace d'absorption) permet de calculer sa constante de photolyse. En ce qui concerne les colonnes totales d'ozone de NO₂, des mesures réalisées par un spectromètre SAOZ (Système d'Analyse par Observation Zénithale) intégré au réseau NDACC (Network for the Detection of the Atmospheric Composition Change) sont disponibles pour Dumont d'Urville (données accessibles sur le site : [http://saoz.obs.uvsq.fr/SAOZ_consol_v2.html]). Les valeurs de pression et température sont également disponibles (Météo France) ; et une valeur d'épaisseur optique d'aérosol de 0.05 a été choisie, étant considérée comme représentative d'une atmosphère de fond (Nichol *et al.*, 2003). En l'absence de mesure directe d'albédo, et pour prendre en compte la couverture nuageuse effective, nous avons choisi d'ajuster le modèle sur la base des mesures de rayonnement intégré disponibles à DDU. Nous disposons des valeurs du rayonnement incident global (noté RG, en W.m⁻²) mesuré par la station Météo-France et des valeurs de rayonnement UV, exprimées en dose érythémateuse minimale (plus petite dose de rayonnement UV susceptible d'induire un érythème sur la peau après un temps d'exposition défini), fournies par le LATMOS (Laboratoire Atmosphère, Milieux, Observations Spatiales) (A. Pazmino, communication personnelle). Chacun de ces capteurs est régulièrement étalonné. Cependant, chacun d'entre eux fonctionne sur une plage de longueur d'onde qui lui est propre : le pyranomètre utilisé par Météo-France (Kipp & Zonen 6B) avec une réponse constante entre 335 nm et 2800 nm, alors que le capteur UV-Biomètre du LATMOS (Solar Light UV-Biometer 501) fonctionne efficacement entre 270 nm et 320 nm, avec une réponse non linéaire calibrée afin d'être identique à celle de l'érythème (voir Figure 4-6a).

Le modèle TUV permet de calculer la dose érythémale minimale en appliquant le spectre d'action de l'érythème, identique à celui utilisé pour la calibration du détecteur UV de DDU. Il est donc possible d'ajuster le modèle afin de faire correspondre la valeur de dose calculée avec celle effectivement mesurée par beau temps. L'ajustement se fait par la valeur d'albédo en entrée du modèle. On peut remarquer que l'utilisation de l'albédo comme paramètre

d'ajustement du modèle lui fait probablement perdre son sens physique, puisqu'il dépend alors des erreurs potentiellement induites par le modèle et de l'utilisation de valeurs moyennes pour les autres paramètres d'entrée.

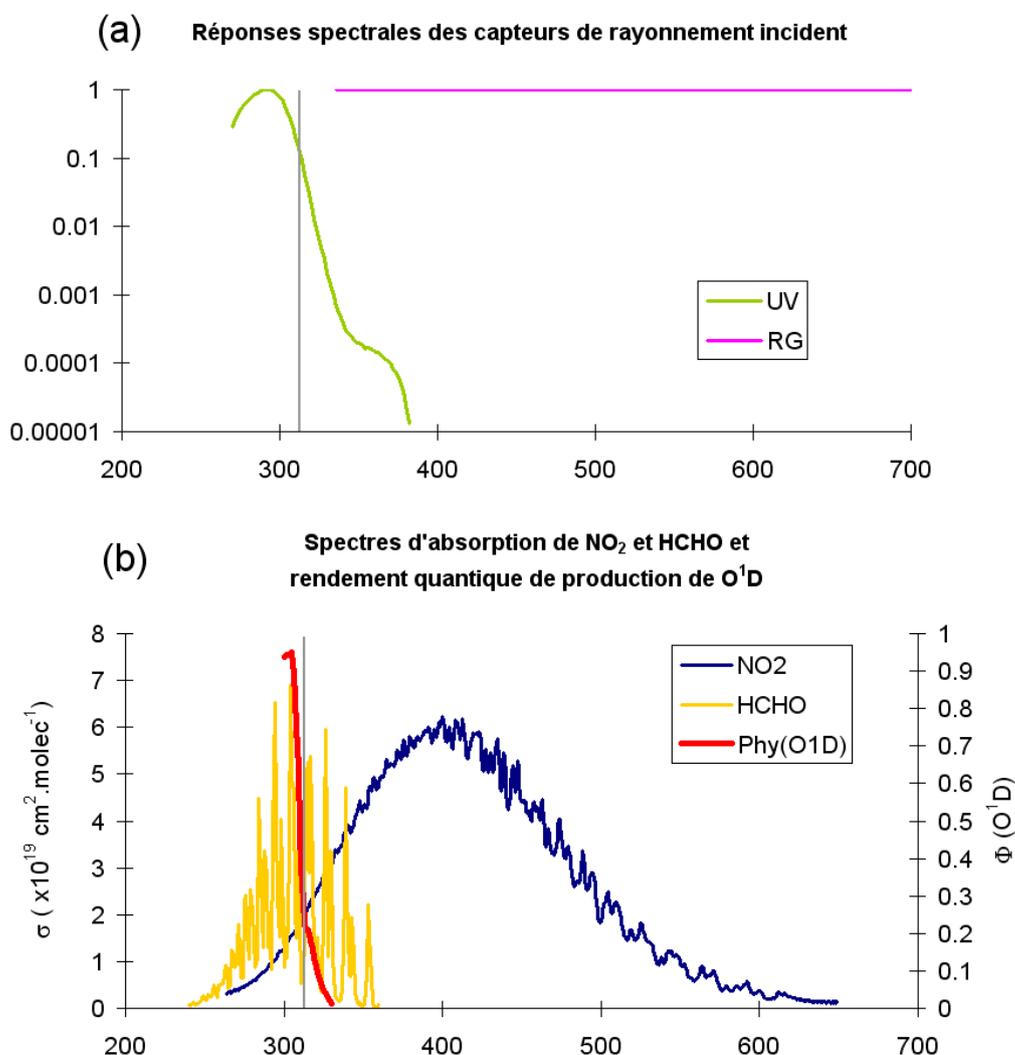


Figure 4-6 – Réponse spectrale des capteurs UV (en vert) et RG (en rose) (a) et spectres d'absorption de NO₂ (en bleu) et de HCHO (en orange), et rendement quantique de production de O¹D) (en rouge) (b), sur la gamme 200-700 nm. Le trait vertical correspond à la longueur d'onde pour laquelle la réponse spectrale du capteur UV est de 10%.

En ce qui concerne la prise en compte de la couverture nuageuse effective, la gamme de longueur d'onde couverte par les deux détecteurs de rayonnement solaire incident (Figure 4-6a) ne recouvre pas l'intégralité du spectre d'absorption de HCHO (Figure 4-6b, en jaune) : seule une partie de la longueur d'onde du spectre d'absorption de HCHO est dans la gamme de longueur d'onde couverte par le capteur RG, tandis qu'une autre partie recouvre la plage de réponse à 90% du capteur UV. Ce recouvrement incomplet nous interdit de normaliser les

constantes de photolyse du HCHO directement sur les valeurs d'UV et RG mesurées. Nous nous appuyons donc sur un calcul utilisant les constantes de photolyse de deux autres composés dont les spectres d'absorption sont chacun situés dans la plage couverte par chaque détecteur : O(¹D) ($\lambda_{\text{absorption}}$ maximale inférieure à 305nm et NO₂ ($\lambda_{\text{absorption}}$ maximale à 400nm) (voir Figure 4-6b). Les travaux de Holland *et al.* (2003), réalisés à moyenne latitude, proposent en effet de calculer les constantes de photolyse J_{HCHO} du formaldéhyde à partir des équations suivantes, formulées sur la base de régressions linéaires sur un jeu de 6000 mesures :

$$J_{(HCHO)mol} = 2.85 \times 10^{-3} \times J_{(NO_2)} + J_{(O^1D)} - 1.5 \times 10^4 \times J_{(O^1D)}^2 \quad \text{E 4-1}$$

$$J_{(HCHO)rad} = 1.097 \times 10^{-3} \times J_{(NO_2)} + 0.872 \times J_{(O^1D)} - 1.03 \times 10^4 \times J_{(O^1D)}^2 \quad \text{E 4-2}$$

En pratique, nous avons calculé les constantes de photolyse par la méthode suivante :

- dans un premier temps le modèle TUV est ajusté sur la valeur de dose érythémale mesurée pour des journées d'insolation continue, ce qui permet de calculer les constantes maximales, notées $J(NO_2)_{\text{max}}$ et $J(O^1D)_{\text{max}}$. Pour chaque mois, $J(NO_2)_{\text{max}}$ et $J(O^1D)_{\text{max}}$ sont calculées pour une journée de beau temps, choisie sur la base des observations météorologiques locales et des valeurs de rayonnement RG et UV mesurées ; afin d'être représentatif du mois entier, nous avons choisi la journée de beau temps la plus proche du 15 du mois (l'enseillement exceptionnel de l'année 2009 nous a permis de trouver pour chaque mois une journée de beau temps entre le 10 et le 20 du mois).
- ensuite, ces valeurs mensuelles par beau temps sont normées sur les moyennes mensuelles de radiation mesurées, afin de prendre en compte la météorologie locale. Du fait de leurs spectres d'absorption différents, $J(NO_2)$ est normée sur la radiation globale et $J(O^1D)$ est normée sur la radiation UV (voir Figure 4-6).
- enfin les J_{HCHO} sont calculées selon les équations E 4-1 et E 4-2.

Par la suite, nous utiliserons la constante de photolyse totale, notée J_{HCHO} :

$$J_{HCHO} = J_{(HCHO) rad} + J_{(HCHO)mol} \quad \text{E 4-3}$$

Les autres constantes de photolyse (J_5 à J_7) ont été calculées à partir de leurs valeurs maximales (calculées par beau temps) et des valeurs de rayonnement UV mesuré ; en effet les hydroperoxydes H₂O₂ et MHP, l'acétaldéhyde (CH₃CHO) et le glycol aldéhyde

(CH₂(OH)CHO) absorbent dans l'UV (Finlayson-Pitts et Pitts, 1999). Avec notre méthode de calcul, les valeurs de J_{HCHO} prenant en compte des conditions météorologiques effectives sont en moyenne 20% plus faibles que les valeurs par beau temps J_{HCHO} max. Afin de comparer notre estimation corrigée par la couverture nuageuse effective pour DDU, nous avons calculé la constante de photolyse par beau temps en utilisant le modèle TUV pour la station de Halley pour laquelle des mesures de J_{HCHO} existent. Les mesures de J_{HCHO} réalisées entre décembre 2005 et janvier 2006 indiquent une valeur moyenne de $3.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (données disponibles à l'adresse [<http://badc.nerc.ac.uk/data/chablis/instrumentsold.html>]). En utilisant des valeurs d'entrée caractéristiques des conditions de Halley (en particulier avec une colonne d'ozone totale de 250 DU selon les observations satellitaires du mois de janvier 2006, disponibles à [http://toms.gsfc.nasa.gov/ozone/ozone_v8.html]), le modèle TUV calcule une valeur moyenne de $5.41 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, ce qui donne un écart de 30% pour l'estimation de l'influence de la couverture nuageuse. La différence entre la valeur de J_{HCHO} que nous avons calculée en prenant en compte la météorologie locale (rayonnement UV et colonnes totales d'O₃ et NO₂) et celle calculée par beau temps est donc en bon accord avec celle dans le cas de Halley, malgré les différences de météorologie entre les deux sites. Les valeurs mensuelles de J_{HCHO} calculées sont regroupées dans le Tableau 4-3.

2.2. Choix des concentrations des précurseurs gazeux en entrée du modèle

Les radicaux OH ont été mesurés sur deux autres sites côtiers Antarctique, à la station Palmer où Jefferson et al. (1998) relèvent des concentrations de l'ordre de $1.1 \times 10^5 \text{ radicaux.cm}^{-3}$, puis plus récemment à Halley où les teneurs atteignent $3.9 \times 10^5 \text{ radicaux.cm}^{-3}$ (Bloss *et al.*, 2007), en moyenne sur 24 heures. Ces mesures sont cohérentes avec les estimations du modèle de circulation générale chimie-transport IMAGES (décrit par Müller et Brasseur (1995)) pour la grille de Dumont d'Urville, proposant un maximum journalier estival de l'ordre de $3 \times 10^5 \text{ radicaux.cm}^{-3}$. Sur le plateau Antarctique, les teneurs mesurées à Pôle Sud atteignent $2.5 \times 10^6 \text{ radicaux.cm}^{-3}$ en moyenne journalière (Chen *et al.*, 2001, 2004; Mauldin *et al.*, 2001, 2004). Ces dernières valeurs, presque aussi élevées qu'en atmosphère tropicale, sont attribuées à l'influence du plateau continental Antarctique soumis à une photochimie particulière des NO_x dans la neige (Davis *et al.*, 2001, 2008), présents en forte quantité dans

une couche limite atmosphérique relativement peu épaisse. De plus, les modélisations effectuées par Wang *et al.* (2007) proposent que cette véritable « canopée oxydante » s'étend jusqu'à Dumont d'Urville, avec des valeurs d'OH environ dix fois supérieures à celles proposées par le modèle IMAGES pour DDU. Cette forte influence continentale a également été démontrée par Legrand *et al.* (2009), qui observent que le rapport de mélange de l'ozone subit fréquemment des augmentations brutales à partir de la fin du mois de novembre, et ce jusqu'au mois de janvier (avec toutefois quelques apports isolés entre février et avril).

Pour illustrer ce phénomène, l'enregistrement de la teneur d'ozone troposphérique couvrant la période de notre étude est présenté dans la Figure 4-7. Quelques exemples majeurs d'apport continental et d'advection océanique ont été reportés (Figure 4-7a), démontrant une brusque hausse de la teneur en ozone avec l'arrivée d'une masse d'air purement continentale, et une diminution lors de l'arrivée de masses d'air océaniques. Les perturbations peuvent atteindre jusqu'à +15 ppbv en quelques heures l'été (+5 ppbv à l'automne), avec des valeurs maximales d'ozone atteignant jusqu'à 35 ppbv. L'influence de l'origine de la masse d'air sur le rapport de mélange de l'ozone est clairement démontrée par la Figure 4-7b, qui présente l'alternance entre de brusques augmentations provoquées par l'arrivée de masse d'air continentale, et une diminution rapide lors d'advections marines en été. Des apports continentaux significatifs se produisent donc entre novembre et janvier (de façon moins significative jusqu'en avril) à Dumont d'Urville.

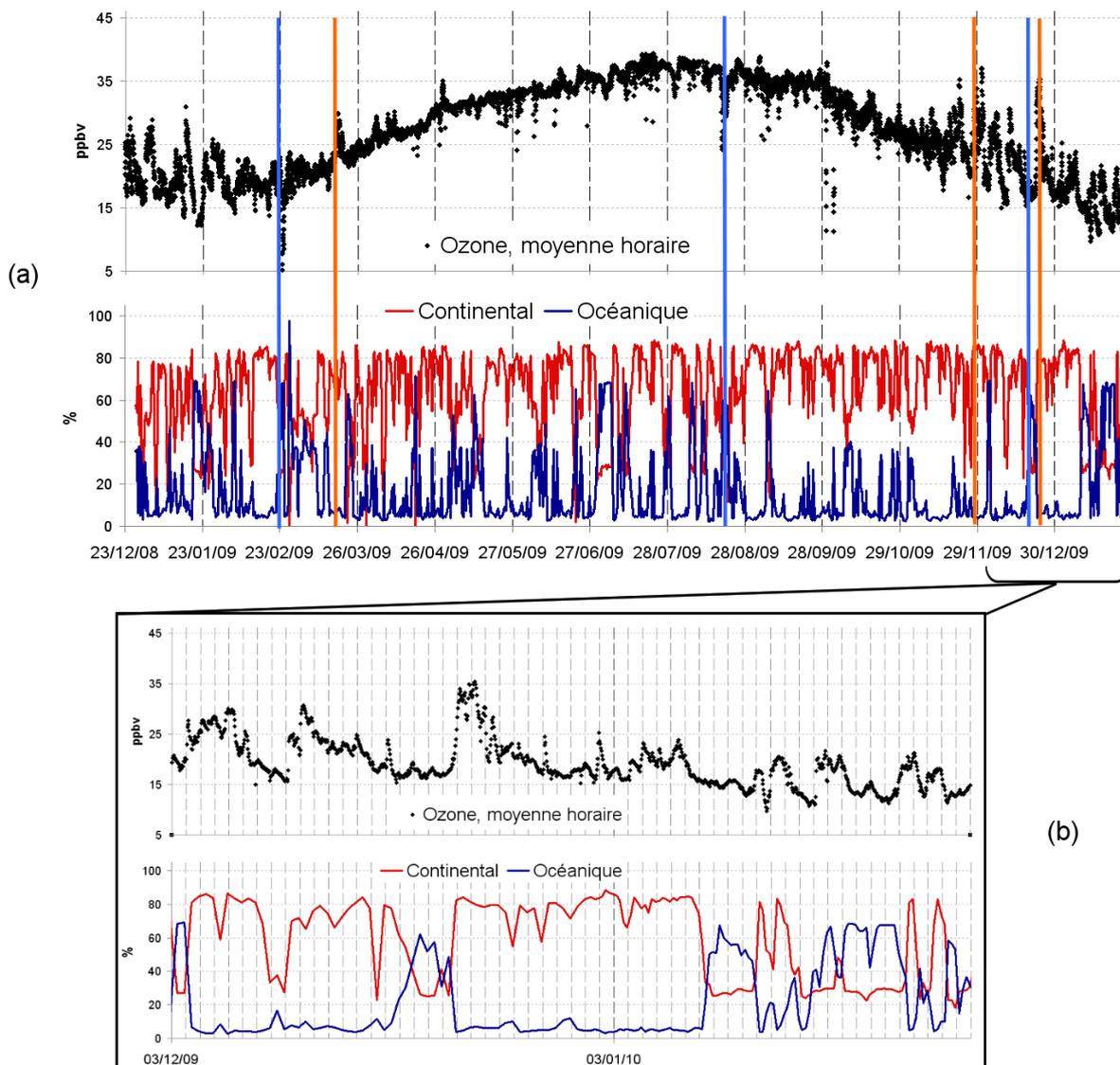


Figure 4-7 - Influence des masses d'air sur le rapport de mélange de l'ozone troposphérique à l'échelle annuelle (a) et mensuelle (b). Les traits verticaux orange et bleu représentent respectivement des exemples majeurs d'apport continentaux et d'advection océanique. (Les teneurs en ozone sont disponibles à l'adresse [http://www-lgge.obs.ujf-grenoble.fr/CESOA/rubrique.php3?id_rubrique=2])

Très récemment, lors de la campagne de mesures atmosphériques menée à l'été 2010/2011, les premières mesures de radicaux OH réalisées à Dumont d'Urville ont confirmé l'impact du continent sur ce site. Les teneurs maximales journalières atteignent 3.5×10^6 molécules.cm⁻³ lors d'apport continental (Kukui *et al.*, soumis). Toutefois, la période de mesure couvre seulement 20 jours, et n'est représentative que d'une situation généralement continentale du fait d'une part de la situation météorologique (Preunkert *et al.*, soumis) mais aussi de l'arrêt nécessaire du prélèvement lors de chutes de neige, souvent associées aux épisodes dépressionnaires.

Afin de prendre en compte cet apport continental, susceptible d'apporter de fortes teneurs d'OH, nous avons défini un indicateur d'apport continental potentiel nous permettant de corriger les valeurs d'OH obtenues à partir de IMAGES, qui ne prend pas en compte le rôle du manteau neigeux. Du fait du très faible temps de vie des OH (quelques secondes), traduisant une forte variabilité spatiale, nous avons choisi un indicateur local et non pas un indicateur beaucoup plus régional comme l'ozone ou les rétrotrajectoires. Parmi les indicateurs météorologiques, l'humidité relative semble covarier le mieux avec les teneurs d'OH sur l'ensemble de la période de mesures. De façon empirique, une faible humidité relative (inférieure à 50%, caractéristique d'une masse d'air très sèche en provenance du continent) semble en effet systématiquement associée à de très fortes valeurs d'OH entre décembre 2010 et janvier 2011 (moyenne sur 24 heures de 2×10^6 radicaux.cm⁻³ en janvier (Kukui *et al.*, soumis)) . Pour chaque mois, nous avons donc estimé le nombre de jours correspondant à un potentiel apport continental élevé à partir de la durée de mesures réalisées par humidité relative en dessous de 50%, ce qui permet d'obtenir un facteur correctif prenant en compte l'advection continentale. En été, ce facteur correctif indique un apport continental potentiel d'environ 50%, légèrement inférieur à ce que donnent les indicateurs régionaux (rétrotrajectoires) qui proposent plutôt entre 55 et 75% en été. Les concentrations données par le modèle IMAGES ont donc été corrigées grâce à ce facteur correctif, en estimant une valeur d'OH sur le plateau Antarctique dix fois supérieure à celle donnée par le modèle IMAGES pour la grille de Dumont d'Urville. Cette estimation donne pour le mois de janvier une valeur de 9.91×10^5 radicaux.cm⁻³, ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées en station côtière hors influence continentale (3.9×10^5 radicaux.cm⁻³ à Halley) et celles représentatives de l'influence du manteau neigeux (2.5×10^6 radicaux.cm⁻³ à Pôle Sud).

Afin d'être le plus complet possible dans notre étude, nous avons également retenu deux valeurs limites pour les concentrations en OH : une limite inférieure donnée par le modèle IMAGES et les mesures à Halley et Palmer qui ne prennent pas en compte l'apport continental (moyenne journalière de l'ordre de 1.85 à 4×10^5 radicaux.cm⁻³ en janvier) et une limite supérieure correspondant aux mesures réalisées par Kukui *et al.* (soumis) caractéristiques de l'apport continental quasi-pur entre décembre 2010 et janvier 2011 (moyenne journalière de 2×10^6 radicaux.cm⁻³ en janvier).

Les concentrations en radicaux HO₂ ont été évaluées sur la base du rapport HO₂/OH. L'interconversion des radicaux HO_x dépend entre autres de la concentration en oxydes d'azote et en monoxyde de carbone. Plusieurs études donnent une valeur moyenne de 100 pour ce rapport, pour une atmosphère présentant des teneurs en NO_x inférieures à 100 pptv (Stevens *et al.*, 1997; Creasey *et al.*, 2003). Plus récemment, un rapport HO₂/OH égal à 53.2 a été mesuré en zone côtière Antarctique, à Halley, par Bloss *et al.* (2007) avec une erreur d'environ 30%. Dans une première approche, ce rapport a été fixé comme égal à 100 pour nos calculs, en considérant que l'erreur sur l'estimation de ce rapport reste relativement limitée dans notre gamme de concentration en radicaux OH (voir paragraphe 2.3.1).

L'estimation des teneurs en NO_x est difficile, car il n'existe pour l'instant aucune mesure à Dumont d'Urville. Au vu des fortes concentrations d'OH observées en été, on peut toutefois s'attendre à des teneurs relativement élevées qui peuvent être prédites par le lien existant entre les radicaux HO_x et les NO_x. (Chen *et al.*, 2001, 2004) détaillent par des études de modélisation les liens complexes entre OH et NO pour des conditions rencontrées sur le continent Antarctique, notamment à Pôle Sud. Le principe de la chimie non linéaire entre les radicaux HO_x et les NO_x suppose qu'un minimum de NO est nécessaire pour maintenir les fortes doses d'OH ; au dessus d'une valeur seuil de NO, la réaction entre OH et NO₂ devient suffisamment importante (du fait de l'interconversion entre NO et NO₂) pour consommer OH (voir Figure 4-5 et Figure 4-8). La constante de photolyse utilisée dans cette étude étant du même ordre de grandeur que celle que nous avons estimée pour DDU (50% d'écart au maximum sur J_{NO2} en décembre) nous avons estimé la teneur en NO sur la base des études réalisées pour Pôle Sud. La Figure 4-8 montre que pour une teneur en OH inférieure à 2×10⁶ radicaux.cm⁻³, la relation entre NO et OH est quasi-linéaire. Ainsi, à partir de la teneur en OH de 2×10⁶ radicaux.cm⁻³, que nous avons estimée comme représentative de l'apport continental en décembre (dix fois supérieures à celle donnée par IMAGES et également en bon accord avec les teneurs modélisées par Wang *et al.* (2007)), nous déterminons une valeur minimale de NO de 30 pptv pour les conditions continentales à Dumont d'Urville. Comme référence en atmosphère marine, nous avons choisi les moyennes mensuelles mesurées sur un autre site côtier (Neumayer) par Weller *et al.* (2002), qui n'est pas soumis à cet apport continental. Remarquons également que les teneurs observées en été à Neumayer (4 pptv) sont du même ordre de grandeur que celles mesurées à Halley (6 pptv) et publiées très récemment par Jones *et al.* (2011). Ensuite, nous avons appliqué le même indicateur d'apport continental que pour les radicaux OH, afin d'obtenir une teneur de NO moyenne pour le mélange continental/marin

de chaque mois d'été. Notre estimation des teneurs en NO constitue a priori une limite inférieure, dont nous discuterons par la suite l'incertitude qu'elle induit sur notre exercice de modélisation.

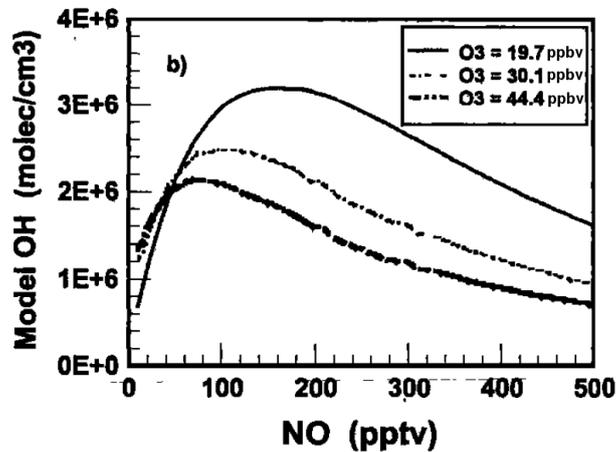


Figure 4-8 - Teneurs en OH modélisées pour Pôle Sud, en fonction des concentrations en NO et O₃. (Chen *et al.*, 2001)

Les teneurs en méthane prises en compte correspondent également à des mesures effectuées sur la station Neumayer utilisées par Riedel *et al.* (2005). Le temps de vie très long du méthane (environ 10 ans (Boucher *et al.*, 2009)) ainsi que sa distribution relativement uniforme à l'échelle du globe nous permettent d'utiliser ces valeurs.

L'ensemble des valeurs d'entrée sur un cycle annuel est résumé dans le Tableau 4-3. Les valeurs de pression (moyenne annuelle) et de température (moyenne mensuelle) sont celles mesurées par la station Météo-France.

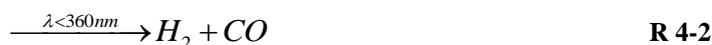
Tableau 4-3 – valeurs mensuelles en entrée du modèle d'oxydation du méthane

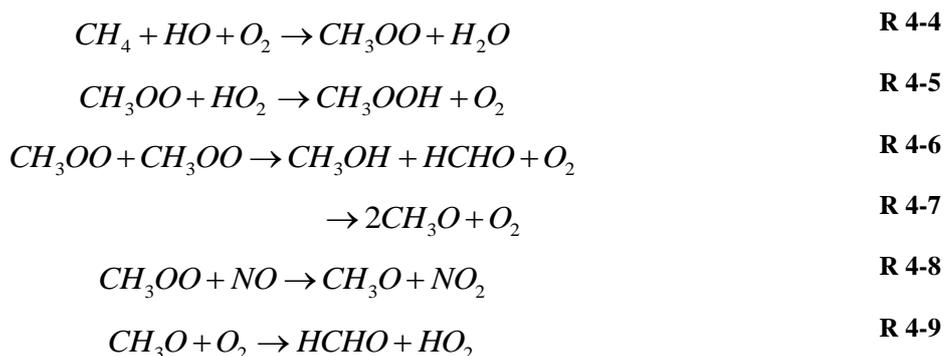
mois/année	T (°C)	P (mbar)	CH ₄ (ppbv)	J(HCHO) (s-1)	estimation prenant en compte l'apport continental		
					OH (rad.cm ⁻³)	HO ₂ (rad.cm ⁻³)	NO (pptv)
01/09	-0.9	986	1675	2.06E-05	9.91E+05	9.9E+07	15.1
02/09	-4.0	986	1669	1.61E-05	2.50E+05	2.5E+07	6.5
03/09	-10.1	986	1672	7.57E-06	8.28E+04	8.3E+06	3.2
04/09	-14.9	986	1678	2.63E-06	2.09E+04	2.1E+06	3.5
05/09	-14.6	986	1683	9.36E-07	5.35E+03	5.4E+05	0.4
06/09	-15.3	986	1690	2.02E-07	2.43E+03	2.4E+05	0.5
07/09	-11.7	986	1695	4.25E-07	2.75E+03	2.8E+05	0.4
08/09	-14.2	986	1702	2.03E-06	1.09E+04	1.1E+06	0.5
09/09	-14.3	986	1705	6.68E-06	5.19E+04	5.2E+06	0.4
10/09	-13.8	986	1702	1.48E-05	9.50E+04	9.5E+06	1.5
11/09	-6.5	986	1698	2.56E-05	6.29E+05	6.3E+07	9.8
12/09	-1.5	986	1690	3.03E-05	1.72E+06	1.7E+08	19.4
01/10	0.4	986	1675	2.06E-05	1.64E+06	1.6E+08	15.2

2.3. Production et destruction en phase gaz

2.3.1. Oxydation du méthane

En atmosphère de fond, c'est-à-dire en l'absence de sources de polluants comme les composés organiques volatils, le formaldéhyde est produit principalement par l'oxydation du méthane (Lowe et Schmidt, 1983; Ayers *et al.*, 1997). Dans un premier temps nous avons donc modélisé le cycle annuel de la concentration atmosphérique du formaldéhyde produit par l'oxydation du méthane à Dumont d'Urville, sans tenir compte de puits ou sources physiques (dépôts/émissions). Pour cela, seules les réactions suivantes ont été considérées en phase gaz :





Dans ce mécanisme le formaldéhyde est donc produit par l'oxydation du méthane (R 4-4 à R 4-9) et détruit par la photolyse (R 4-1 et R 4-2) et l'attaque par les radicaux OH (R 4-3). Le modèle permet de calculer la concentration en formaldéhyde en fonction du temps en résolvant les équations de cinétique différentielles ; pour chaque mois nous avons effectué les calculs une durée suffisamment longue pour que l'équilibre photochimique soit atteint (de l'ordre de 60 heures l'été contre plus de 300 heures l'hiver).

La Figure 4-9 présente le rapport de mélange en formaldéhyde, modélisé à partir de la seule oxydation du méthane, ainsi que la valeur mesurée (moyennes mensuelles) sur un cycle annuel complet à Dumont d'Urville. En premier lieu, on remarque que les variations saisonnières très marquées sur les mesures sont bien reproduites par le modèle d'oxydation du méthane, en relation avec les cycles annuels des teneurs de radicaux HO_x et des NO_x ainsi que celui des constantes de photolyse, qui sont en phase avec le cycle annuel d'insolation.

Sur la période de novembre à avril, on remarque que les concentrations modélisées sont relativement proches des teneurs mesurées : entre 5 et 35 pptv de différence avec un écart relatif moyen de 26%. Sur cette période, les concentrations calculées prennent en compte l'apport continental d'oxydants, en particulier en radicaux HO_x et en NO_x, dont les teneurs élevées contribuent à une forte production de HCHO en phase gaz. Sur la période hivernale, l'écart entre les teneurs modélisées et mesurées devient beaucoup plus fort (de 30 à 40 pptv d'écart, avec 60% en moyenne), ce qui s'explique par des valeurs de radicaux HO_x et en NO_x bien plus faibles puisque l'apport continental est inefficace sur cette période. Remarquons que le mois de juin correspond à un pic hivernal de la concentration modélisée, ce qui s'explique par la compétition entre le puits photolytique et la source de l'oxydation du méthane : les teneurs des radicaux initiant l'oxydation de CH₄ sont relativement constantes en hiver, mais le puits photolytique devient quasiment inactif au solstice, ce qui crée une légère augmentation

de la production en phase gaz. A l'inverse, le retour d'une forte insolation au printemps augmente l'efficacité du puits photolytique, mais s'accompagne également d'une augmentation des teneurs en radicaux HO_x qui constituent une source de HCHO prépondérante en été.

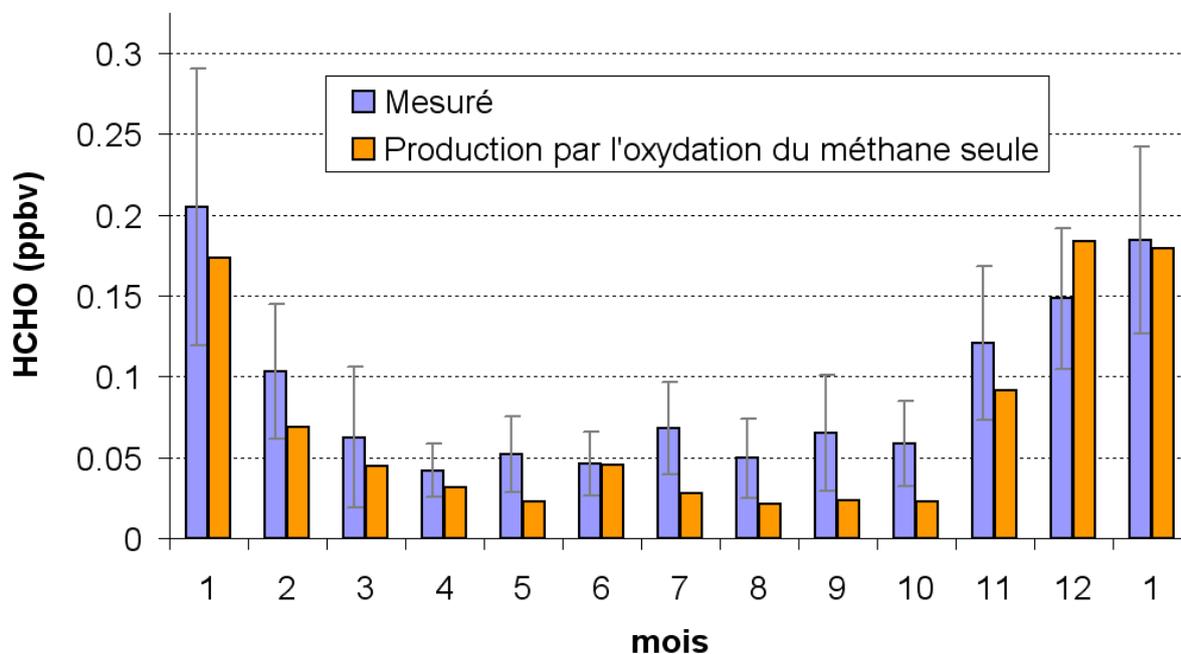


Figure 4-9 – Moyennes mensuelles de HCHO mesuré (en bleu) et modélisé à partir de la seule oxydation du méthane (en orange). Les barres d'erreur sur la mesure correspondent à ± 1 écart-type.

Pour évaluer la sensibilité de nos calculs par rapport aux incertitudes sur les paramètres d'entrée, nous avons également étudié la sensibilité du modèle à différents paramètres clés pour la seule oxydation du méthane, dans des conditions estivales : température (273K), concentrations en radicaux HO_x (OH=9.91×10⁵ rad.cm⁻³ et HO₂=9.91×10⁷ rad.cm⁻³), NO (15.5 pptv) et CH₄ (1695 ppbv), constante de photolyse du formaldéhyde (J_{HCHO}=2.06×10⁻⁵ s⁻¹). Les résultats de ces études de sensibilité sont présentés dans la Figure 4-10, les autres paramètres étant maintenus constants pour chacune d'entre elle. Dans notre gamme d'étude, on remarque une dépendance quasi-linéaire à la température ainsi qu'aux concentrations en méthane et radicaux HO₂. En ce qui concerne les concentrations en radicaux OH et en oxydes d'azote, ainsi que pour le taux de photolyse du formaldéhyde, la dépendance suit une loi puissance respectivement croissante et décroissante. Il faut également noter que la sensibilité à la température est significative dans la gamme des écarts observés entre les sites côtiers et

ceux à l'intérieur du continent : ainsi un écart de température de l'ordre de 30°C peut engendrer un écart d'environ 100 pptv de HCHO (Figure 4-10d).

Les radicaux OH influencent largement la production de HCHO (doubler leur concentration dans la gamme [0 – 1×10^6] molec.cm⁻³ entraîne une hausse de plus de 80% du HCHO, voir (Figure 4-10a). Ceci se reflète également sur la gamme de concentrations de HCHO calculée à partir des valeurs limites d'OH : la limite inférieure en OH (1.85×10^5 radicaux.cm⁻³) donne une concentration de 48 pptv de HCHO, contre 216 pptv avec la limite supérieure (teneur en OH de 2×10^6 radicaux.cm⁻³) pour le mois de janvier, ce qui souligne l'importance du choix de la teneur en OH pour reconstruire la concentration de HCHO observée. Afin de considérer une limite supérieure pour notre modélisation à partir de l'oxydation du méthane, nous avons réalisé des calculs utilisant les teneurs en OH mesurées en janvier 2011 (Kukui et al., soumis), plutôt représentatives d'un fort apport continental (Preunkert et al., soumis). De plus, la Figure 4-10b montre un fort impact de NO sur la production de HCHO au dessus d'un certain seuil (entre 15 et 30 pptv) dépendant de la teneur en OH. Au dessus de ce seuil, l'influence de NO sur la teneur en OH devient très limitée. Pour compléter notre contrainte vis-à-vis de la limite supérieure, nous avons donc augmenté la valeur de NO jusqu'à 30 pptv pour se placer au dessus de ce seuil. Cette limite supérieure des concentrations en OH et NO ajoute environ 55% de production de HCHO en janvier par rapport à nos calculs réalisés à partir des paramètres d'entrée « standard ».

Pour une teneur en OH fixée, les radicaux HO₂ ont un impact relativement limité (seulement 10% de HCHO supplémentaire pour une diminution de 50% des HO₂, voir Figure 4-10e. Ce constat nous permet de souligner la compétition entre les radicaux OH et HO₂, qui au travers des réactions R 4-4 et R 4-5, qui produisent et détruisent respectivement les radicaux CH₃O₂ dont la recombinaison produit du HCHO. Néanmoins l'interconversion des radicaux OH et HO₂ impose d'étudier l'influence du rapport HO₂/OH. Dans la gamme des concentrations en OH attendues (jusqu'à 2×10^6 radicaux.cm⁻³), une diminution de 50% de la valeur du rapport HO₂/OH induit une erreur maximale de 35% sur la concentration en HCHO (voir Figure 4-10b).

Enfin, il faut aussi remarquer une forte sensibilité du modèle aux taux de photolyse du formaldéhyde (c), dont nous ne disposons pas à l'heure actuelle de mesures sur le site. Pour limiter l'incertitude induite par ce paramètre, nous avons essayé de déterminer les constantes

de photolyse de façon appropriée. Une erreur de 20% sur la valeur du J_{HCHO} n'entraîne toutefois qu'une erreur maximale de 20% sur la teneur en HCHO. Notre estimation donne une valeur de J_{HCHO} inférieure à 20% de celle de la valeur par beau temps calculée par le modèle TUV, ce qui est en accord avec l'écart entre valeurs mesurée et modélisée pour Halley. Nous considérerons donc une incertitude maximale de 20% sur J_{HCHO} , ce qui correspond à 15 pptv.

Grâce à cette étude de sensibilité et des incertitudes sur les concentrations de composés en phase gaz en entrée et sur J_{HCHO} , nous pouvons estimer une erreur totale de l'ordre de 60% en été sur notre exercice de modélisation. Il est difficile d'évaluer une erreur en hiver, du fait de l'absence de mesures des radicaux HO_x et des NO_x .

Par la suite, nous noterons comme conditions oxydantes « standard » celles correspondant aux teneurs en OH et NO estimées à l'aide de notre indicateur continental (soit $[\text{OH}] = 9.91 \times 10^5 \text{ rad.cm}^{-3}$, $[\text{HO}_2]/[\text{OH}] = 100$ et $[\text{NO}] = 15.5 \text{ pptv}$ en janvier), et comme conditions oxydantes « maximales » celles correspondant aux mesures sous condition très fortement continentale de janvier 2011 (soit $[\text{OH}] = 2 \times 10^6 \text{ rad.cm}^{-3}$, $[\text{HO}_2]/[\text{OH}] = 70$ et $[\text{NO}] = 15.5 \text{ pptv}$).

En conclusion, il faut donc noter que les concentrations des radicaux HO_x et des NO_x , ainsi que les constantes de photolyse, sont les paramètres clés du modèle simple d'oxydation du méthane qui a été mis en place.

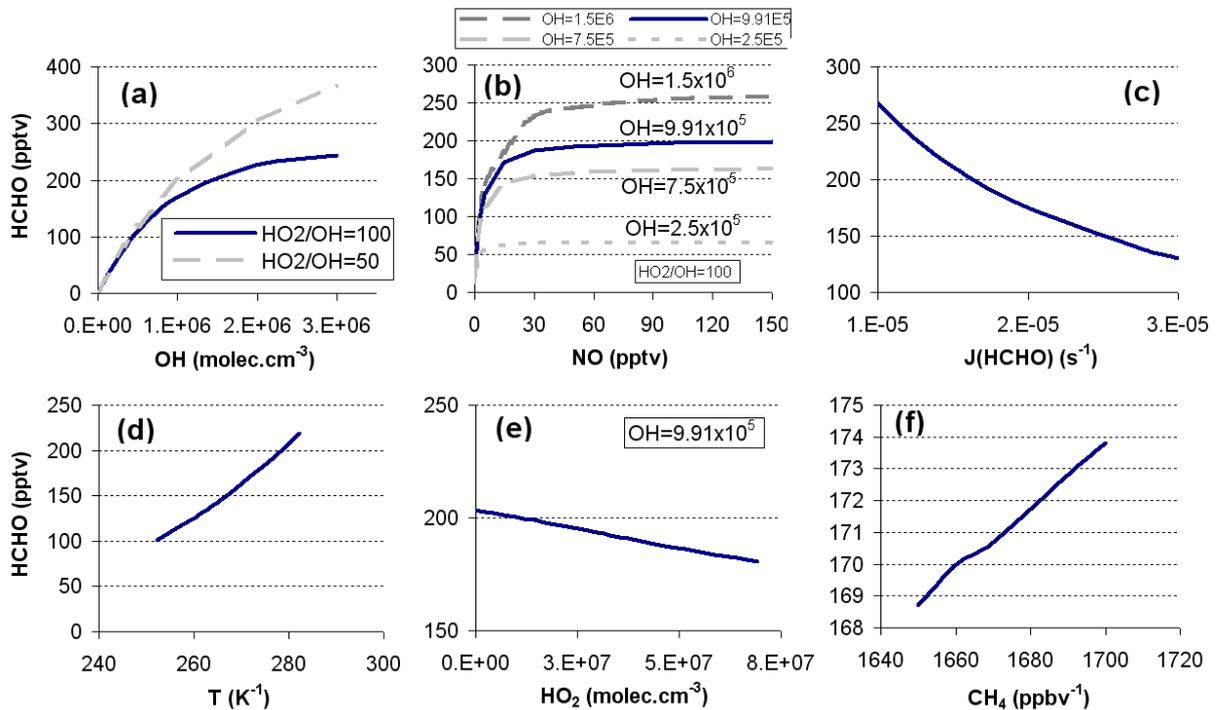


Figure 4-10 - sensibilité de la production et destruction de HCHO en phase gaz aux concentrations en radicaux HO_x ((a) et (e)) et en monoxyde d'azote NO (b), à la constante de photolyse J_{HCHO} (c), à la température (d) et à la teneur en méthane CH₄ (f), les autres paramètres étant maintenus constants. L'étude est faite en conditions standard (OH = 9.91×10⁵ molec.cm⁻³ ; NO = 15.5 pptv ; J_{HCHO} = 2.06×10⁻⁵ s⁻¹ ; T=273K ; HO₂ = 9.91×10⁷ molec.cm⁻³ ; CH₄ = 1695 ppbv).

Notre calcul en conditions standard nous permet de conclure que l'oxydation du méthane constitue une source qui représente la plus grande partie du bilan du formaldéhyde atmosphérique (environ 75 à 90 %) au cours de la période pendant laquelle l'apport continental d'oxydants est efficace, soit de novembre à mars. En ce qui concerne les valeurs hivernales, l'oxydation du méthane seule ne permet pas de reproduire les valeurs relativement élevées mesurées sur le site, avec un écart de l'ordre de 60 %. L'importance de cette source en été à Dumont d'Urville s'explique par les fortes teneurs en radicaux OH sur ce site qui est soumis à l'influence du manteau neigeux du plateau Antarctique. Ceci constitue donc une différence majeure avec d'autres sites côtiers Antarctique, pour lesquels l'oxydation du méthane ne semble pas représenter une source majoritaire. En effet, Riedel *et al.* (2005) montrent que cette source contribue à hauteur de 9 à 15% de la production totale de HCHO en phase gaz ; nous verrons dans le paragraphe 4 que cette contribution n'atteint que 35% à Halley, contre les 80% initialement annoncés par Salmon *et al.* (2008).

2.3.2. Autres sources et puits en phase gaz

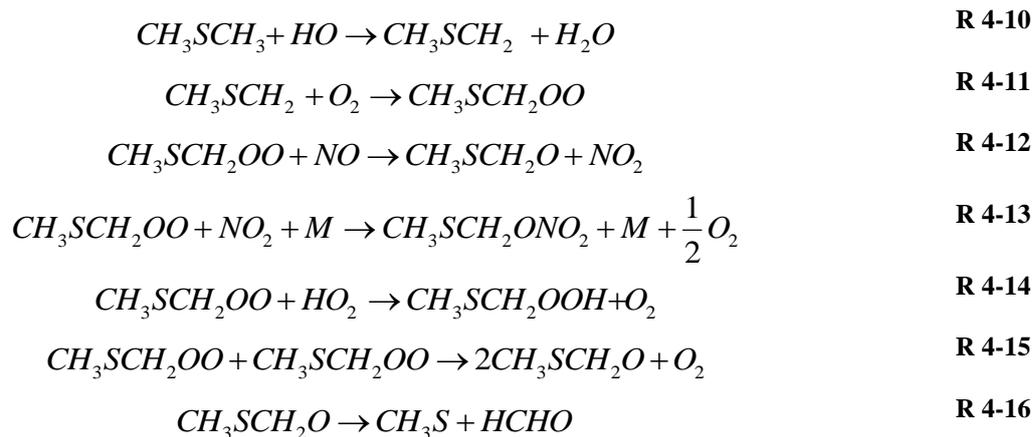
En dehors de l'oxydation du méthane en phase gaz qui semble constituer la source majoritaire de formaldéhyde troposphérique à Dumont d'Urville, en particulier l'été, un certain nombre de composés gazeux sont également susceptibles de former ou détruire du formaldéhyde ; nous devons donc évaluer leur potentiel en tant que source ou puits de formaldéhyde. Pour cela, les équations réactionnelles correspondantes ont été rajoutées au modèle de base d'oxydation du méthane. Pour chaque gaz, l'étude de sensibilité a été réalisée sur le mois de janvier, considéré comme le plus représentatif du pic estival de concentration, ainsi que sur le mois de juin pour l'hiver.

- **DMS**

Parmi les espèces soufrées produites par la biosphère, le diméthylsulfure (DMS) est relargué en quantité importante par l'Océan. En effet, il est produit dans l'eau de mer par le diméthylsulfoniopropionate (DMSP) contenu dans le phytoplancton et s'y trouve donc en forte sursaturation par rapport à l'atmosphère. Le flux de DMS vers l'atmosphère dépend de sa solubilité dans l'eau (fonction de la température), et de la turbulence à la surface de l'eau (fonction des conditions météorologiques, en particulier la vitesse du vent).

Une fois dans l'atmosphère, le DMS émis par l'Océan est oxydé par voie radicalaire selon deux processus dont le rapport de branchement dépend de la température : la voie d'abstraction, au cours duquel un atome d'hydrogène est arraché, et la voie d'addition dans laquelle le radical hydroxyle s'additionne sur l'atome de soufre. Le mécanisme radicalaire est initié de façon majoritaire par les radicaux OH en atmosphère de fond (Saltzman, 1995; Ravishankara *et al.*, 1997). La voie d'addition est favorisée aux basses températures : à 1.4°C, le rapport de branchement entre voie d'abstraction et voie d'addition est de 35% (Hynes *et al.*, 1986). Ce rapport a été estimé à 20% pour Dumont d'Urville, à l'aide d'études de cas estivales (Legrand *et al.*, 2001). La voie d'abstraction conduit à la formation de formaldéhyde par décomposition du radical $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}_2$.

Afin de représenter l'oxydation du DMS, les réactions (R 4-10 à R 4-16) ont été ajoutées dans le modèle, sur la base des études présentées par Ayers *et al.* (1997) et Yin *et al.* (1990a, 1990b) :



L'oxydation du DMS a déjà été envisagée comme source de production de HCHO, en atmosphère marine de fond (Ayers *et al.*, 1997) ainsi qu'en atmosphère côtière Antarctique (Riedel *et al.*, 2005). Néanmoins les auteurs de ces études relativisent l'impact de cette source de formaldéhyde, considérée comme négligeable par Ayers *et al.* (1997) sur la station côtière de Cape Grim caractéristique d'atmosphère marine de fond, et comme insuffisante par Riedel *et al.*, qui note qu'une concentration de 200 pptv de DMS ne représente que 6 à 10 % du HCHO produit par l'oxydation du méthane à Neumayer.

Les mesures de DMS sont réalisées à Dumont d'Urville par l'observatoire CESOA depuis 1998. Les teneurs de DMS enregistrées à DDU révèlent une forte variabilité interannuelle en été, en lien avec la concentration de phytoplancton dans l'Océan Austral au nord de la station (Preunkert *et al.*, 2007), avec des teneurs maximales de l'ordre de plusieurs centaines de pptv. Nous pouvons donc évaluer directement l'importance de l'oxydation du DMS en tant que source de HCHO à partir des mesures de DMS réalisées au cours des campagnes de mesures. Sur la période de décembre 2008 à janvier 2010, les teneurs atmosphériques mesurées à Dumont d'Urville atteignent en moyenne 33 pptv l'été, et 6 pptv l'hiver, ce qui représente un des flux mesurés de DMS parmi les plus faibles sur ce site.

Dans notre étude, la réaction du DMS avec NO₂ (réaction R4-13) n'a pas été prise en compte : en effet, cette réaction devrait créer par la voie d'abstraction à la formation de sulfate et de SO₂ en hiver (au cours duquel on s'attend à des teneurs de NO₂ plus élevées). Or aucun pic de sulfate ni de SO₂ n'est détecté en hiver à Dumont d'Urville.

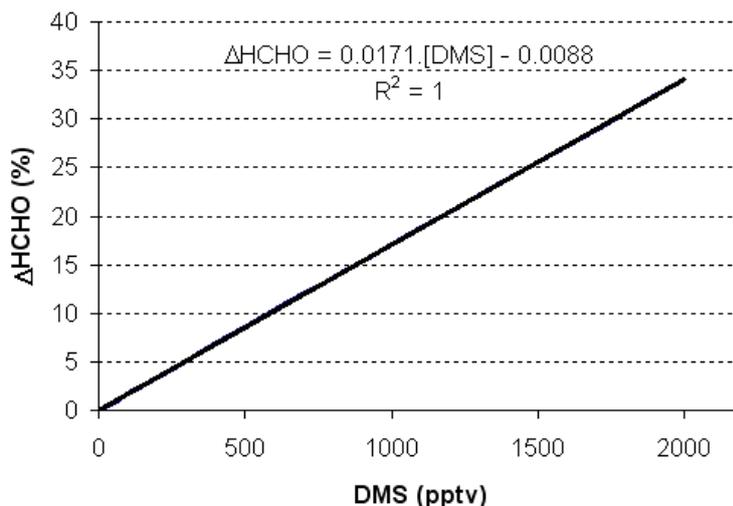


Figure 4-11 – pourcentage de production de HCHO par l’oxydation du DMS en été, par rapport à celle du méthane, en fonction de la teneur en DMS. L’étude est réalisée sous conditions standard ($\text{OH} = 9.91 \times 10^5 \text{ rad.cm}^{-3}$; $\text{NO} = 15.5 \text{ pptv}$; $J_{\text{HCHO}} = 2.06 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $T=273\text{K}$; $\text{HO}_2 = 9.91 \times 10^7 \text{ rad.cm}^{-3}$; $\text{CH}_4 = 1695 \text{ ppbv}$).

La Figure 4-11 présente le pourcentage de production de l’oxydation du DMS par rapport à l’oxydation du méthane seule. On remarque que, dans la gamme de concentrations mesurées sur le site (entre 6 et 30 pptv), l’oxydation du DMS ne représente que 0.5 % de l’oxydation du méthane. Cette source est donc négligeable pour la période considérée. On peut remarquer que des concentrations jusqu’à 1 ppm ont déjà été observées en été sur le site ; néanmoins même des teneurs aussi élevées ne représentent qu’une source secondaire très sporadique n’induisant que jusqu’à 15% d’augmentation par rapport à l’oxydation du méthane. Il faut également noter que des conditions oxydantes « maximales » (teneurs en OH $2 \times 10^6 \text{ rad.cm}^{-3}$), associées à une valeur typique de 200 pptv de DMS ne produisent pas plus de 4% du formaldéhyde produit par l’oxydation du méthane. Si elle existe, l’oxydation du DMS en phase gaz par les radicaux OH ne constitue donc pas une source potentielle de formaldéhyde en l’été. D’autre part, remarquons que les concentrations hivernales de DMS restent négligeables (teneurs inférieures à 10 pptv).

- **NMHCs : exemple de l’éthène**

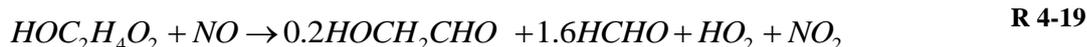
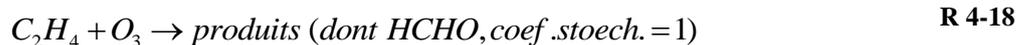
Le formaldéhyde est un produit de l’oxydation des hydrocarbures, dont le méthane constitue le principal constituant, avec des teneurs en atmosphère de fond de l’ordre de 1.7 ppm. Néanmoins, certains alcènes d’origine biogénique peuvent être émis par l’Océan, à partir de la matière organique dissoute relarguée par le phytoplancton puis photolysée (Ratte *et al.*, 1993, 1998). Des mesures d’hydrocarbures non-méthaniques (NMHCs) ont été réalisées à la station

de Cape Grim, caractéristique de l'atmosphère marine de fond aux hautes latitudes Sud. Lewis *et al.* (2001) observent ainsi une prépondérance des alcanes en C₂-C₃ (142 pptv d'éthane, 8.9 pptv de propane), ainsi que des teneurs en alcènes de l'ordre de quelques pptv (9.3 pptv d'éthène, 5.2 pptv de propène et 5.7 pptv d'isoprène). Lors d'un trajet entre la Tasmanie (42°S) et la Mer de Ross, Gros *et al.* (1998) relèvent des teneurs en alcanes légèrement plus élevées (respectivement 291 pptv en éthane et 61 pptv en propane), en bon accord avec des mesures réalisées à Scott Base, station côtière Antarctique et à Baring Head en Nouvelle-Zélande (41°S). Les teneurs en atmosphère côtière Antarctique ont également été mesurées par Rudolph *et al.* (1989), qui relèvent à la station Neumayer des teneurs estivales de l'ordre de 300 pptv d'éthane, 50 à 90 pptv de propane, 200 à 250 pptv d'éthène et 100 pptv de propène, à partir de prélèvements par canisters espacés sur deux ans. Du fait de ce mode de prélèvement, ces valeurs en alcènes peuvent être surestimées (Riedel *et al.*, 2005). De récentes mesures réalisées à Pôle Sud indiquent un rapport de mélange beaucoup plus faible pour les NMHCs, avec par exemple seulement 5 pptv de DMS (Beyersdorf *et al.*, 2010). Lors de la récente campagne CHABLIS (Chemistry of the Antarctic Boundary Layer and the Interface with Snow), Read *et al.* (2007) reportent des concentrations estivales moyennes de 125.6 pptv d'éthane, 15.3 pptv d'éthène, 15.8 pptv de propane et 10.1 pptv de propène sur la base de mesures en continu sur longue durée. Ces auteurs remarquent un cycle annuel marqué pour les alcanes, anti-corrélé avec les concentrations de radicaux OH (maximum hivernal, et minimum estival), sur lequel se superposent une variabilité à court-terme provoquée par des perturbations dépendante de l'origine des masses d'air, ou d'épisodes de chimie radicalaire des halogènes. Pour les alcènes, le cycle annuel est moins visible, mais un maximum en février/mars est observé, correspondant au maximum des émissions biogéniques. Ces auteurs n'excluent pas non plus totalement la possibilité d'une source d'émission par le manteau neigeux, sur la base d'une comparaison avec la valeur moyenne de 76 pptv mesurée entre 1979 et 1985 à Pôle Sud (Khalil et Rasmussen, 1986). Il est donc nécessaire d'étudier plus en détail l'importance de la source de formaldéhyde que représente l'oxydation d'hydrocarbures non-méthaniques, potentiellement présents en atmosphère côtière Antarctique à des teneurs allant de 50 à 250 pptv.

Dans cette optique, nous avons étudié l'impact de l'oxydation de l'éthène sur la production de formaldéhyde en phase gaz. En effet, l'éthène représente le premier contributeur dans la production de HCHO par les NMHCs, après le DMS dont la contribution déjà été évaluée précédemment, et les alcènes plus lourds (comme le propène) dont de faibles concentrations

ont été mesurées en site côtier par Read et al. (2007). Cet alcène constitue donc un bon proxy de la source potentielle d'oxydation des NMHCs. En atmosphère marine, l'isoprène peut également constituer une source représentant jusqu'à 30% de la production par oxydation du méthane (Ayers *et al.*, 1997), néanmoins des mesures réalisées à Halley ont révélé des teneurs inférieures aux limites de détection (environ 5 pptv) (communication personnelle citée par Riedel *et al.*, 2005). Bien qu'il constitue le COV non-méthanique le plus abondant à l'échelle globale, ce précurseur n'a donc pas été étudié.

Le mécanisme d'oxydation de l'éthène, décrit par les réactions (R 4-17 à R 4-21) (Atkinson *et al.*, 2006; Ervens *et al.*, 2004), a donc été rajouté au modèle d'oxydation du méthane pour évaluer sa contribution à la production de formaldéhyde.



La Figure 4-12 présente le potentiel de production de formaldéhyde par l'oxydation de l'éthène, exprimé en pourcentage par rapport à la seule oxydation du méthane, en fonction de la concentration en éthène. Avec un gradient de production de $0.28 \text{ pptv}_{HCHO} \cdot \text{pptv}^{-1}_{C_2H_4}$, l'éthène constitue une source de formaldéhyde représentant entre 10 et 70 % de l'oxydation du méthane, dans la gamme de 50 à 250 pptv constituant la plage large des concentrations observées en atmosphère de fond.

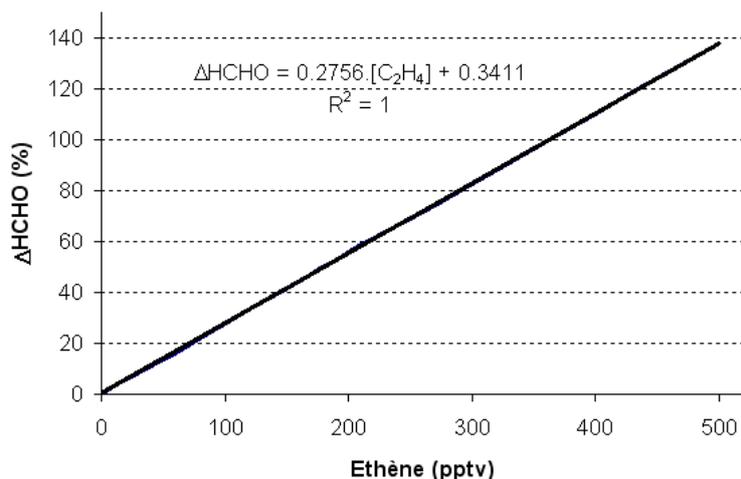


Figure 4-12 - pourcentage de production de HCHO par l'oxydation de l'éthène, par rapport à celle du méthane, en fonction de la teneur en éthène. L'étude est réalisée sous conditions standard ($\text{OH} = 9.91 \times 10^5 \text{ rad.cm}^{-3}$; $\text{NO} = 15.5 \text{ pptv}$; $\text{J}_{\text{HCHO}} = 2.06 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $\text{T} = 273 \text{ K}$; $\text{HO}_2 = 9.91 \times 10^7 \text{ rad.cm}^{-3}$; $\text{CH}_4 = 1695 \text{ ppbv}$).

La différence d'un facteur dix entre les teneurs en éthène mesurées à Neumayer et Halley n'a pour le moment pas été discutée dans la littérature. Une explication pour l'écart entre les teneurs mesurées à Pôle Sud et à Halley a été proposée par Read *et al.* (2007) en remarquant les changements possibles de la hauteur de la couche limite entre l'intérieur et la côte du continent Antarctique, ainsi qu'en suggérant l'impact potentiel du transport à longue-distance rendu possible par le long temps de vie de C_2H_4 (14 jours pour $\text{OH} = 3.9 \times 10^5 \text{ rad.cm}^{-3}$). Les concentrations plus élevées en alcanes étant attribuées à un transport à longue-distance depuis les sources anthropogéniques d'Afrique ou d'Amérique du Sud (Read *et al.*, 2007), on peut supposer que cette source est également active pour les alcènes à Neumayer, le temps de vie des NMHCs considérés étant suffisamment élevé pour permettre un tel transport (14 jours pour l'éthène contre 180 pour l'éthane). Notons que les mesures réalisées par Read *et al.* (2007) à Halley montrent quelques pics de concentrations en éthène au mois de mars, avec des valeurs pouvant dépasser 100 pptv en relation avec une production biogénique. Toutefois ces épisodes restent très sporadiques et influencent peu les moyennes mensuelles sur ce site (environ 30 pptv en mars).

Très récemment, des mesures de NMHCs (dont alcènes, acétaldéhyde, acétone, benzène et acides carboxyliques) ont été réalisées à Dumont d'Urville, sur une période d'environ deux semaines de janvier 2011 (Legrand *et al.*, soumis, voir en Annexe 3). Les teneurs mesurées sont restées inférieures à la limite de détection (30 pptv) pendant toute la durée de cette campagne, ce qui est en bon accord avec les moyennes des mesures réalisés à Halley.

Remarquons toutefois que les teneurs de DMS sont restées très faibles lors de cette période de mesure (environ 40 pptv). En réalisant nos calculs à partir de la moyenne mesurée à Halley entre décembre 2004 et janvier 2005 (Read *et al.*, 2007), soit 15.3 pptv, l'oxydation de l'éthène en phase gaz représente un apport de 7.2 pptv de HCHO en été (soit seulement 4% de la production par l'oxydation du méthane). Même en prenant une moyenne de 30pptv (correspondant à la moyenne mensuelle atteinte en mars à Halley), la production de HCHO par l'éthène n'atteint que 10% de l'oxydation du méthane. L'oxydation de l'éthène ne constitue donc pas une source significative de formaldéhyde en été à Dumont d'Urville. En ce qui concerne la période hivernale, avec une valeur moyenne mesurée à Halley de 17.1 pptv entre juin et août, la production de HCHO par l'oxydation de C₂H₄ atteint 12 pptv. Cette production s'explique par la compétition entre l'oxydation par les radicaux OH et celle par l'ozone et peut donc atteindre 35% de la production par l'oxydation du méthane. Néanmoins, remarquons qu'aucun pic de HCHO n'est observé à Dumont d'Urville en hiver. De plus, la compétition entre les 2 schémas d'oxydation (par les OH et par l'ozone) est gouvernée par l'affaiblissement de la photolyse en hiver ; or, l'incertitude de 20% sur les taux de photolyse peut influencer jusqu'à 35% la production de HCHO par oxydation de l'éthène. Cette incertitude qui pourrait expliquer en partie une possible surestimation de la contribution de ce mécanisme réactionnel en hiver. En conclusion et pour la gamme de concentration mesurée en zone côtière Antarctique, l'oxydation de l'éthène ne représente pas une source significative de formaldéhyde en été à Dumont d'Urville, mais sa contribution en hiver pourrait devenir significative en phase gaz.

Les mesures de NMHCs réalisées à DDU suggèrent qu'ils ne sont pas présents en quantité suffisante dans l'atmosphère de Dumont d'Urville pour constituer une source significative de formaldéhyde à l'échelle mensuelle en été. Cependant, au vu des quelques apports relativement importants de DMS biogénique qui ont été observés à DDU (Jourdain et Legrand, 2001), un impact sporadique plus important des NMHCs sur la production de HCHO ne peut pas être exclu. La source marine de HCHO à partir de l'oxydation des alcènes marins, initialement attendue comme étant prépondérante en été, semble donc quasiment inexistante à Dumont d'Urville au regard des moyennes mensuelles.

La production de formaldéhyde à partir de l'oxydation des NMHCs a déjà été étudiée en zone côtière Antarctique par Riedel *et al.* (2005) et Salmon *et al.* (2008). Riedel *et al.* (2005) ont ainsi montré que des concentrations de 45 pptv d'éthène, et 15 pptv de propène ne

représentent qu'une source additionnelle de l'ordre de 15%. Selon Salmon *et al.* (2008), l'oxydation de ces deux alcènes représente moins de 7% de la production totale de HCHO. Ces deux études concluent donc à une contribution inférieure à 15 %, qui demeure donc insuffisante pour expliquer l'écart entre les teneurs observées et celles modélisées, ce que confirme notre étude.

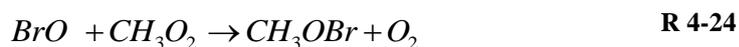
- **Halogènes**

Les radicaux halogénés sont des oxydants puissants, capables d'oxyder directement le formaldéhyde mais également d'attaquer des espèces radicalaires comme CH_3O_2 et donc de perturber de façon importante la photochimie « classique » de l'oxydation du méthane. Depuis une vingtaine d'année, ces composés font l'objet de nombreuses études, notamment en relation avec les épisodes de déplétion de l'ozone troposphérique (Simpson *et al.*, 2007) observés en région polaire. Wingenter *et al.* (1999) calculent des concentrations de Cl jusqu'à $720 \text{ atomes.cm}^{-3}$ au dessus de l'Océan Austral, calculées indirectement à partir de la cinétique de destruction de NMHCs et du tétrachloroéthylène. Des concentrations allant jusqu'à $1 \times 10^4 \text{ atomes.cm}^{-3}$, ainsi qu'un rapport brome sur chlore égal à 10^3 ont été estimés en Arctique ; ces valeurs semblent constituer des limites hautes pour ces composés (Jobson *et al.*, 1994). Dans une étude récente, Saiz-Lopez *et al.* (2007) ont également mesuré des concentrations élevées en oxydes halogénés sur le site côtier de Halley, avec des concentrations maximales en oxydes de brome (BrO) et d'iode (IO) parmi les plus fortes jamais mesurées (pic estival de 20 pptv d'IO) ; ces deux composés étant observés de façon inattendue tout au long de l'année (valeurs inférieures à 1 pptv l'hiver, et jusqu'à 10 pptv l'été). L'observation de ces oxydes laisse supposer la présence simultanée d'atomes d'halogènes. A partir d'une étude cinétique basée sur des observations de NMHC réalisées à Halley, Read *et al.* (2007) proposent une concentration de fond de chlore égale à $2.3 \times 10^3 \text{ atomes.cm}^{-3}$ au printemps. Ces auteurs relèvent également des teneurs pouvant atteindre entre 1.7×10^3 et $3.4 \times 10^3 \text{ atomes.cm}^{-3}$ pour le chlore, et 1.4×10^6 et $2.9 \times 10^7 \text{ atomes.cm}^{-3}$ pour le brome lors des épisodes de déplétion de l'ozone troposphérique.

Les observations satellitaires confirment la présence des oxydes de brome en quantités importantes au printemps dans certaines zones côtières Antarctique soumises à une large extension de glace de mer, en particulier en Mer de Weddell et en Mer de Ross (Hollwedel *et al.*, 2004; Theys *et al.*, 2011). Des observations satellitaires d'oxydes d'iode sont également

reportées dans les mêmes secteurs (Saiz-Lopez *et al.*, 2007a). Ces observations montrent néanmoins que le secteur de Dumont d'Urville n'est pas impacté par de teneurs en composés halogénés aussi élevées, ce qui confirme que le site n'est a priori pas soumis de façon importante à la chimie des halogènes, comme le laissent supposer l'absence d'épisodes de déplétion d'ozone importants (Legrand *et al.*, 2009) et la faible étendue de glace de mer au large de la station (Preunkert *et al.*, 2008). Néanmoins, la réactivité très importante des composés halogénés motive à elle seule l'évaluation de son impact sur la production de HCHO en phase gaz.

Sur la base d'études précédentes (Shepson *et al.*, 1996; Sumner *et al.*, 2002), les réactions que nous avons retenues pour modéliser la chimie radicalaire des halogènes vis-à-vis de la production de HCHO sont les suivantes :



Le brome et le chlore radicalaires peuvent attaquer directement le formaldéhyde, constituant un puits important produisant respectivement de l'acide bromique et chlorhydrique selon les réactions R 4-22 et R 4-28. Néanmoins, le chlore peut également attaquer le méthane via R 4-29 pour former un radical CH_3O_2 , qui forme à son tour HCHO. La constante de vitesse de la réaction R 4-29 est d'un ordre de grandeur plus faible que celle de R 4-28, cependant la concentration forte en méthane conduit à un bilan net de production de HCHO. L'oxyde de brome BrO peut soit attaquer directement le formaldéhyde selon R 4-27, soit attaquer le radical CH_3O_2 selon R 4-23 à R 4-25, constituant un puits important. Dans leur étude, Salmon *et al.* (2008) notent que l'attaque du radical CH_3O_2 par le radical IO selon R 4-26 est encore méconnue, avec des différences de constantes réactionnelles atteignant jusqu'à un ordre de

grandeur selon les études, et des produits de réaction inconnus ; nous avons donc choisi la constante réactionnelle utilisée par cet auteur en reprenant l'hypothèse que cette réaction ne produit pas de formaldéhyde (Salmon *et al.*, 2008).

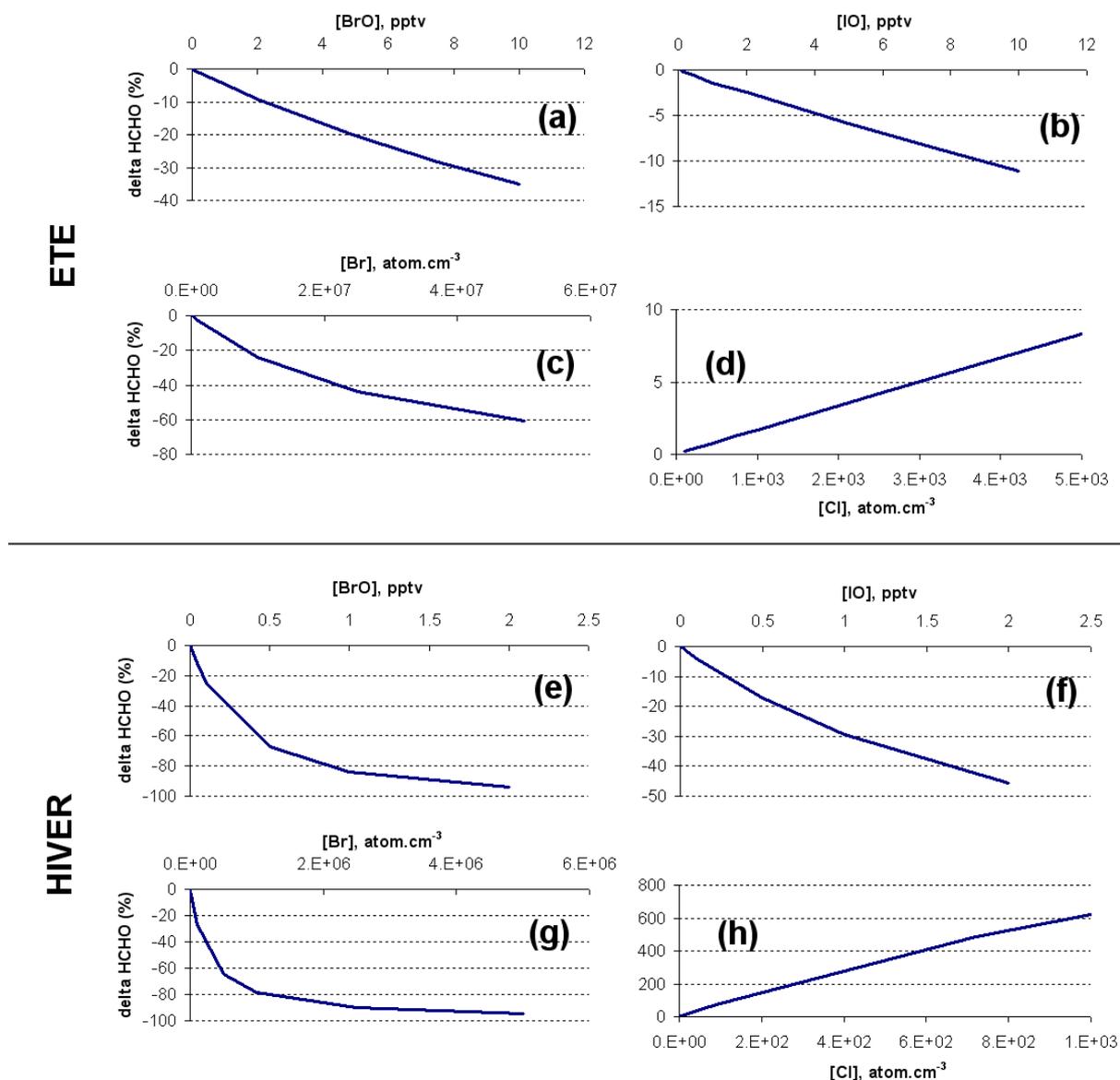


Figure 4-13 – puits potentiel de HCHO par attaque par les composés bromés ((a) à (c) et (e) à (g)), et source potentielle par la chimie du chlore radicalaire ((d) et (h)), exprimés en pourcentage par rapport à la production par la seule oxydation du méthane. L'étude a été réalisée pour l'été sous conditions oxydantes standard ($OH = 9.91 \times 10^5 \text{ molec.cm}^{-3}$; $NO = 15.5 \text{ pptv}$; $J_{HCHO} = 2.06 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $HO_2 = 9.91 \times 10^7 \text{ molec.cm}^{-3}$; $CH_4 = 1675 \text{ ppbv}$) et pour l'hiver ($OH = 2.43 \times 10^3 \text{ molec.cm}^{-3}$; $NO = 0.5 \text{ pptv}$; $J_{HCHO} = 2.02 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$; $T = 258K$; $HO_2 = 2.43 \times 10^7 \text{ molec.cm}^{-3}$; $CH_4 = 1690 \text{ ppbv}$).

La Figure 4-13 présente les puits potentiels de HCHO que représentent les oxydes de brome et d'iode ainsi que le brome, et la source potentielle constituée par la chimie du chlore. En été, sur la gamme des concentrations mesurées en zone côtière Antarctique par Saiz-Lopez *et al.*

(2007) (de 1 à 10 pptv pour BrO), les radicaux oxydes de brome et d'iode représentent respectivement un puits potentiel de 5 à 35 % et de 2 à 5% du HCHO créé par la seule oxydation du méthane (Figure 4-13a et b). Le brome et le chlore peuvent représenter respectivement un puits entre 5 et 45% (Figure 4-13c), et une source jusqu'à 5 % du HCHO produit par l'oxydation du méthane (Figure 4-13d). Sur la période estivale, les oxydes halogénés radicalaires ainsi que le radical Br peuvent détruire efficacement le formaldéhyde ; le chlore radicalaire ne contribue que faiblement à sa production. Néanmoins, l'absence d'épisodes de déplétion d'ozone, et une extension de glace de mer beaucoup plus faible suggèrent que le secteur de Dumont d'Urville est peu soumis à cette chimie particulière. En supposant des concentrations d'oxydes dix fois plus faibles à DDU qu'à Halley, soit une limite supérieure de 1 pptv de BrO et IO en été (contre 0.1 pptv en hiver), ce qui est en bon accord avec les hypothèses déjà discutées par Legrand *et al.* (2009) et Preunkert *et al.* (2008), et des valeurs de 1×10^6 rad.cm⁻³ de Br et 2.3×10^3 rad.cm⁻³ de Cl, l'impact des halogènes ne dépasse pas 10% de la contribution de l'oxydation du méthane en été. D'autre part, l'examen détaillé des observations satellitaires de BrO révèlent qu'au cours du printemps, le secteur de production en bordure de Dumont d'Urville peut occasionnellement se rapprocher, engendrant des situations similaires à celles observées à Neumayer ou Halley. Deux exemples reportés dans la Figure 4-14 montrent le passage d'une masse d'air fortement chargée en BrO à proximité de Dumont d'Urville au printemps 2009. On remarque que la quantité de BrO présente dans la colonne totale au dessus du site est comparable aux valeurs atteintes à Halley, ce qui laisse supposer des teneurs comparables dans les basses couches également. Cependant, ce type de situation se produit rarement à Dumont d'Urville, et n'a été observé que dans moins de 20% des cartes satellitaires disponibles pour le printemps 2009. Ce constat, conjugué à l'absence d'épisode de déplétion d'ozone, laisse supposer que l'impact des halogènes sur le bilan du formaldéhyde reste limité à de rares épisodes qui n'interviennent pas sur les moyennes mensuelles. Si les concentrations en composés halogénés sont effectivement faibles au printemps et en été à Dumont d'Urville, ceux-ci ne peuvent donc pas constituer une source ou un puits significatif par rapport à l'oxydation du méthane à cette saison. L'organisation d'une campagne de mesures de BrO au sol au cours de l'été 2011/2012 permettra de contraindre efficacement la contribution des composés halogénés.

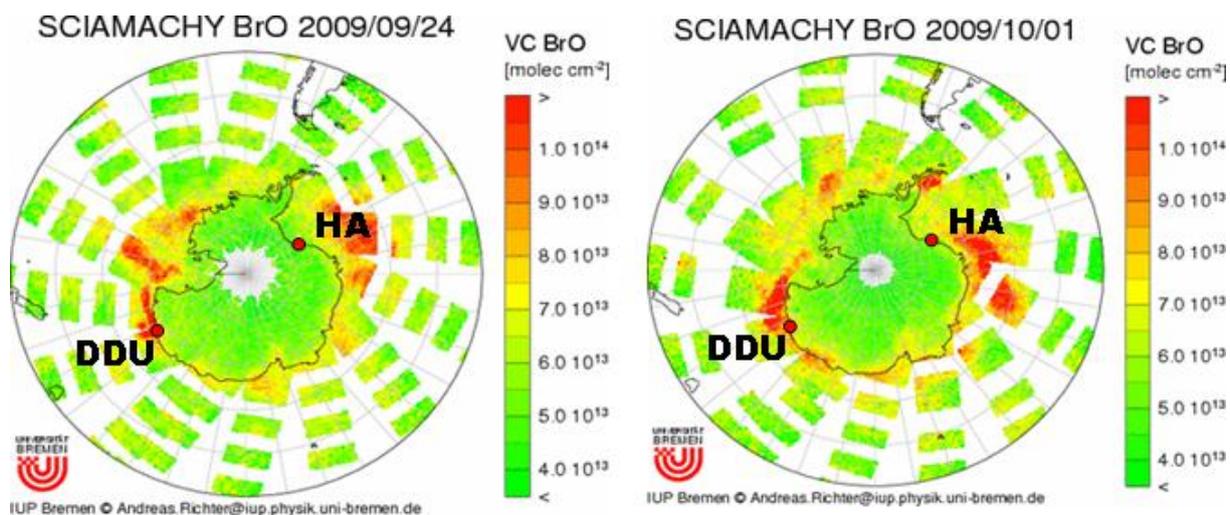


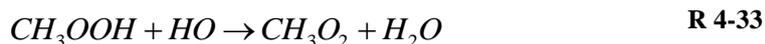
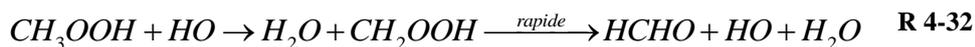
Figure 4-14 - Exemples d'observations satellitaires montrant les secteurs de forte production de BrO au printemps 2009 (DDU = Dumont d'Urville, HA = Halley).

Remarquons qu'en hiver, la contribution des halogènes au bilan de HCHO est potentiellement plus importante : la chimie des halogènes devient en effet plus efficace que la source d'oxydation de CH₄ et le puits photolytique. Ainsi, sur la gamme des concentrations en BrO et IO mesurées en hiver à Halley (valeurs inférieures à 1pptv), ces oxydes radicalaires peuvent détruire jusqu'à 80% du HCHO produit par l'oxydation du méthane (Figure 4-13e et f). Les réactions avec le brome et le chlore sont également très efficaces durant l'hiver, par rapport aux réactions photolytiques et à celles de l'oxydation de CH₄ (Figure 4-13g et h). S'il est très difficile de contraindre correctement les valeurs hivernales de chlore et de brome, notons néanmoins qu'en supposant leurs concentrations respectives égales à 10³ et 10⁶ atomes.cm⁻³, et pour des teneurs d'oxydes radicalaires de 0.5 pptv (ce qui constitue une hypothèse acceptable au vu des mesures réalisées à Halley), la chimie des halogènes représente un puits hivernal de seulement 7% du HCHO produit par l'oxydation de CH₄. D'autre part, les observations satellitaires démontrent que les concentrations hivernales des composés halogénés sont faibles à Dumont d'Urville (voir chapitre 1). En conclusion, la chimie des halogènes n'intervient probablement pas dans le bilan total du HCHO en hiver, ce qui la rend non significative pour le bilan de HCHO à l'échelle annuelle.

- **MHP**

Un dernier composé, le méthyl-hydroperoxyde, est susceptible de représenter une source importante de formaldéhyde en phase gaz. En effet, ce peroxyde organique peut former du HCHO selon trois mécanismes : la photolyse, l'oxydation par les radicaux OH et celle par le

chlore, respectivement représentés par les réactions R 4-30 et R 4-31, R 4-32 et R 4-33, et R 4-34. L'oxydation du MHP par les radicaux OH fait intervenir deux réactions R 4-32 et R 4-33, avec un rapport de branchement $k_{(R\ 4-32)}/k_{(R\ 4-32+R\ 4-33)}=0.35$ (Atkinson *et al.*, 2006).



Le MHP semble constituer le seul peroxyde organique présent dans l'atmosphère Antarctique et les concentrations observées sont relativement élevées, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de pptv (Riedel *et al.*, 2000; Frey *et al.*, 2005, 2009). Les mesures de méthyl-hydroperoxyde que nous avons réalisées simultanément à celles de formaldéhyde (voir chapitre 2 et Annexes 2 et 4) nous permettent de contraindre efficacement le modèle, auquel nous avons rajouté les réactions précédentes pour évaluer la source potentielle que représente le MHP. L'étude a été réalisée sur le mois de janvier 2010 pour l'été, et de juin 2009 pour l'hiver. Les concentrations moyennes mesurées à DDU pour ces deux mois sont respectivement de 188 et 59 pptv. Le calcul de la constante de photolyse du MHP a été réalisé selon la méthode présentée au paragraphe 2.1 de ce chapitre, donnant une valeur moyenne de $1.37 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ en janvier et $1.65 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ en juin.

La Figure 4-15 présente le potentiel de production de HCHO à partir de l'oxydation du MHP et sa photolyse (réactions R 4-30 à R 4-34), exprimé en pourcentage par rapport à la production de HCHO par l'oxydation du méthane. L'étude a été réalisée en hiver (juin 2009) et en été (janvier 2010). En été, on remarque que cette source potentielle est relativement importante : avec une valeur moyenne de MHP égale à 188 pptv au mois de janvier 2010, cette source atteint presque 20% de la seule oxydation du méthane et elle doit donc être prise en compte (Figure 4-15a). Pour la période hivernale, les concentrations de MHP observées sont de l'ordre de 50 pptv, ce qui représente une source potentielle de HCHO en phase gaz représentant 15% de l'oxydation de CH_4 (Figure 4-15c). L'oxydation du MHP en phase gaz

représente donc une source relativement importante tout au long de l'année à Dumont d'Urville, contribuant à hauteur de 15% en hiver, et 20% en été par rapport à la source principale d'oxydation du méthane.

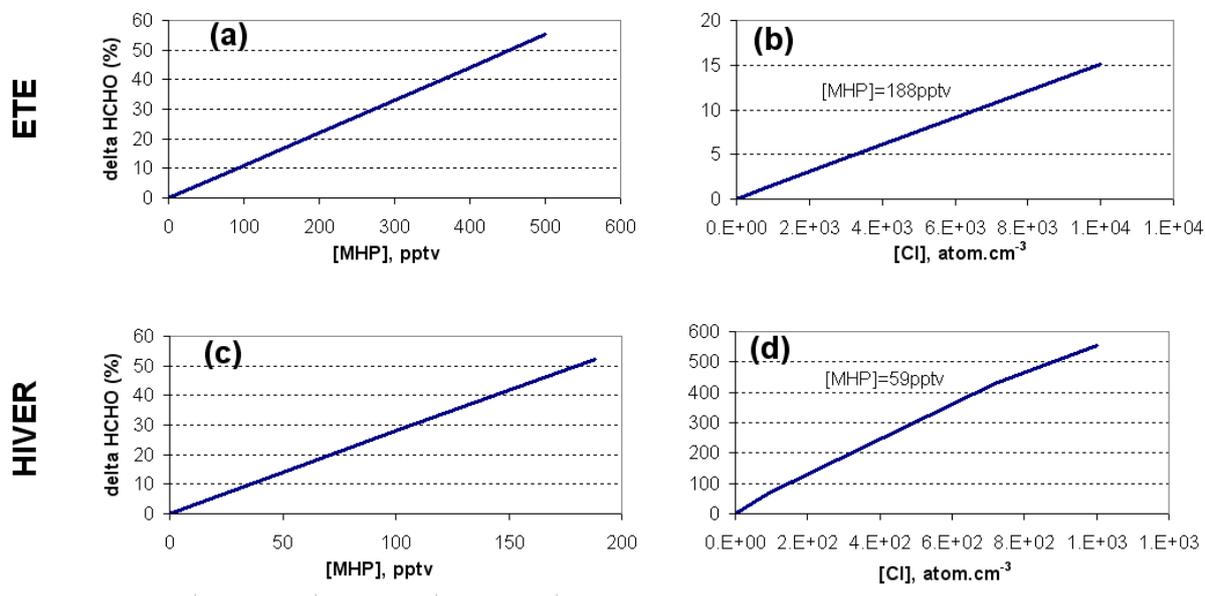


Figure 4-15 - potentiel de production de HCHO par la photolyse et l'oxydation du MHP ((a) et (c)), et sensibilité de la source liée à l'attaque du MHP par le chlore ((b) et (d)), exprimés en pourcentage par rapport à la production par l'oxydation du méthane. L'étude a été réalisée pour l'été sous conditions oxydantes standard ($OH = 9.91 \times 10^5 \text{ molec.cm}^{-3}$; $NO = 15.5 \text{ pptv}$; $J_{HCHO} = 2.06 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $HO_2 = 9.91 \times 10^7 \text{ molec.cm}^{-3}$; $CH_4 = 1675 \text{ ppbv}$) et pour l'hiver ($OH = 2.43 \times 10^3 \text{ molec.cm}^{-3}$; $NO = 0.5 \text{ pptv}$; $J_{HCHO} = 2.02 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$; $T=258K$; $HO_2 = 2.43 \times 10^7 \text{ molec.cm}^{-3}$; $CH_4 = 1690 \text{ ppbv}$).

Afin d'évaluer la source potentielle que représente l'attaque du MHP par l'atome de chlore, nous avons ajouté l'équation R 4-34 à notre modèle de photochimie en phase gaz. En comparant la sensibilité du potentiel de production de HCHO à la concentration en chlore en été (Figure 4-15b) et en hiver (Figure 4-15d), on peut remarquer que la production de HCHO provoquée par l'attaque du chlore sur le MHP est moins efficace en été. Ceci s'explique par la compétition entre les réactions R 4-34 et R 4-29 : en été, les radicaux OH dominent via la réaction R 4-34, du fait de leurs fortes concentrations, tandis qu'en hiver le chlore domine la production de HCHO, les radicaux OH n'étant plus suffisamment concentrés. Ainsi, même avec une faible concentration hivernale de MHP (de l'ordre de 50 pptv), le chlore peut produire des concentrations de HCHO relativement élevées (plusieurs fois la quantité produite par l'oxydation de CH_4). Comme nous l'avons montré précédemment, il est toutefois peu probable que Dumont d'Urville soit impacté en hiver par les composés halogénés, ce qui nous incite à négliger a priori la contribution du chlore en hiver.

2.3.3. Conclusion sur les sources de HCHO en phase gaz

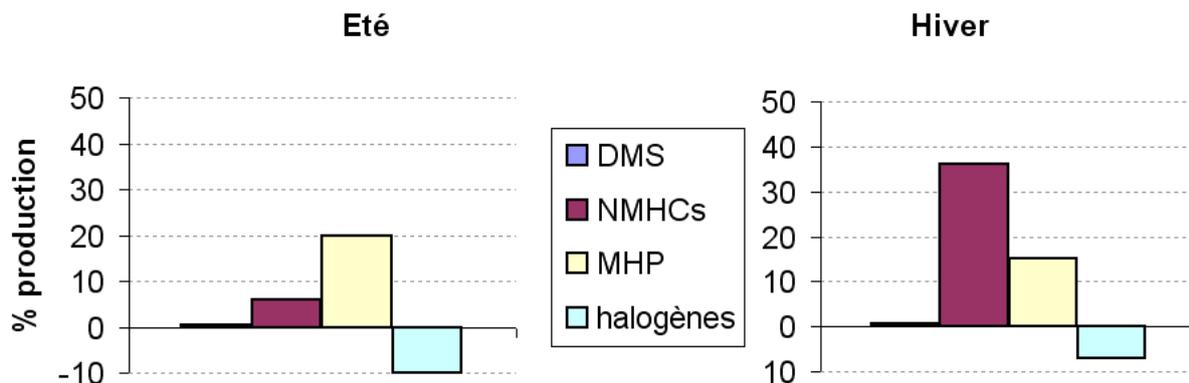


Figure 4-16 – Bilans estival et hivernal des sources de HCHO en phase gaz, exprimés en pourcentage par rapport à l'oxydation du méthane.

Pour conclure, notre étude de la contribution des composés pouvant intervenir dans la formation ou la destruction du formaldéhyde en phase gaz démontre que parmi un certain nombre de gaz traces présents dans l'atmosphère de Dumont d'Urville, seul le méthane et le MHP représentent une source significative en été. Le méthane domine le bilan en raison de l'efficacité de son oxydation par les fortes teneurs d'OH observées sur le site. L'oxydation du méthane représente ainsi 80% en été et 50% en hiver du bilan du HCHO atmosphérique. Le méthyl-hydroperoxyde constitue une source importante de HCHO à DDU, via son oxydation par les radicaux OH et sa photolyse. Cette dépendance aux concentrations en OH et à la photolyse en fait une source active majoritairement l'été, atteignant 20% de la production par l'oxydation de CH₄ contre 15% au maximum en hiver. En été, les autres gaz considérés, précurseurs ou puits potentiels de HCHO, ne contribuent pas efficacement au bilan de HCHO en phase gaz dans le cas du site étudié (voir Figure 4-16). C'est en particulier le cas pour le DMS, dont les concentrations sont insuffisantes pour qu'il constitue une source significative à l'échelle saisonnière (seulement 0.5% de la production par l'oxydation de CH₄, dans la gamme de concentration mesurée pendant notre étude), tout comme les hydrocarbures non-méthaniques dont les concentrations restent à des seuils inférieurs aux limites de détection à DDU et dont la contribution reste inférieure à 5% en été. Cependant nous ne pouvons pas exclure un apport sporadique susceptible d'impacter la production de HCHO, en particulier lors d'advections de masses d'air impactées par une forte production biogénique comme l'indiquent quelques rares épisodes à fortes teneurs en DMS ; nous n'avons pu en démontrer l'existence avec notre jeu de données. En hiver, seule la contribution de l'éthène pourrait devenir significative ; bien qu'aucun pic de production de HCHO ne soit observé à cette

saison à DDU son oxydation pourrait atteindre jusqu'à 35% de la production par l'oxydation du méthane. Toutefois il faut noter que l'absence de pic de concentration de HCHO en hiver à DDU semble ne pas confirmer cette contribution. La chimie des halogènes, relativement complexe, peut constituer soit un puits (via les oxydes radicalaires BrO et IO et le radical brome), soit une source (via le radical chlore) dans des proportions significatives. Néanmoins cette chimie est probablement peu active dans le cas particulier de l'atmosphère de Dumont d'Urville. Dans l'état actuel de nos connaissances, la chimie des composés halogénés représente un puits dont le bilan net peut représenter au maximum jusqu'à 10% de l'oxydation du méthane en été, contre environ 5% en hiver.

2.4. Puits physique de formaldéhyde

Les phénomènes de dépôt constituent des puits importants pour les espèces gazeuses. Deux processus sont généralement distingués, avec d'une part le dépôt sec à la surface du sol, et d'autre part le dépôt humide lié à la solubilité du gaz dans les précipitations. La difficulté à séparer les précipitations effectives des quantités remobilisées par le vent rend très complexe la quantification des précipitations à Dumont d'Urville. D'autre part, les températures négatives limitent a priori le lessivage dans les précipitations liquides. En première approche, nous ne considérerons les processus de pertes physiques de HCHO uniquement par le dépôt sec, sans nous intéresser au processus responsable dont l'étude sort du cadre de ce travail. Remarquons toutefois que d'autres phénomènes de transfert entre l'atmosphère et la couche de surface ont été étudiés, en particulier pour la neige (Burkhart *et al.*, 2002; Barret, 2011). Pour prendre en compte les puits physiques à partir du dépôt sec, nous devons donc évaluer la vitesse de dépôt du formaldéhyde permettant de calculer la vitesse de la réaction R 4-35 :



Pour les gaz traces, ce puits peut être représenté par le flux de densité massique vertical (orienté vers le bas, en molécules.m⁻².s⁻¹), défini par :

$$F_{\text{dépôt}} = C_z \times v_d \quad \text{E 4-4}$$

où C_z est la concentration du gaz (en molécules.m⁻³) et v_d est la vitesse de dépôt à l'altitude z (en m.s⁻¹).

La vitesse de dépôt v_d est calculée par analogie avec la loi d'Ohm ; elle est définie comme l'inverse de la résistance totale au dépôt sur la surface considérée :

$$v_d = \frac{1}{R_{tot}} \quad \text{E 4-5}$$

La résistance totale R_{tot} correspond à la somme de la résistance aérodynamique R_a , de la résistance de la sous-couche laminaire R_b et de la résistance de surface R_c . R_a dépend principalement de la turbulence au dessus de la surface, R_b correspond à la diffusion du gaz dans la couche de surface, et R_c dépend de la nature de la surface et de la solubilité du gaz dans cette surface. S'il est relativement aisé de calculer R_a et R_b , l'estimation de la résistance de surface R_c est beaucoup plus complexe. En ce qui concerne celle de HCHO, plusieurs valeurs sont disponibles dans la littérature et découlent de paramétrisations à partir de celles de l'ozone et du sulfate, en fonction de la structure de la surface et des conditions environnementales (Wesely et Hicks, 2000; Wesely, 1989). Les paramétrisations proposées par Wesely (1988) supposent que HCHO ne se dépose pas à la surface de la neige/glace, du fait d'une rugosité très faible. L'estimation de la résistance de surface R_c effective est très complexe et sort du cadre de notre étude. Cependant, vu la forte dispersion des valeurs disponibles dans la littérature (voir Tableau 4-5), nous avons calculé une limite supérieure pour des conditions de notre étude, en ne prenant en compte que R_a et R_b , et en négligeant R_c selon :

$$R_a = \frac{1}{k \times u_*} \times \ln\left(\frac{z}{z_0}\right) \quad \text{E 4-6}$$

où k est la constante de Von Karman (0.4), u_* est la vitesse de friction (estimée à 0.33 pour une vitesse de vent moyenne de 8.3 m.s^{-1}), z est la hauteur considérée (250m), et z_0 est la hauteur de rugosité évaluée à 10^{-4} m , (Riedel, 2001),

$$\text{et } R_b = \frac{5 \times Sc^{2/3}}{u_*} \quad \text{E 4-7}$$

dans laquelle Sc est le nombre de Schmidt, défini comme le rapport de la viscosité cinématique de l'air ($0.95 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 250K) et de la diffusivité moléculaire de HCHO ($0.19 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Hutterli *et al.*, 2004). Les résultats des calculs sont présentés dans le Tableau 4-4.

Tableau 4-4 : Calcul de la vitesse de dépôt à partir des résistances R_a et R_b .

$u \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$u_* \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$R_a \text{ (s.m}^{-1}\text{)}$	$R_b \text{ (s.m}^{-1}\text{)}$	$v_d \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$
8.3	0.33	75.5	9.5	1.2

En négligeant la résistance de surface, nous calculons donc une valeur de vitesse de dépôt de 1.3 cm.s^{-1} . Remarquons cependant que cette valeur calculée, qui constitue donc une limite supérieure (pas de résistance au transfert air/neige/glace), est du même ordre de grandeur que celle utilisée par Hutterli *et al.* (2004) et qui correspond à un dépôt du HCHO dans la neige aussi efficace que celui d' HNO_3 ($v_d=2.4 \text{ cm.s}^{-1}$). Du fait de la complexité à évaluer correctement la résistance de surface, nous avons choisi d'utiliser directement les valeurs utilisées dans la littérature, dont le Tableau 4-5 présente une synthèse. De plus, notons que l'absence de givre ou de brouillard nocturne à DDU (souvent observé sur d'autres sites en régions polaires comme par exemple à Summit (Jacobi *et al.*, 2002) ou à Neumayer (Riedel *et al.*, 1999)) nous suggère un dépôt constant au cours de la journée.

Tableau 4-5 – Vitesses de dépôt de HCHO, H_2O_2 et MHP rencontrées dans la littérature.

Composé	$v_d \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$	Surface	Référence
-	0	Neige/glace	Bales <i>et al.</i> , 1987
H_2O_2 , MHP	0.05	Neige/glace	Hough, 1991
HCHO	0.2	-	Kanakidou <i>et al.</i> , 1991

H ₂ O ₂	0.32	Neige/glace	Hauglustaine <i>et al.</i> , 1994
MHP	0.01		
HCHO	0.5	Océan	Ayers <i>et al.</i> , 1997
HCHO	0.025	Neige/glace	Riedel, 2001
HCHO	0.05	Neige/glace	Grannas <i>et al.</i> , 2002
HCHO	0.38	Océan	Wagner <i>et al.</i> , 2002
HCHO	0.7	Glace	Zhang <i>et al.</i> , 2003
HCHO	2.375	Neige/glace	Chen <i>et al.</i> , 2001, 2004;
			Hutterli <i>et al.</i> , 2004

Les valeurs des vitesses de dépôt de H₂O₂ et du MHP ont également été reportées à titre indicatif : en effet ils constituent deux cas limites, H₂O₂ étant très soluble dans l'eau ($k_H=9.7 \times 10^4 \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$), et le MHP quasi-insoluble ($k_H=3 \times 10^2 \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$). En supposant que ces différences de solubilité soient des paramètres importants pour le dépôt dans la neige/glace, on peut donc considérer que la vitesse de dépôt de HCHO est encadrée par celles d'H₂O₂ (limite supérieure) et du MHP (limite inférieure), en constatant que la solubilité de HCHO ($k_H=6 \times 10^3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) est relativement proche de celle d'H₂O₂. Comme déjà précisé, pour l'ensemble des valeurs disponibles dans la littérature, on remarque des écarts importants pouvant atteindre jusqu'à 2 ordres de grandeur pour la vitesse de dépôt de HCHO. Deux cas limites se présentent : soit le processus de dépôt sec sur la neige et la glace est négligé (Bales *et al.*, 1987), soit sa vitesse de dépôt est considérée comme aussi élevée que celle d'HNO₃ (Chen *et al.*, 2001; Hutterli *et al.*, 2004). Toutefois, il faut noter que les vitesses de dépôt disponibles dans la littérature correspondent à des hauteurs différentes selon le modèle déployé. Pour notre étude, nous avons donc choisi d'utiliser une valeur moyenne de la gamme disponible dans la littérature, soit 0.2 cm.s^{-1} . Cette valeur, fixée comme constante sur 24 heures, est identique à celle proposée par Kanakidou *et al.* (1991) pour représenter le dépôt sec de HCHO dans la couche la plus basse d'un modèle à deux-dimensions global. Elle est également en bon accord avec les valeurs limites des constantes de vitesse proposées par Hauglustaine *et al.* (1994) pour un dépôt de H₂O₂ et MHP sur la neige et la glace (respectivement 0.32 et 0.01 cm.s^{-1}), similaires à celles modélisées par Riedel *et al.* (2005) pour la station Neumayer. Notons cependant que la limite inférieure de valeur de vitesse de dépôt semble être de l'ordre de 0.05 cm.s^{-1} (Hough et Johnson, 1991; Grannas *et al.*, 2002). La hauteur de la couche considérée est un autre paramètre influant sur l'importance

du processus de dépôt. Pour Dumont d'Urville, nous avons considéré une hauteur d'environ 250 mètres du fait de l'influence continentale fréquemment observée (voir chapitre 1).

La Figure 4-17 présente le cycle annuel du formaldéhyde atmosphérique modélisé avec et sans dépôt, et en tenant compte de la source que représente l'oxydation du MHP. Les calculs sont réalisés à partir des conditions oxydantes standard, qui représentent une limite inférieure. En ajoutant le puits physique potentiel, l'écart entre les concentrations modélisées et les observations devient plus important en hiver, atteignant plus de 90%. Les valeurs hivernales sont quasi-nulles, soulignant la prépondérance du puits physique par rapport aux sources photochimiques dans cette modélisation. La production photochimique devient prédominante par rapport au puits physique à partir du printemps, et durant l'été au cours duquel la production en phase gaz associée au dépôt représente entre 50 et 70% de l'oxydation du méthane. A partir des barres d'erreur représentant deux limites de la vitesse de dépôt (0.05 et 0.32 cm.s^{-1}), on remarque qu'au cours de l'hiver, la valeur de celle-ci a finalement peu d'influence sur la modélisation du processus de dépôt : ainsi, même une faible valeur de vitesse de dépôt (0.05 cm.s^{-1}) suffit à déposer la majorité du formaldéhyde créé par la photochimie en hiver.

Notons que si l'on considère les conditions oxydantes « maximales » en entrée du modèle (présentées au paragraphe 2.2 de ce chapitre), la teneur en HCHO prenant en compte le dépôt (avec $v_d=0.2 \text{ cm.s}^{-1}$) représente jusqu'à 85% de la seule production par oxydation du méthane. De plus le dépôt nécessaire pour reconstruire les moyennes mesurées doit être beaucoup plus important, avec une valeur de vitesse d'environ 0.8 cm.s^{-1} (soit 50% d'augmentation du processus de dépôt). Cette valeur s'approche de celle que nous avons calculée comme limite supérieure en négligeant la résistance de surface, ainsi que de celle proposée pour les modélisations du dépôt des espèces gazeuses (incluant H_2O_2 , HCHO et HNO_3) à Pôle Sud (Chen *et al.*, 2001, 2004; Hutterli *et al.*, 2004).

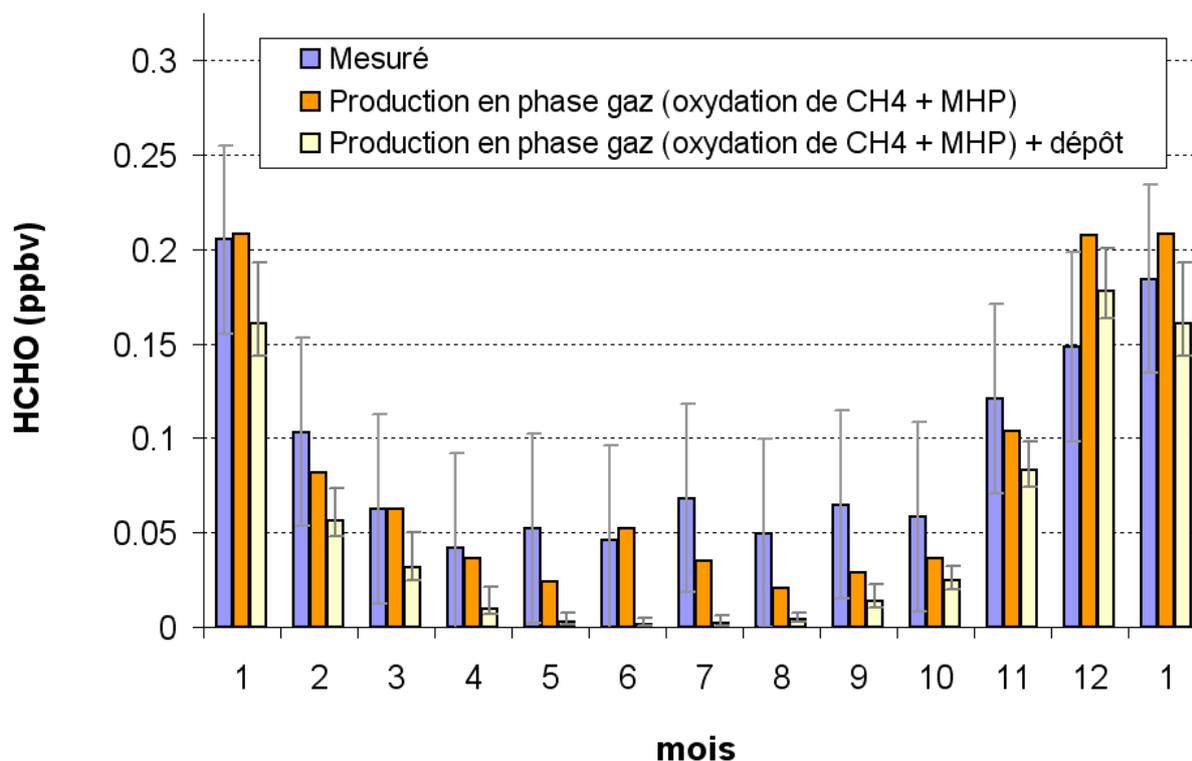


Figure 4-17 - rapport de mélange atmosphérique annuel du HCHO (ppbv) mesuré à DDU (en bleu) et modélisés sans (en orange) et avec (en jaune) le puits physique. Les barres d'erreur sur les valeurs modélisées prennent en compte des valeurs limites de $v_{d(HCHO)}$: 0.05 et 0.32 cm.s^{-1} . La hauteur de la boîte utilisée est de 250m. Les calculs sont réalisés dans le cas standard des conditions oxydantes en été (pour janvier : $\text{OH} = 9.91 \times 10^5 \text{ rad.cm}^{-3}$; $\text{NO} = 15.5 \text{ pptv}$; $\text{HO}_2 = 9.91 \times 10^7 \text{ rad.cm}^{-3}$) ; les paramètres d'entrée utilisés sont reportés dans le tableau 4-3..

2.5. Transport à longue-distance

Les composés atmosphériques ayant un temps de vie suffisamment long peuvent être transportés efficacement au sein des masses d'air. Par exemple, le méthane présente un temps de vie par rapport aux radicaux OH d'environ 10 ans en atmosphère non polluée ($\text{OH} \sim 5 \times 10^5 \text{ rad.cm}^{-3}$) ce qui lui permet d'être distribué de manière homogène à la surface du globe, et d'être ainsi mesuré sur le continent Antarctique pourtant distant de plusieurs milliers de kilomètres des régions sources. Aux moyennes latitudes, le formaldéhyde présente un temps de vie relativement court, de l'ordre de quelques heures. Cependant, l'absence de photolyse et les faibles teneurs d'oxydants aux hautes latitudes en hiver allonge considérablement son temps de vie lors de l'hiver austral. L'impact du transport au cours de la nuit polaire a été vérifié par plusieurs auteurs, qui observent une hausse des teneurs de formaldéhyde lors de l'arrivée de masses d'air d'origine éloignée et contenant potentiellement

davantage de HCHO, ceci tant en Arctique (de Serves, 1994; Sumner *et al.*, 2002) qu'en Antarctique (Riedel *et al.*, 1999). Les masses d'air en provenance de régions moins reculées peuvent être chargées soit directement de HCHO émis soit par des sources primaires, soit par des précurseurs en phase gaz à plus basse latitude (par exemple, alcènes biogéniques comme l'isoprène).

Du fait des plus faibles concentrations de précurseurs gazeux (radicaux OH et MHP, l'équilibre photochimique met beaucoup plus de temps à se mettre en place l'hiver. Ainsi le temps de mise à l'équilibre atteint plus de 200 heures entre mars et octobre (avec un maximum de 325 heures au solstice), contre 54 heures en moyenne l'été (voir Figure 4-18).

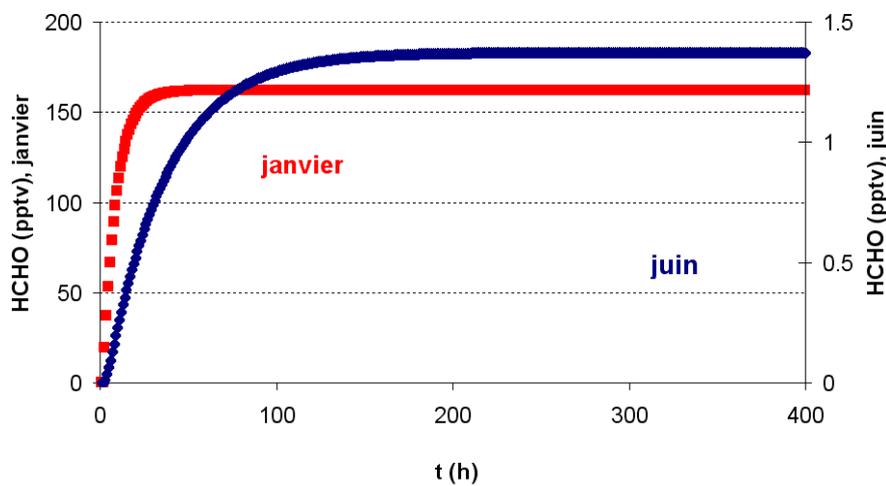


Figure 4-18 - temps de mise à l'équilibre pour les mois de janvier (rouge) et juin (bleu), en prenant en compte les sources en phase gaz (CH_4 et MHP), et le puits physique.

Afin d'évaluer le temps de vie du formaldéhyde par rapport au puits physique, on peut calculer le taux de dépôt sec du formaldéhyde. Ainsi, avec une vitesse de déposition v_d de 0.2cm.s^{-1} et une colonne d'air de 250m, le temps de vie de HCHO par rapport au puits physique est de 20h l'été contre 35h l'hiver. En hiver, la production de HCHO en phase gaz n'a donc pas le temps d'atteindre l'équilibre avant que celui-ci ne soit éliminé par les processus physiques.

La Figure 4-19 présente l'évolution du temps de vie du formaldéhyde au cours de l'année, pour chacun des puits envisagés : chimique, physique et photolytique. On remarque que le dépôt demeure le puits dominant au cours de l'hiver, et l'on raisonnera donc à partir du temps de vie par rapport au dépôt pour l'hiver, et par rapport à la photolyse en été. Le temps de vie étant très élevé l'hiver (plus de 50 heures pour le dépôt, et jusqu'à 340h et 3000h pour la

photolyse, voir Figure 4-19), les phénomènes de transport à longue-distance peuvent alors être considérés. Avec une vitesse de vent moyenne de 10 m.s^{-1} l'hiver, le formaldéhyde peut alors être transporté sur une distance supérieure à 1500 km. Cependant, en été la distance de transport est limitée à quelques centaines de kilomètres : on peut donc exclure un transport à longue-distance à cette saison.

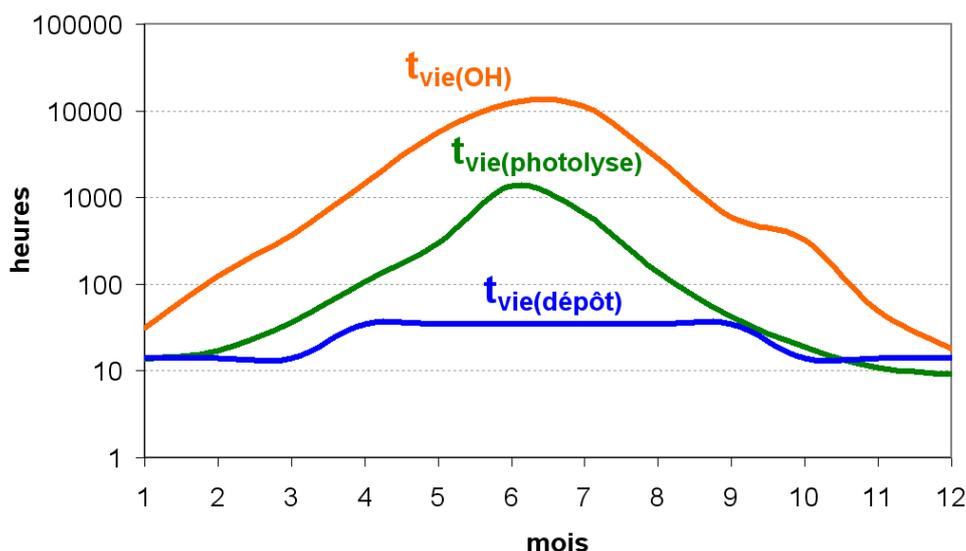


Figure 4-19 - Temps de vie de HCHO vis-à-vis de (1) l'attaque par les radicaux OH (en bleu), (2) la photolyse (en orange), (3) le dépôt sec (en supposant une vitesse de dépôt de 0.2 cm.s^{-1} et une couche de 250m). Noter l'échelle exponentielle pour les temps de vie.

Afin de vérifier l'impact potentiel des phénomènes de transports depuis des latitudes moins élevées, nous avons utilisés les rétrotrajectoires de masses d'air calculées par HYSPLIT (voir chapitre 1) sur la période hivernale. La Figure 4-20 présente le rapport de mélange du formaldéhyde mesuré à DDU de fin mars à octobre 2009, ainsi que les pourcentages de provenance des masses d'air obtenues calculées à l'aide des rétrotrajectoires HYSPLIT permettant d'identifier les principaux évènements d'advections océaniques. La température est également reportée. On constate que ces cas d'advections océaniques hivernales majeures, signalées par les rétrotrajectoires et les hausses brutales de température, correspondent systématiquement aux évènements de concentration de HCHO maximales. Sur la base de l'enregistrement de température ainsi que des observations locales, il faut noter que l'épisode de début septembre 2009 semble se poursuivre relativement plus longtemps que ne l'indiquent les seuls pourcentages de provenances calculés. Ces advections océaniques correspondent à des tempêtes violentes, très fréquentes en hiver et associées au passage de dépressions au large de Dumont d'Urville. Ces tempêtes peuvent donc apporter rapidement

sur DDU une masse d'air en provenance de latitudes plus faibles, et susceptibles de contenir une quantité plus importante de formaldéhyde, voire éventuellement d'un certain nombre de précurseurs dont le temps de vie hivernal est également élevé. En dépit d'interruptions systématiques du pompage en cas de très mauvais temps, en particulier lors de « chasse-neige » créé par un fort transport de neige et pouvant durer parfois plusieurs jours, certains de ces épisodes dépressionnaires ont pu être enregistrés.

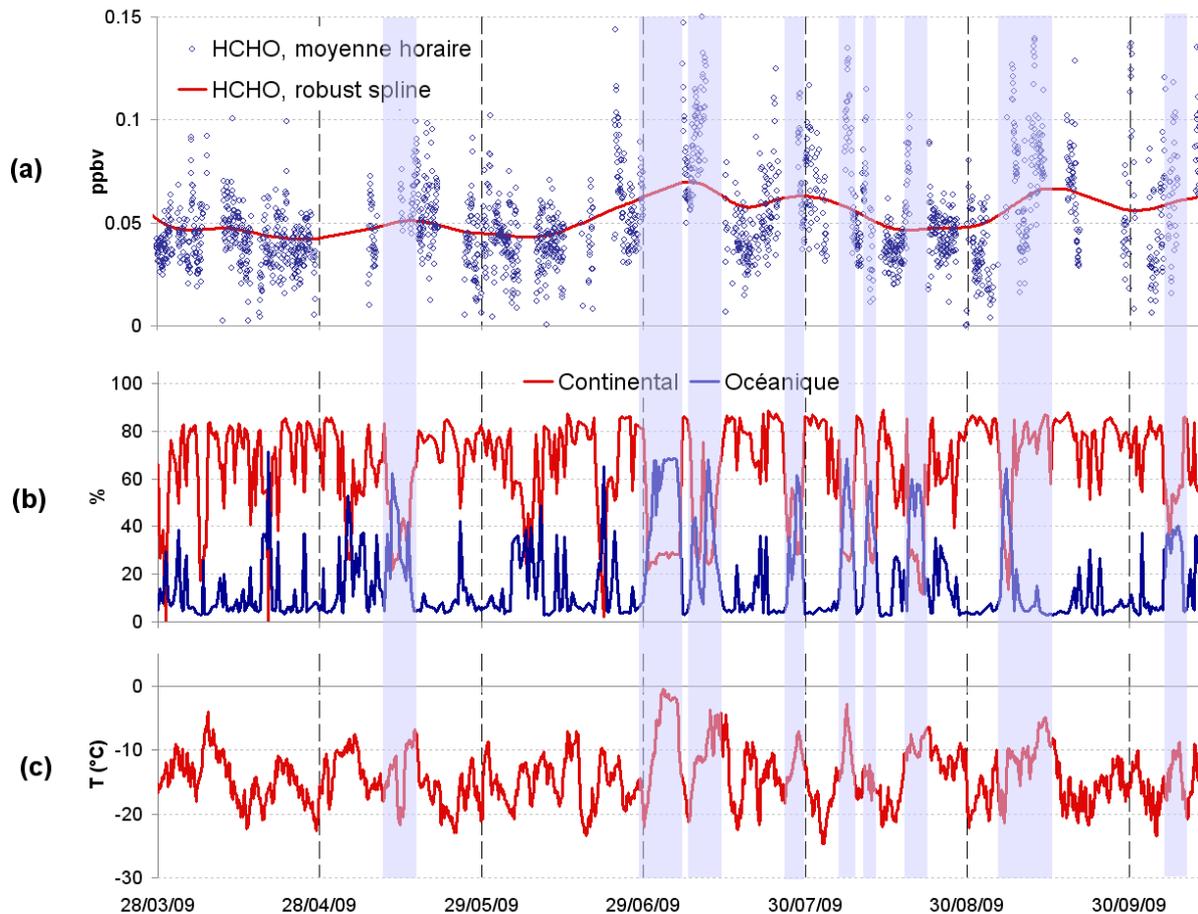


Figure 4-20 - Influence du transport à longue-distance sur le bilan hivernal de HCHO. (a) Rapport de mélange atmosphérique de HCHO. (b) % de provenance des masses d'air arrivant sur le site. (c) Température de l'air. Les évènements majeurs d'advection océanique sont indiqués en bleu clair.

Nous allons étudier plus en détail la période de juillet à août 2009 pendant laquelle plusieurs fortes dépressions sont passées à proximité de Dumont d'Urville. La Figure 4-21 présente l'impact des advections océaniques sur les teneurs de HCHO. Trois épisodes particuliers se remarquent les 8 - 10 juillet, 6 - 7 et 18 août 2009, avec de fortes valeurs de HCHO (respectivement 100, 100 et 75 pptv) associées à une masse d'air d'origine océanique. Après le passage d'une perturbation début juillet (du 1^{er} au 5, cas A), un écoulement continental se remet en place le 7 juillet (rétrotrajectoire A1), puis une nouvelle dépression passe au large de

DDU à partir du 8 juillet (rétrotrajectoires A2 et A3). On remarque d'une part que les teneurs de formaldéhyde sont relativement élevées sur cette période du fait de la durée importante de l'apport océanique. D'autre part, le passage à un écoulement continental (rétrotrajectoires A4) se traduit par une baisse sensible de la concentration atmosphérique de HCHO jusqu'à 60 pptv en moyenne. Ce phénomène peut s'expliquer par la dilution de la masse d'air d'origine océanique et probablement fortement chargée en formaldéhyde ; toutefois la faible durée de l'épisode continental ne permet pas de redescendre jusqu'à la valeur moyenne hivernale (55 pptv). Le second épisode bien marqué correspond au passage d'une perturbation sur le site entre le 5 et le 8 août 2009 (cas B, rétrotrajectoires B2 et B3), après une période d'écoulement continental (rétrotrajectoire B1). La concentration en HCHO atteint un maximum hivernal de 140 pptv le 7 juillet, avant de redescendre en dessous de 50 pptv dès le rétablissement de l'écoulement continental les 8 et 9 août (rétrotrajectoire B4). Après un épisode continental du 14 au 16 août (rétrotrajectoire C1), la situation se reproduit entre le 18 et le 23 août (cas C) avec une forte hausse de la concentration de HCHO (jusqu'à 100 pptv, rétrotrajectoires C2 à C4) puis le retour à des concentrations plus faibles en fin de période (autour de 50 pptv). Ces trois études de cas démontrent l'influence du transport à longue-distance sur la teneur atmosphérique hivernale du formaldéhyde, avec un apport océanique pouvant atteindre plus de 50 pptv.

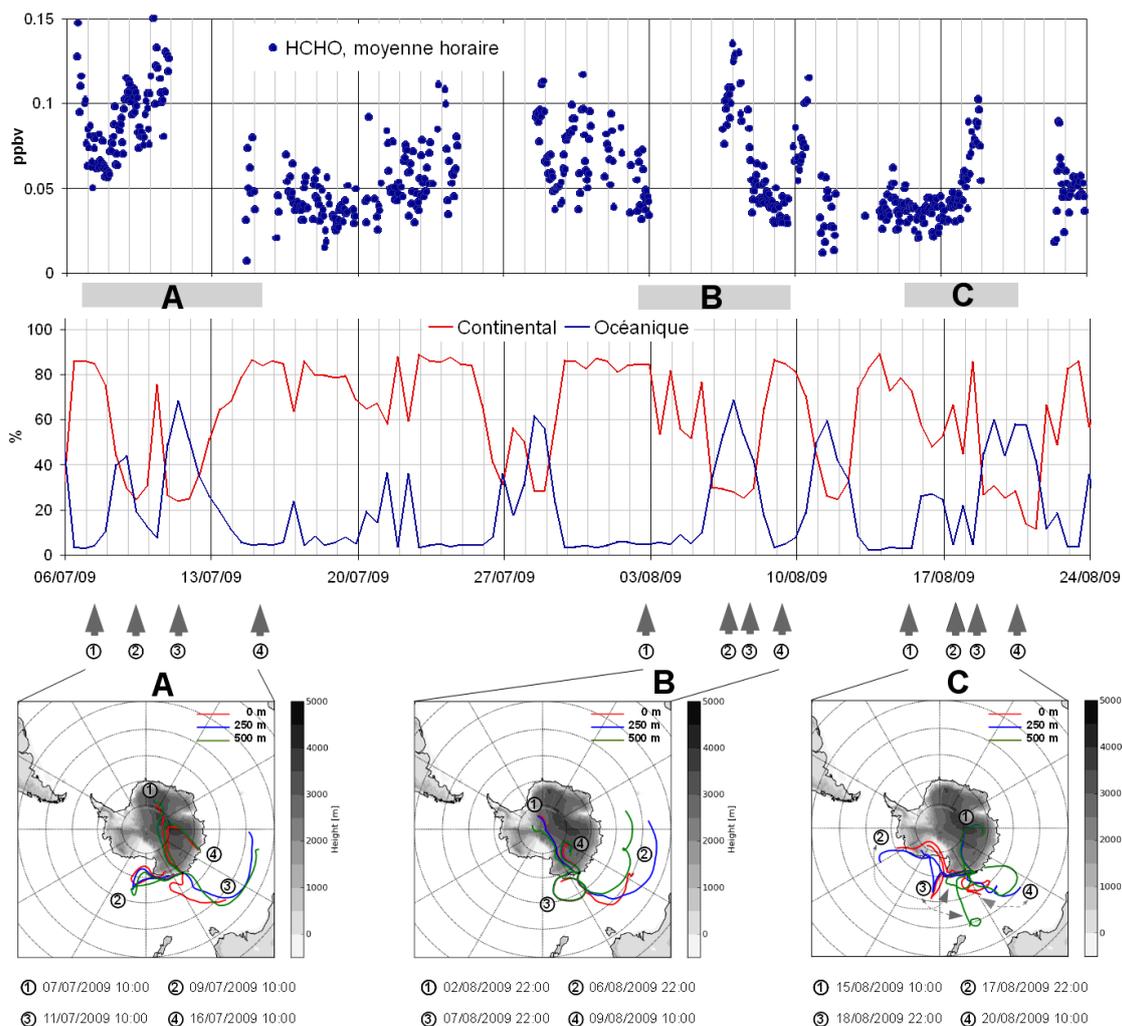


Figure 4-21 – Exemples d’advections marines impactant les teneurs en HCHO (en haut). L’origine des masses d’air est caractérisée par les pourcentages de secteur continental (en rouge) et marin (en bleu) (au milieu). Les rétrotrajectoires correspondantes sont également reportées (en bas) pour chacun des trois cas A (début juillet), B (début août) et C (fin août). Pour chaque cas, (1) à (4) désignent le secteur global d’origine de la masse d’air advectée à DDU à la date correspondante.

On peut donc conclure que le transport de HCHO à longue-distance depuis des régions de plus basse latitude peut introduire une augmentation entre 50 et 100 pptv sur les teneurs atmosphériques, perturbant la valeur de fond hivernale de l’ordre de 55 pptv. L’examen détaillé des rétrotrajectoires de masses d’air montre également une certaine variabilité de cette source : les advections provenant des latitudes les plus faibles, au large du continent Australien, semblent être plus chargées en HCHO (cas A et B) que celles originaires de latitudes plus hautes (cas C). Cette source potentielle peut avoir soit une origine primaire depuis le continent Australien, soit une origine secondaire à partir d’oxydation de précurseurs biogéniques à des latitudes plus faibles.

2.6. Emissions par le manteau neigeux du plateau Antarctique

2.6.1. Synthèse de l'existant

Depuis une quinzaine d'années, il est admis que le manteau neigeux des régions polaires peut émettre un certain nombre de gaz traces, dont du formaldéhyde. Ainsi, les premières mesures de HCHO dans la neige fraîchement déposée à Summit, Groenland, ont révélé des valeurs beaucoup plus élevées que dans les couches plus profondes du névé (Fuhrer *et al.*, 1996), suggérant que la neige de surface constitue une source vers l'atmosphère. Depuis, beaucoup d'études se sont employées à caractériser les échanges entre le manteau neigeux et l'atmosphère, tant sur la base de travaux en laboratoire et de modélisation que par des mesures de terrain. Le concept de ces échanges est très complexe et inclut deux mécanismes principaux : l'équilibre physique entre l'atmosphère et la neige, et la photochimie de précurseurs contenus dans la neige (voir Figure 4-22, ainsi que les deux articles de revue par Dominé *et al.* (2008) et Grannas *et al.* (2007)).

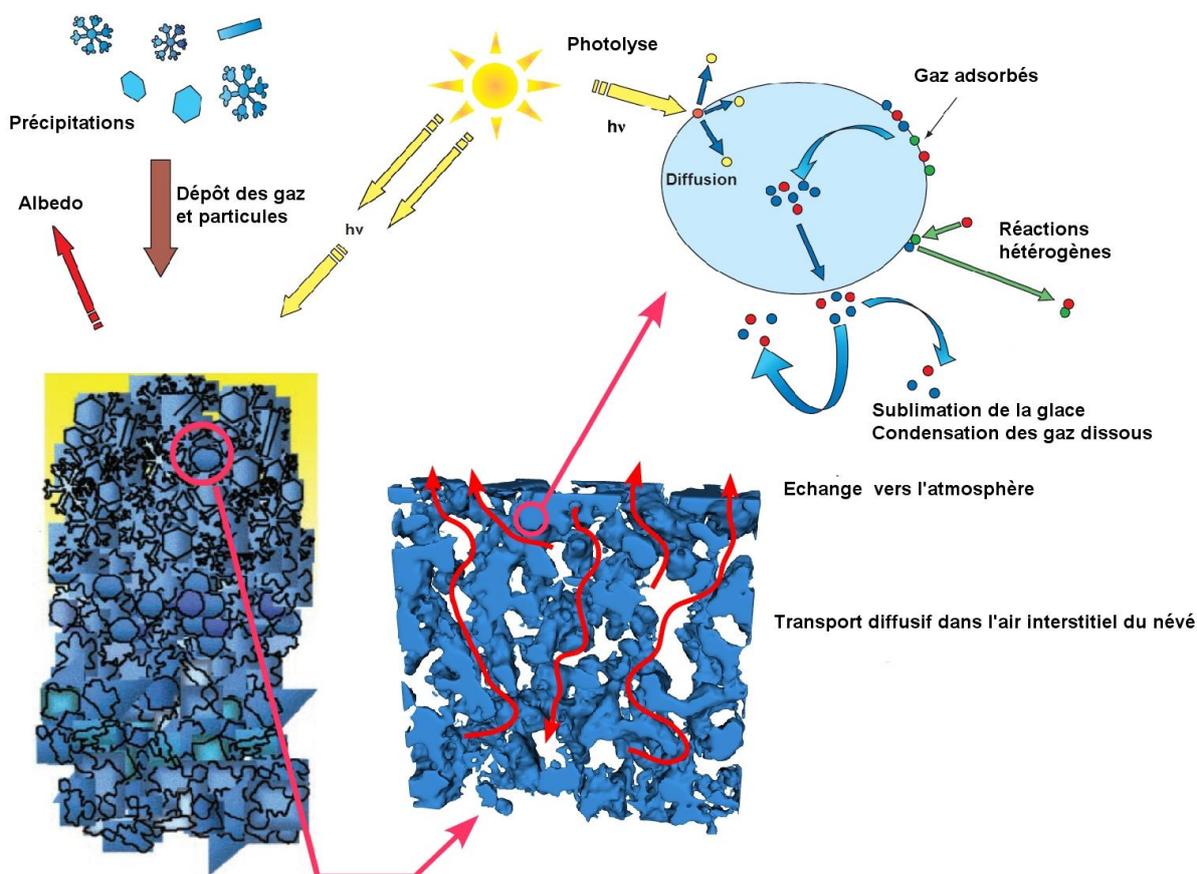


Figure 4-22 - Processus photochimiques et physiques intervenant dans les interactions entre la neige et l'atmosphère. (Adapté de Dominé et Shepson, 2002 et Pinzer *et al.*, 2010)

Parmi ces différentes études, les travaux initiés par l'Université de Berne (Suisse), dont le but initial était de reconstruire les teneurs atmosphériques de HCHO et H₂O₂ dans le passé à partir des enregistrements dans les carottes de glace, ont permis de développer une paramétrisation des échanges air/neige sur la base de l'équilibre thermodynamique entre les deux milieux, en se basant sur des processus à l'échelle micro et macroscopique, et en la confrontant à des observations de terrain (Hutterli *et al.*, 1999, 2001, 2002, 2003, 2004). Bien que ces simulations ne prennent pas en compte les dernières avancées dans la compréhension des mécanismes d'échange air/neige/glace, elles ont permis de reproduire correctement les observations de HCHO, c'est pourquoi nous appuyerons notre raisonnement sur ces études par la suite.

Dès 1995, Neftel *et al.* remarquaient ainsi la nécessité de développer des modèles d'échange air/neige pour mieux appréhender l'écart important entre les observations de H₂O₂ et HCHO atmosphériques en Arctique et Antarctique et les valeurs calculées à partir de modèles photochimiques, insuffisantes pour expliquer le bilan total de ces deux espèces. Sur la base de comparaisons inter-sites entre les concentrations mesurées dans la neige et celles calculées à partir de relations d'équilibre ne dépendant que de la température, ces auteurs soulignent que si cette relation d'équilibre thermodynamique semble valable pour les différents sites étudiés en Arctique, ce n'est pas le cas pour les ceux étudiés en Antarctique pour lesquels il est nécessaire de prendre en compte d'autres facteurs. La Figure 4-23 présente les profils verticaux typiques du HCHO dans la neige et dans l'air interstitiel du névé, en été et en hiver. On remarque en été un pic de concentration dans l'air interstitiel dans les premiers centimètres sous la surface, correspondant à un minimum de concentration dans la neige. En été, la couche superficielle de neige est plus chaude que celle en profondeur, elle relargue donc du HCHO dans l'air interstitiel selon l'équilibre thermodynamique glace/air. La couche de neige de profondeur, plus froide, absorbe donc HCHO selon ce même équilibre. En hiver, le phénomène inverse se produit : la couche profonde, plus chaude, relargue HCHO tandis que la couche superficielle refroidie par l'atmosphère se met en équilibre avec celle-ci et reprend du HCHO émis par la couche de profondeur plus chaude. Cette remobilisation du formaldéhyde dans le névé est favorisée par sa forte diffusivité dans l'air interstitiel. Les précipitations étant généralement sursaturées en HCHO (ceci sera expliqué par la suite), une diminution des concentrations de HCHO dans l'air interstitiel et dans le névé dans les premiers mètres sous la surface jusqu'à une valeur stable se surimpose à l'échange de HCHO

entre les couches saisonnières. La concentration dans les couches profondes de neige refléterait donc plutôt une moyenne pluriannuelle de la concentration atmosphérique.

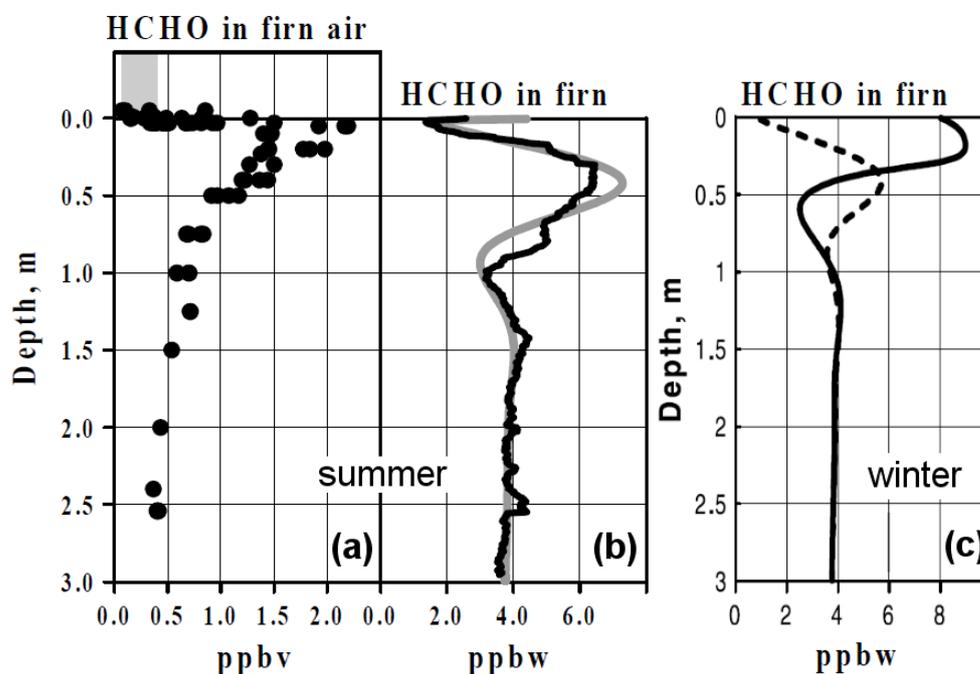


Figure 4-23 - profils verticaux de concentration de HCHO dans l'air interstitiel (a) ainsi que dans le névé (trait gras) en été (b) et en hiver (c) à Summit. Les profils (a) et (b) correspondent à des mesures en été, et (c) est modélisé. (Adapté de Hutterli et al., 1999, 2003)

La modélisation développée par Hutterli et al. pour reproduire l'échange air/neige se base sur une paramétrisation à l'échelle macroscopique (transport de l'air interstitiel dans le névé) et microscopique (échange entre l'air interstitiel ou l'atmosphère et les cristaux de glace du névé). Plusieurs processus sont inclus dans le modèle : transfert convectif de chaleur, photochimie et diffusion en phase gaz, équilibre thermodynamique air/glace, et taux d'accumulation de neige. Notons que les coefficients de partage de l'équilibre thermodynamique sont paramétrés par une loi similaire à la loi de Henry, dépendante de la température. Cette modélisation reproduit très correctement les observations à Summit et Pôle Sud, tant pour les profils dans la neige et l'air interstitiel que pour les flux d'émissions (Hutterli *et al.*, 1999, 2004).

Plusieurs facteurs influencent l'échange physique entre l'air et la neige. En dehors de la concentration atmosphérique de HCHO et de la température, qui favorise de plus fortes concentrations dans le névé pour des températures basses selon l'équilibre thermodynamique, Hutterli *et al.* (2003) démontre que le taux d'accumulation constitue un autre paramètre très

important. Afin de bien comprendre ce mécanisme, il faut noter que les concentrations relevées dans la neige fraîche sont généralement bien plus élevées que celles dans les couches anciennes du névé (Riedel, 2001; Hutterli *et al.*, 2002; Jacobi *et al.*, 2002). Ceci traduit un dépôt efficace du HCHO atmosphérique dans les flocons de neige pouvant s'expliquer par la co-condensation avec H₂O lors de la formation des cristaux de glace, comme déjà proposé par Sigg *et al.* (1992), Riedel *et al.* (1999) et Hutterli *et al.* (2002). Ainsi, Hutterli *et al.* (2002) observe à Summit une sursaturation de la neige fraîchement déposée, suivie d'un dégazage après la chute de neige. Jacobi *et al.* (2002) rapporte également pour le même site une émission rapide du HCHO présent initialement dans la neige fraîche vers la couche limite atmosphérique. Des concentrations d'environ 6 ppbw sont mesurées dans la neige à Pôle Sud juste après une chute de neige, suivie d'une perte de 25% (Hutterli *et al.*, 2002). Il faut donc considérer les précipitations neigeuses comme un processus pouvant transférer des quantités importantes de HCHO depuis les hautes vers les basses couches atmosphériques, ce qui se traduit par une importation nette de HCHO dans la couche limite atmosphérique.

On peut alors évaluer l'effet du taux d'accumulation sur les concentrations mesurées dans le névé. Dans la modélisation de Hutterli, un faible taux d'accumulation induit des concentrations faibles dans le névé. En effet, avec un faible taux d'accumulation, la couche de neige de surface dispose de plus de temps pour se mettre à l'équilibre avec l'atmosphère. En dessous d'un taux d'accumulation limite, la neige de surface du névé a donc le temps de s'équilibrer complètement avec la concentration annuelle en HCHO, selon la température moyenne annuelle du site considéré (par exemple, pour Dôme C dans la Figure 4-24). A une échelle de temps inférieure à une année, les variations liées à l'équilibre entre l'air et la neige se produisent néanmoins plus lentement que les variations atmosphériques. Pour des taux d'accumulation supérieurs à cette valeur limite, les précipitations deviennent suffisamment importantes pour recouvrir la couche de neige déposée et sursaturée en HCHO avant que la neige atteigne l'équilibre thermodynamique, ce qui implique une concentration dans le névé profond augmentant avec le taux d'accumulation. Ainsi, au dessus d'un certain seuil de forte accumulation (environ 75 g.cm⁻².a⁻¹), la concentration de HCHO dans le névé ne dépend plus de celle-ci, ce qui traduit le fait que les couches de neige recouvertes n'ont pas eu suffisamment de temps pour que l'échange air/neige soit significatif.

En appliquant leur modèle de transfert aux conditions de Pôle Sud (accumulation de 6.3 à 11 g.cm⁻².a⁻¹) et Dôme C (2.7 g.cm⁻².a⁻¹), Hutterli *et al.* calculent des flux de HCHO au dessus de

la surface de la neige en été de l'ordre de 2.1×10^{11} molécules.m⁻².s⁻¹ pour Dôme C et 1.5×10^{12} molécules.m⁻².s⁻¹ pour Pôle Sud, la différence d'un ordre de grandeur entre les deux sites s'expliquant par la différence d'accumulation. Il faut remarquer que les flux calculés en hiver pour Dôme C sont négatifs, traduisant une reprise de HCHO par la couche superficielle du manteau neigeux, refroidie par l'atmosphère. Ceci s'explique par l'accumulation de ce site, qui semble donc suffisamment faible pour que la neige de surface ait le temps d'atteindre l'équilibre avec l'atmosphère. Notons qu'à Pôle Sud, malgré des concentrations atmosphériques similaires à Dôme C, le flux reste positif en hiver. Nous pouvons également remarquer que les flux estimés pour Pôle Sud sont en très bon accord avec le flux mesuré en décembre 2000 (2×10^{12} molécules.m⁻².s⁻¹, Hutterli *et al.*, 2004). Avec une valeur de 1.5×10^{12} molécules.m⁻².s⁻¹, le flux déterminé au printemps à Pôle Sud correspond à environ 15% du flux modélisé et mesuré à Summit à la même période de l'année, mais pour une accumulation plus forte ($22 \text{ g.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$) et une température plus élevée (moyenne annuelle -30°C). Il est également très intéressant de noter que la saisonnalité observée pour les flux modélisés semble indépendante de l'accumulation, l'augmentation au printemps étant probablement liée au réchauffement de la couche superficielle du névé.

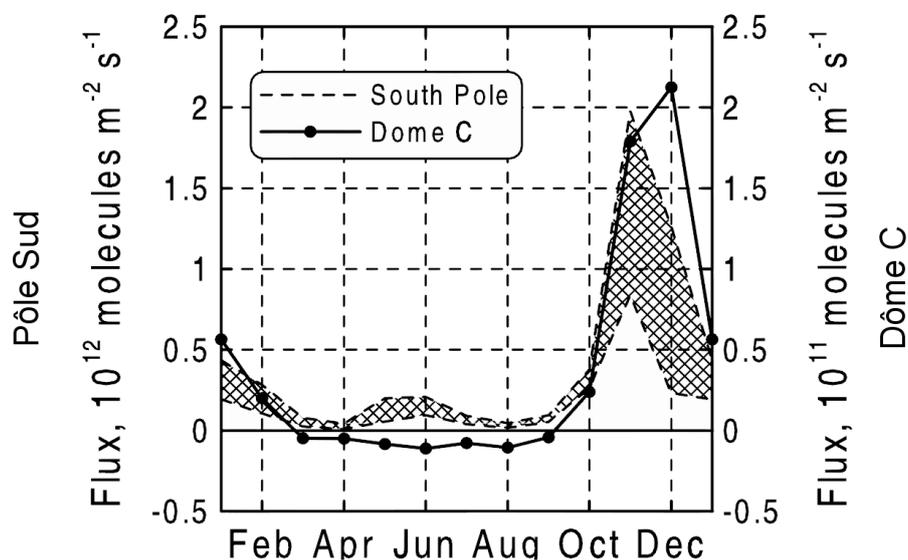


Figure 4-24 - Flux d'émission de HCHO par le manteau neigeux, estimé à partir d'un modèle d'équilibre entre le névé et l'atmosphère. L'enveloppe de l'ensemble des simulations réalisées pour Pôle Sud est représentée. Les flux négatifs traduisent un flux de dépôt dans la neige. (Hutterli *et al.*, 2002)

Dans leur étude à Pôle Sud, Hutterli *et al.* démontrent que la contribution de la photochimie intervenant à la surface du névé contribue à moins de 20% du flux observé en été sur ce site. Pour leur étude de Summit, les mêmes auteurs n'excluent pas totalement la photochimie, ni

un possible impact des halogènes, mais ils remarquent cependant que leur modélisation basée uniquement sur les équilibres physiques (convection de la température, diffusion du gaz et équilibre air/neige) reproduit très correctement les observations sur ce site, tant pour les profils dans la neige et l'air interstitiel que pour les flux d'émission. D'autre part, les mesures de flux atmosphériques réalisées par Jacobi *et al.* (2002) à Summit révèlent l'émission de HCHO et H₂O₂ par la neige dans la journée, et un dépôt au cours de la nuit pour ces deux composés. Le fait que les flux moyens montrent une émission nette de HCHO et un dépôt net de H₂O₂ suggère cependant que les processus photochimiques peuvent contribuer à l'émission de HCHO, par rapport aux processus physiques gouvernant le dépôt de H₂O₂.

Tandis que son rôle reste spéculatif dans des études en Antarctique et au Groënland, l'importance de la photochimie au sein des premiers centimètres de la neige sur les émissions de gaz traces par le manteau neigeux a été démontrée à Alert (Arctique Canadien) en 1998. Ainsi, Sumner et Shepson (1999) observent une concentration en HCHO plus élevée dans l'air interstitiel du névé et juste au dessus de la surface de la neige, par rapport à celle quasiment constante observée quelques mètres au dessus du sol. Leurs mesures atmosphériques couvrant la période de transition entre la nuit polaire et le retour du jour, ils concluent à une source photochimique dans la neige de surface pour expliquer ce gradient de concentration à la surface de la neige, et estiment un flux total d'émission de 4.9×10^{13} molécules.m⁻².s⁻¹. Au cours d'une seconde campagne à Alert, Sumner *et al.* (2002) constatent également que les valeurs mesurées dépassent celles attendues par la photochimie, y compris en incluant la chimie des halogènes. Des expériences d'ombrage et d'éclairement de la neige leur permettent de conclure à l'existence d'une source photochimique de formaldéhyde dans la neige. La modélisation conduite par Grannas *et al.* (2002) montre l'impact d'une source photochimique dans la neige, associée à un puits physique dépendant de la température pour les composés carbonylés. Dans cette étude l'émission par la source physique, dépendante de la température, est considérée comme très faible par rapport à celle que représente la photochimie dans la neige pour ce site. Une explication à ce que la photochimie soit plus importante à Alert que pour d'autres sites plus isolés, en particulier ceux situés dans l'hémisphère sud, réside dans la répartition des sources de composés organiques (naturels et anthropogéniques). Ainsi, Preunkert *et al.* (2010) relèvent des concentrations en carbone organique dissous entre 5 et 10 fois plus élevées dans la neige Arctique que dans celle d'Antarctique.

Tableau 4-6 – Valeurs existantes de flux d'émission et de dépôt de HCHO par le manteau neigeux. Par convention les flux sortants de la neige sont comptés positivement (émission), les flux entrants négativement (dépôt).

Site Date	Température moyenne annuelle (°C)	Taux d'accumulation (g.cm ⁻² .a ⁻¹)	Flux (molécules.m ⁻² .s ⁻¹)	Méthode	Processus responsable	Référence
Summit juin 1996	-30	23	1.4 à 8.8×10 ¹² (max : 1.10 ¹³)	Mesure (gradients verticaux)	équilibre physique air/neige	Hutterli et al., 1999
Pôle Sud nov. 1999	-50	8	1.5×10 ¹² en été	Calcul	équilibre physique air/neige	Hutterli et al., 2002
Pôle Sud déc. 2000	-50	8	9.5×10 ¹² 2×10 ¹²	Calcul Mesuré	équilibre physique air/neige , photochimie<20%	Hutterli et al., 2004
Alert fév. - avril 1998	-18	- *	4.9×10 ¹³	Calcul	photochimie dans la neige	Sumner and Shepson, 1999
Alert fév. - avril 1998 et fév. mai 2000	-18	- *	qualitatif	Observation	photochimie dans la neige	Sumner et al., 2002
Alert fév. - avril 1998 et fév. mai 2000	-18	- *	photochimique : 4.8×10 ¹² ; physique : 7×10 ¹¹	Ajustement modèle	source photochimique dans la neige et puits physique la nuit	Grannas et al., 2002
Summit juin - juillet 2000	-30	23	dépôt : - 1.1×10 ¹² ; émission : 4.2×10 ¹² (moyenne : 8.1.10 ¹¹)	Mesure (gradients verticaux)	photochimie prépondérante devant source physique	Jacobi et al., 2002
West Antarctic Ice Sheet déc. 2001 et 2002	-28	10 **	9.4×10 ¹⁰	Mesure (gradients verticaux)	source physique hétérogène	Frey et al., 2005
Summit printemps 2004	-34.8	23	2.7×10 ¹⁰	Estimation à partir du puits de MHP	photolyse du MHP	Frey et al., 2009
Neumayer hiver 1997/1998 et été 1999	-16	20 **	1.9 - 2.5×10 ¹³	Ajustement modèle	source physique	Riedel et al., 2005

* Accumulation uniquement l'hiver, 50cm de neige au maximum.

** Evalué à partir de la carte de la Figure 4-26a

Le Tableau 4-6 présente une synthèse des valeurs de flux de HCHO au dessus de la neige des régions polaires, ainsi que les processus envisagés pour les expliquer. Les mesures de flux sont généralement obtenues à partir de gradients atmosphériques verticaux associés à des calculs de coefficients de diffusion turbulente. Les valeurs correspondant à des ajustements de

modèles sont à considérer de façon qualitative seulement, du fait des incertitudes provenant du modèle. De façon générale, les valeurs de flux d'émission de HCHO observés dans les régions polaires sont dans la gamme entre 2×10^{12} et 1×10^{13} molécules.m⁻².s⁻¹. La source de HCHO provenant du manteau neigeux est considérée comme représentant de 30 à 70 % du bilan du HCHO atmosphérique.

2.6.2. Conséquences pour l'atmosphère de Dumont d'Urville

Au vu de l'importance de la source que représente le manteau neigeux, et étant donné que Dumont d'Urville est soumis à une forte influence des masses d'air continentales, nous devons prendre en compte une source supplémentaire de HCHO venant de la neige. Cependant, le site n'est pas situé directement sur la neige, et d'autre part des études d'accumulation montrent que celle-ci ne devient importante qu'à partir d'une vingtaine de kilomètres à l'intérieur du continent (Agosta *et al.*, 2011). De ce fait, l'influence du manteau neigeux n'est probablement pas uniquement liée au flux d'émission, mais également à des paramètres de transport qui apportent cette source additionnelle jusqu'à Dumont d'Urville. Afin de prendre en compte ces phénomènes de transport, nous avons élargi le modèle de boîte initial jusqu'à un modèle à deux dimensions permettant de tenir compte des paramètres de transport par le vent ainsi que de la diffusion (verticale et horizontale) dans les couches atmosphériques. Notons que le temps de vie de HCHO relativement court en été (13h) autorise cependant un transport de l'ordre de 300 km, contre plus de 1000 à plus de 10000 kilomètres en hiver pour une vitesse de vent moyenne de 10 m.s⁻¹ ($t_{\text{vie}}=40$ à plus de 1000 heures selon l'importance accordée au puits physique), ce qui suggère que des émissions potentielles par le secteur de Terre Adélie peuvent être advectées jusqu'à Dumont d'Urville par l'écoulement catabatique.

Le modèle, schématisé dans la Figure 4-25, comporte deux dimensions x et y, x étant l'axe horizontal (transport par le vent et diffusion) et y l'axe vertical (diffusion). Le système comprend 200 grilles de 5kms pour la dimension x, et 15 grilles de 20m pour la dimension y. Le modèle de photochimie présenté précédemment fonctionne à l'intérieur de chacune des grilles ; il inclut l'oxydation du méthane et du MHP. La vitesse du vent est fixée comme nulle le long de la direction y, et constante le long de l'axe x. Les conditions aux limites sont définies de la façon suivante : le modèle est fermé en haut (ce qui implique une hauteur de

couche d'environ 250 à 300m), ouvert à droite (sur le site de DDU) et à gauche (entrée fixe de HCHO) ; la dimension x est suffisamment longue pour permettre la mise à l'équilibre avant que la masse d'air n'arrive sur DDU. La diffusion et le transport par le vent sont actifs dans toutes les couches ; le dépôt n'est considéré que dans la couche la plus basse. Les trois dernières grilles de l'axe x n'émettent pas vers l'atmosphère afin de respecter l'absence d'accumulation avant les 15 premiers kilomètres du continent. Même si cela ne correspond probablement pas tout à fait à la réalité, les mécanismes en phase gaz restent identiques dans chaque grille afin de limiter les calculs, et les valeurs d'émission et de dépôt restent constantes le long de l'axe x, ce qui est également le cas pour les coefficients de diffusion turbulente verticale K_z qui ne varient que selon la direction y.

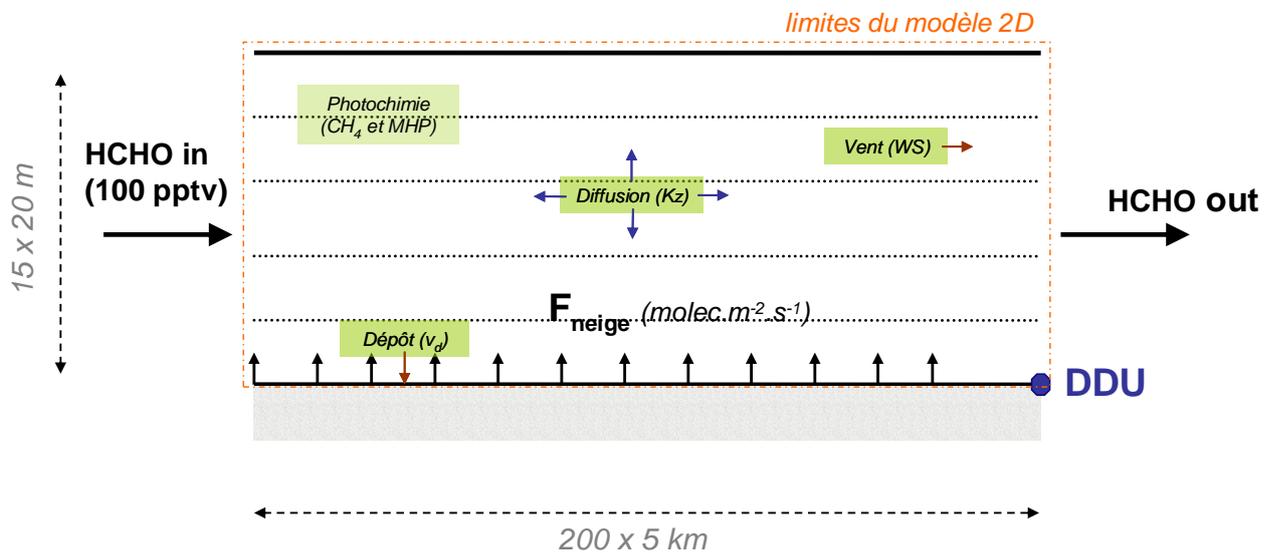


Figure 4-25 - Schéma bloc du modèle 2-D.

Le Modèle Atmosphérique Régional (noté MAR) (Gallée et Schayes, 1994; Gallée *et al.*, 1996) montre que l'écoulement continental typique s'écoule dans une couche d'environ 250 mètres de hauteur au dessus du continent (voir également au chapitre 1). Il s'agit d'un modèle météorologique à aire limitée (LAM) dédié aux régions polaires, qui comprend des paramétrisations détaillées des processus microphysiques de formation des nuages et des précipitations, ainsi que de la turbulence atmosphérique. L'analyse des données issues du MAR montre qu'au niveau de la station météorologique automatique D-17, située à 12 km de la côte, certaines situations instables peuvent se produire (remontée anabatique provoquée par le réchauffement des couches de surface). Cette instabilité ne se produit plus au niveau de la station D-47, distante de 106 km de la côte. Dans les conditions typiques d'un écoulement continental stable advecté sur Dumont d'Urville, la masse d'air catabatique s'écoule le long

de la pente descendante du plateau Antarctique puis s'accumule au niveau de DDU : il n'y a donc pas de mélange avec une autre masse d'air sur le site et la conservation de la masse nous permet donc de laisser fermé le modèle en hauteur. De plus, comme nous l'avons souligné au paragraphe 1.2 de ce chapitre, 60 à 70% du jeu de données correspond à cette situation d'écoulement continental que nous étudions à l'aide de ce modèle 2D. Pour évaluer les valeurs du coefficient de diffusion K_z , nous avons donc utilisé les sorties du modèle MAR pour le mois de janvier 2010 à D-47. Au cours de la période entre le 1^{er} et le 9 janvier 2010, caractérisée par des conditions stables et un vent d'origine continentale régulier, les valeurs moyennes du K_z pour les premiers 300 mètres d'altitude sont comprises entre 5 et 10 $m^2.s^{-1}$. Ce coefficient de diffusion turbulente est fortement dépendant du cisaillement et de la différence de température entre la neige et celle de l'air responsable des mouvements convectifs. Pour les couches situées au dessus de 300m le K_z devient très faible ; il est maximal aux environs de 200 mètres, ce qui indique que l'on peut raisonnablement considérer sur une couche limite d'une hauteur de 250 à 300 mètres en été. Pour l'hiver, la vitesse du vent plus forte suggère plutôt une valeur du K_z supérieure à sa valeur estivale. Cependant, avec des valeurs moyennes de K_z entre 5 et 10 $m^2.s^{-1}$ utilisées pour l'été, une diffusion totale dans l'ensemble des couches est assurée en une durée entre 2.5 et 5 heures vis-à-vis du temps de vie de HCHO. La diffusion ne limitant pas le mélange du système avec les valeurs estivales disponibles pour le K_z , nous les avons donc également utilisées pour modéliser la période hivernale.

Les études menées par Hutterli *et al.* (1999, 2001, 2002, 2003, 2004) démontrent que l'équilibre entre le manteau neigeux et l'atmosphère est fonction de la température du site et de la concentration atmosphérique de HCHO mais aussi du taux d'accumulation, dont on devra donc tenir compte pour évaluer la valeur de flux d'émission (voir paragraphe 2.6.2). Les valeurs moyennes annuelles de ces deux paramètres (taux d'accumulation et température) sont présentées par la Figure 4-26 pour l'ensemble du continent Antarctique. Sur la base des rétrotrajectoires de masses d'air (voir chapitre 1), on peut remarquer que la Terre Adélie constitue un bon proxy du secteur du plateau Antarctique susceptible d'impacter les masses d'air arrivant à Dumont d'Urville. L'accumulation en Terre Adélie a été évaluée à 36 $g.cm^{-2}.a^{-1}$ pour les 150 premiers kilomètres à l'intérieur du continent (Agosta *et al.*, 2011) (voir Figure 4-26a). Au-delà, le taux d'accumulation diminue régulièrement ($\sim -0.5 g.cm^{-2}.a^{-1}.100km^{-1}$) pour atteindre 8 $g.cm^{-2}.a^{-1}$ à Pôle Sud. La température moyenne de ce secteur est comprise entre $-20^{\circ}C$ et $-40^{\circ}C$ (voir Figure 4-26b). On peut donc évaluer la gamme des valeurs de flux

moyen d'émission impactant ce secteur à partir de celles obtenues pour des conditions similaires. Le flux modélisé et mesuré à Pôle Sud (0.5×10^{12} molécules.m⁻².s⁻¹ en hiver, et 2×10^{12} molécules.m⁻².s⁻¹ en été) correspond à une accumulation et une température plus faibles (respectivement 8 g.cm⁻².a⁻¹ et -50°C en moyennes annuelles), pour une teneur atmosphérique sensiblement identique, et constitue donc la limite inférieure. Les conditions de Summit (23 g.cm⁻².a⁻¹ et -30°C en moyenne annuelle) sont relativement proches de celles de la Terre Adélie, avec une accumulation légèrement plus faible que sur la côte proche de DDU et une température similaire, et le flux observé est de l'ordre de 1.4 à 8.8×10^{12} molécules.m⁻².s⁻¹ en été. Pour le secteur impactant Dumont d'Urville, on s'attend donc à un flux plus important qu'à Pôle Sud, probablement d'un ordre de grandeur similaire ou légèrement supérieur à celui du flux observé à Summit (évalué à 6 fois celui de Pôle Sud par Hutterli *et al.* (1999)) car la température moyenne annuelle est similaire, mais l'accumulation est encore plus importante en Terre Adélie. N'ayant pas de données de HCHO dans la neige sur le site concerné par notre étude, nous devons insister sur le fait que notre choix de valeurs de flux d'émissions reste hypothétique. Avec un taux d'accumulation pour la zone de Terre Adélie proche de la côte (36 g.cm⁻².a⁻¹) quatre fois plus élevé qu'à Pôle Sud (et restant supérieur à l'accumulation de Pôle Sud), la couche des précipitations juste sous la surface devrait rester sursaturée par rapport à l'équilibre glace/atmosphère, ce qui devrait engendrer un flux sortant vers l'atmosphère. On s'attend donc à un flux d'émission tout au long de l'année comme modélisé à Pôle Sud. Pour l'été, nous estimons donc une valeur de flux moyen sur 24 heures comprise entre 6×10^{12} et 1×10^{13} molécules.m⁻².s⁻¹ dans le secteur impactant Dumont d'Urville, soit dans l'ordre de grandeur du flux de Summit. Notons que le flux mesuré à Summit, pour une accumulation plus faible (23 g.cm⁻².a⁻¹) et une température plus faible (-30°C), est compris entre 1.4 et 8.8×10^{12} molécules.m⁻².s⁻¹. En hiver, nous faisons l'hypothèse de l'existence d'un flux d'émission dont la valeur est comprise entre 0.5 et 1×10^{12} molécules.m⁻².s⁻¹, soit 2.5 à 6 fois la valeur hivernale modélisée pour Pôle Sud.

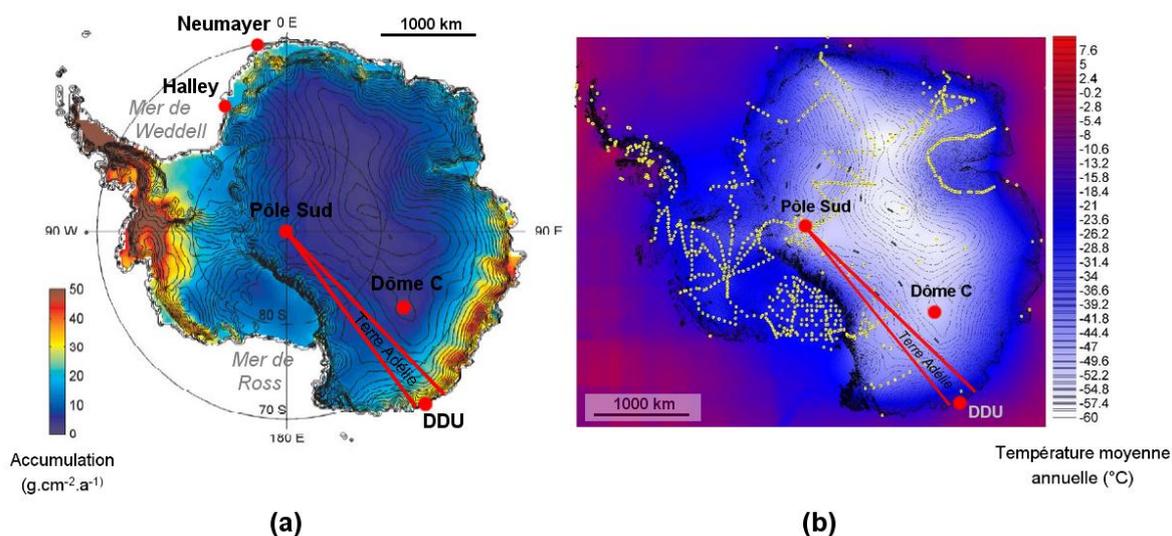


Figure 4-26 - Cartes des moyennes annuelles de l'accumulation (a) et de la température (b) du continent Antarctique. Les températures sont dérivées des mesures à 10 mètres dans le névé et des valeurs fournies par les stations météorologiques (les points jaunes correspondent aux points de mesure) ; l'accumulation est construite sur la base de mesures de terrain extrapolées à partir d'observations satellitaires par micro-ondes. (Adapté de Dixon, 2008 et Arthern *et al.*, 2006)

2.7.Reconstruction des sources et puits de HCHO à Dumont d'Urville

2.7.1. Hiver

En hiver, nous avons observé une concentration de fond de l'ordre de 50 pptv, et nous avons pu montrer l'existence de perturbations attribuées au transport à longue-distance pouvant augmenter la teneur atmosphérique jusqu'à 150 pptv. Cependant, si les teneurs observées lors de ces advections épisodiques peuvent s'expliquer soit par une production primaire en région anthropisée, soit par une production secondaire de précurseurs biogéniques à une latitude plus moyenne, nous n'arrivons pas à expliquer la valeur de fond hivernale par la production en phase gaz.

Dans les conditions hivernales, on peut négliger la photochimie devant les processus physiques d'émission et de dépôt ; au vu de l'importance de l'accumulation dans le secteur côtier de la Terre Adélie, on s'attend à un flux d'émission positif par le manteau neigeux. Nous avons donc réalisé des calculs utilisant le modèle 2-D en considérant un flux d'émission au dessus du manteau neigeux du continent, transporté par diffusion horizontale et verticale ainsi que par le vent jusqu'à Dumont d'Urville, et en prenant en compte un dépôt constant. Les valeurs obtenues à l'équilibre en considérant plusieurs valeurs de flux et de dépôt sont présentées par le Tableau 4-7. Remarquons que l'équilibre est atteint après environ 200 heures

pour un dépôt de 0.2 cm.s^{-1} (500 heures pour 0.08 cm.s^{-1} , 1000 heures pour 0.04 cm.s^{-1} et 2000 heures pour 0.02 cm.s^{-1}), indépendamment de la hauteur de mélange considérée. Les temps de vie par rapport au dépôt correspondants sont respectivement de 42, 105, 416 et 200 heures. Plusieurs vitesses de dépôt et flux d'émission ont été testés dans les gammes attendues. Deux couples de valeurs permettent de modéliser les concentrations nécessaires (environ 30 pptv) pour arriver à reconstruire les teneurs hivernales en complétant la production en phase gaz en hiver (~ 20 pptv). Ainsi les couples de flux d'émission/vitesse de dépôt de $0.5 \times 10^{12} \text{ molécules.m}^{-2}.\text{s}^{-1} / 0.04 \text{ cm.s}^{-1}$ (run n°10), et $1 \times 10^{12} \text{ molécules.m}^{-2}.\text{s}^{-1} / 0.08 \text{ cm.s}^{-1}$ (run n°11) donnent environ 35 pptv, valeur nécessaire pour compléter l'oxydation du méthane. On peut également obtenir une valeur de HCHO similaire aux observations à partir d'un flux plus élevé (run n°7), mais le flux hivernal nécessaire pour atteindre cette valeur est plutôt élevé par rapport à nos estimations faites au paragraphe 2.3.3. On remarque donc que, pour rester dans la gamme de flux attendue (entre 0.5 et $1 \times 10^{12} \text{ molécules.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), l'importance du dépôt doit être réduite, avec une valeur limite de vitesse de dépôt de 0.08 cm.s^{-1} pour des conditions hivernales.

Tableau 4-7 – Concentrations hivernales de HCHO à l'équilibre obtenues à l'aide du modèle 2D.

Run	Flux d'émission (molec.m⁻².s⁻¹)	Vitesse de dépôt (cm.s⁻¹)	HCHO (pptv)
1	0.1×10^{12}	0.2	0
2	0.5×10^{12}	0.2	6
3	0.2×10^{12}	0.2	2.4
4	0.2×10^{12}	0.2	3.4
5	0.5×10^{12}	0.2	8
6	1×10^{12}	0.2	17
7	2×10^{12}	0.2	34
8	1×10^{12}	0.02	170
9	0.5×10^{12}	0.08	17
10	0.5×10^{12}	0.04	39
11	1×10^{12}	0.08	32

Dans la littérature, l'échange entre l'atmosphère et la neige est souvent paramétrisé uniquement à partir de l'équilibre thermodynamique entre la phase gaz et les grains de neige (McConnell *et al.*, 1998; Dassau *et al.*, 2002; Grannas *et al.*, 2002). L'isolement relatif du

continent Antarctique en hiver sous l'action du vortex circumpolaire (voir chapitre 1) entraîne des conditions plutôt favorables pour que l'équilibre thermodynamique puisse être atteint au cours de cette saison. Ceci nous permet de comparer les valeurs dérivées du modèle 2-D avec celles résultant de l'équilibre thermodynamique entre l'atmosphère et le manteau neigeux. La concentration en HCHO atmosphérique à l'équilibre entre la glace et l'atmosphère peut être calculée à l'aide des travaux récents de Barret *et al.* (2011). Avec une température hivernale comprise entre -40°C et -30°C , et en supposant des concentrations dans le névé identiques à celles mesurées sur d'autres sites du continent Antarctique (Hutterli *et al.*, 2002), soit entre 0.5 et 1.4 ppbw, on attend des teneurs atmosphériques entre 4 et 40 pptv. Ces valeurs sont dans le même ordre de grandeur que les concentrations attendues selon nos estimations si un flux positif entre 0.5 et 1×10^{12} molécules.m⁻².s⁻¹ existe en hiver, associé à un dépôt de 0.04 à 0.08 cm.s⁻¹. En période hivernale, on s'attend donc à ce que les masses d'air relativement isolées au dessus du continent accumulent le HCHO émis par le manteau neigeux avant d'être advectées jusqu'à Dumont d'Urville. Les concentrations hivernales reflètent donc plutôt les émissions par la neige (environ 60% de la production totale) qu'une production en phase gaz (à hauteur de 30% par l'oxydation du méthane).

2.7.2. Eté

Nous venons de présenter des estimations du bilan du HCHO atmosphérique en hiver sur la base d'une source en phase gaz (l'oxydation du méthane), d'une source physique (flux d'émission par la neige), et d'un puits physique (le dépôt sec). L'utilisation du modèle 2-D, incluant la chimie de CH₄ et du MHP, nous permet d'évaluer la gamme de flux et de dépôt qui convient pour reproduire les valeurs moyennes mensuelles observées en été. Dans notre présentation du bilan estimé uniquement à partir des sources en phase gaz, nous avons considéré deux cas selon les conditions oxydantes utilisées en entrée (cas standard des concentrations en OH et NO ajustées selon l'indicateur continental et cas maximal à partir des mesures d'OH sous conditions continentales). En réalisant le même exercice que celui présenté pour la période hivernale, nous calculons pour le cas standard un flux entre 8×10^{12} et 1×10^{13} molécules.m⁻².s⁻¹ pour un dépôt de 0.2 cm.s⁻¹, ce qui est en bon accord avec nos estimations de la valeur du flux attendu (voir paragraphe 2.6.2). En considérant un dépôt moins important (0.08 cm.s⁻¹) le flux nécessaire devient également légèrement plus faible (entre 2.2×10^{12} et 8×10^{12} molécules.m⁻².s⁻¹). Cette gamme reste toujours en accord avec nos estimations précédentes.

En ce qui concerne le cas « maximal » des conditions oxydantes rencontrées sur le site, nos calculs à l'aide du modèle 2-D sans flux d'émission par la neige nécessitent un dépôt beaucoup plus important (vitesse de dépôt 0.8 cm.s^{-1}) pour reconstruire la moyenne observée en janvier (170 pptv). En ajoutant un flux constant d'émission de l'ordre de 5×10^{12} à 1×10^{13} molécules. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, on doit alors utiliser un dépôt maximum de 0.8 cm.s^{-1} pour reproduire la moyenne observée, soit une valeur proche de la limite supérieure que nous avons calculée au paragraphe 2.4. Nous atteignons là une limite dans notre exercice de modélisation ; mais l'on peut toutefois s'interroger sur l'éventuelle saisonnalité du processus de dépôt, avec un dépôt maximal en été, ou encore sur une surestimation potentielle des teneurs en radicaux OH. Remarquons qu'un dépôt de 0.2 cm.s^{-1} et un flux constant de 1×10^{13} molécules. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ donnent une teneur moyenne en HCHO de 307 pptv.

Tableau 4-8 – Calculs de la concentration à l'équilibre de HCHO en été (janvier) à partir du modèle 2-D, pour différentes valeurs de flux d'émission et de vitesse de dépôt. La teneur mesurée correspond à la moyenne des mois de janvier 2009 et 2010.

Vitesse de dépôt (cm.s^{-1})	Flux d'émission par la neige ($\text{molec.m}^2.\text{s}^{-1}$)	HCHO mesuré (pptv)	HCHO modélisé <i>cas standard</i> (pptv)	HCHO modélisé <i>cas maximal</i> (pptv)
0.2	0	195	148	276
	8×10^{12}		178	285
	1×10^{13}		185	290
0.08	0		167	307
	8×10^{12}		201	315
	1×10^{13}		209	322
0.8	0			186
	8×10^{12}		200	
	1×10^{13}			206

2.7.3. Cycle journalier du HCHO à Dumont d'Urville en été

Comme nous l'avons présenté dans le paragraphe 1, notre jeu de données filtrées présente en été un cycle journalier de HCHO avec un maximum en fin d'après-midi, un minimum de nuit et une amplitude moyenne de l'ordre de 40 pptv. Dans un premier temps, nous avons cherché à reproduire ce cycle journalier observé à l'aide du modèle 0-D. Pour cela, le modèle est contraint par les cycles journaliers des radicaux HO_x et des constantes de photolyse. Le phasage du cycle journalier des radicaux HO_x est ajusté sur les sorties du modèle IMAGES et son amplitude est corrigée de façon à obtenir les valeurs moyennes sur 24 heures décrites précédemment. Les autres valeurs d'entrée (méthane, température, MHP) correspondent aux valeurs moyennes mensuelles. Des études antérieures ont montré que le paramètre important pour le phasage du cycle journalier est le taux de destruction par le processus de dépôt, qui dépend de la hauteur de la boîte considérée. Ainsi, le phasage du cycle journalier observé ne peut être reproduit qu'en ajoutant un puits physique (dépôt) dans le modèle. Ce phénomène a déjà été discuté en partie par Lowe et Schmidt (1983), Wagner *et al.* (2001) et Grannas *et al.* (2002) qui remarquent qu'il est nécessaire d'ajouter un phénomène de dépôt pour reproduire leurs observations (minimum de nuit et le maximum dans l'après-midi). Pour mieux comprendre ceci, on peut raisonner à partir des taux de production et de destruction de HCHO en phase gaz, qui correspondent majoritairement à la quantité de HCHO produite par la source de l'oxydation du méthane, et à celle détruite par les puits (photolyse, attaque par OH et dépôt), par unité de temps. La Figure 4-27 présente les cycles journaliers du taux de production et de destruction, ainsi que celui de la concentration de HCHO correspondante. Les taux de production et de destruction (hors dépôt) sont en phase avec les concentrations des radicaux OH et les constantes de photolyse, eux-mêmes corrélés avec l'insolation. Le phasage du taux de production total, et par conséquent celui de la concentration en HCHO, dépend donc de la compétition entre les sources principales (ici, l'oxydation du méthane) et les puits. Sans dépôt (Figure 4-27a), le taux de production total est positif durant la nuit et négatif en journée, ce qui se traduit par une concentration de HCHO maximale en fin de matinée, et minimale dans l'après-midi. L'ajout du dépôt dans le modèle ajoute un puits qui domine vis-à-vis des autres sources et puits au cours de la nuit, ce qui induit un minimum de concentration en fin de nuit et un maximum en fin d'après-midi (Figure 4-27b). Notons qu'en plus de son importance pour contraindre le phasage du cycle modélisé, l'ajout du dépôt influence aussi la valeur moyenne journalière de HCHO. Avec un dépôt trop faible, le cycle tendra vers le cas (a) avec un maximum le matin et un minimum l'après-midi. Pour reproduire correctement le cycle observé, il semble donc qu'il faille considérer un dépôt suffisamment important (valeur de vitesse de l'ordre de 0.2 cm.s⁻¹ dans nos conditions standard), de façon à

se rapprocher du cas (b), ce qui a des conséquences sur la concentration moyenne calculée pour HCHO.

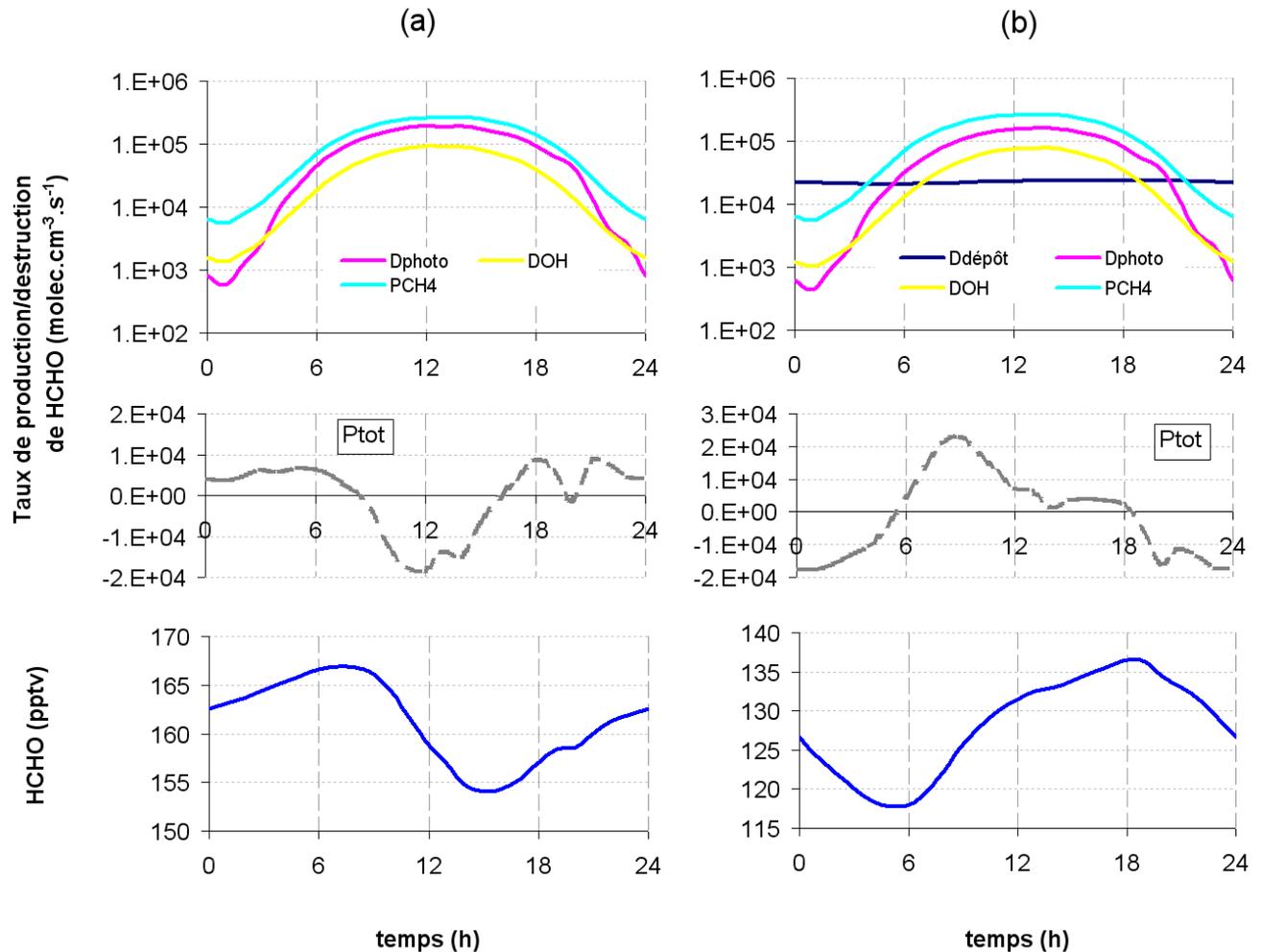


Figure 4-27 - Taux de production et de destruction du formaldéhyde en phase gaz calculés avec le modèle 0D, et concentration de HCHO correspondante, sans (a) et avec (b) dépôt. P_{CH_4} est le taux de production par oxydation du méthane, $D_{dépôt}$, D_{photo} et D_{OH} sont respectivement les taux de destruction par attaque par les OH, par photolyse et par dépôt. P_{tot} (trait pointillé gris, échelle de droite) correspond au taux de production total ($P_{tot}=P_{CH_4}-D_{dépôt}-D_{photo}-D_{OH}$). L'exemple présenté correspond aux calculs réalisés pour le mois de novembre en considérant une boîte de 300m de hauteur, une vitesse de dépôt de 0.2 cm.s^{-1} et sous conditions oxydantes standard.

Pour évaluer ces conséquences, et pour prendre également en compte le rôle de la source provenant du manteau neigeux ainsi que celui du transport sur le phasage du cycle journalier, nous avons utilisé le modèle 2-D. Son utilisation pour reconstruire le cycle journalier de HCHO observé nécessite de le contraindre avec les cycles journaliers du K_z des couches considérées. Comme déjà discuté précédemment, nous avons utilisé les calculs du modèle MAR pour la station D-47 sur une période stable de janvier 2010 (du 1^{er} au 9). Le cycle journalier du K_z considéré pour chaque couche horizontale de notre modèle, entre 0 et 300

mètres, a été adapté pour notre grille verticale, sur la base des sorties du modèle MAR. Cette adaptation du cycle du K_z est présentée dans la Figure 4-28. Remarquons que le maximum est atteint aux alentours de 180 mètres (couche n°8 et 9), dans l'après-midi, vers 15 heures et que le minimum est observé la nuit (vers 2 heures), en phase avec le cycle journalier de la température à D-47. Par conséquent, les émissions potentielles par le manteau neigeux sont diffusées le plus efficacement en milieu d'après-midi, alors qu'au cours de la nuit, leur impact reste plus limité aux couches inférieures.

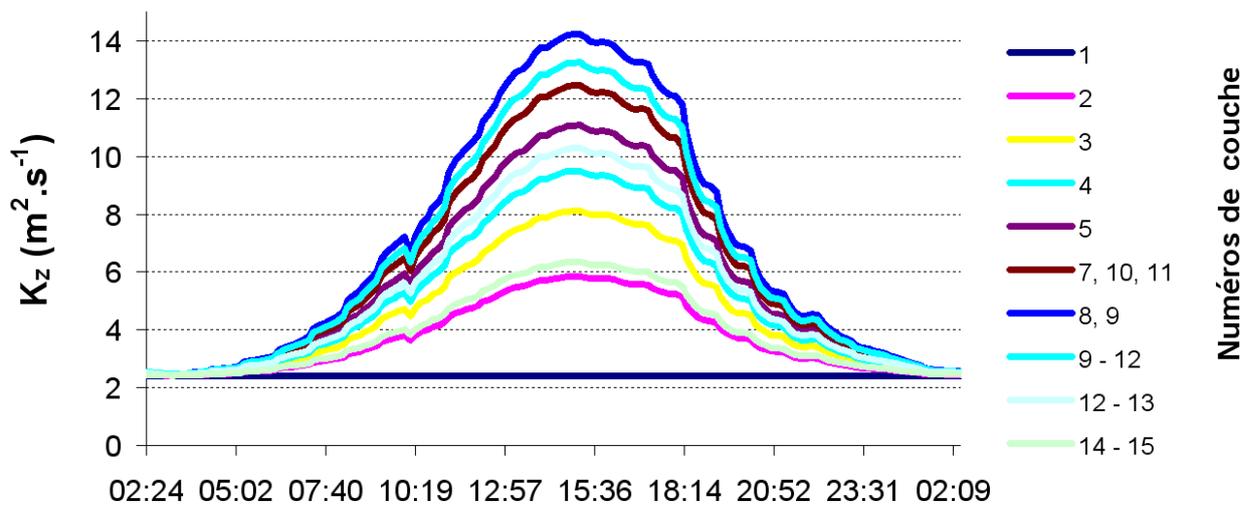


Figure 4-28 - Cycle journalier du coefficient de diffusion K_z modélisé par le modèle MAR entre le 1er et le 8 janvier 2010, pour des couches d'altitude différentes.

La vitesse du vent varie aussi systématiquement au cours de la journée. Les sorties du MAR proposent en effet un affaiblissement systématique au cours de l'après-midi créant un cycle journalier marqué, dont l'amplitude augmente en se rapprochant de la côte (voir Figure 4-29).

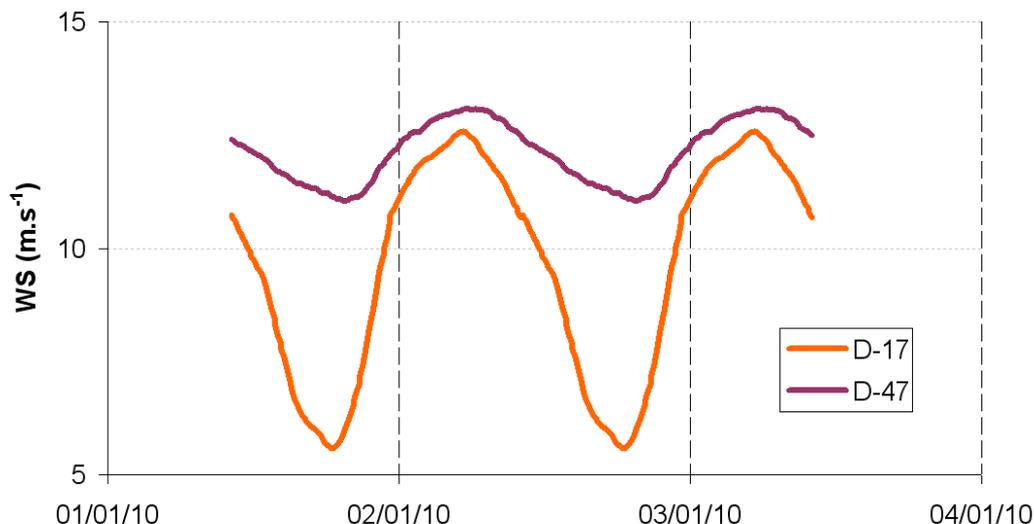


Figure 4-29 - Vitesse du vent à 10 mètres modélisées pour D-17 et D-47 par le MAR.

Pour vérifier l'influence des variations journalières du K_z et de la vitesse du vent, nous avons réalisé une série de calculs à l'aide du modèle 2-D, en ne considérant dans un premier temps que la chimie en phase gaz (sans émission). Les résultats sont présentés dans la Figure 4-30. Après une phase de mise à l'équilibre d'environ 24 heures, on peut observer des cycles journaliers réguliers qui ne semblent pas dépendants du transport (cas (a)). On remarque que le transport n'a quasiment pas d'influence sur le cycle journalier modélisé : L'écart entre les valeurs calculées sans (triangles jaunes) et avec transport (croix violettes) reste inférieur à 5 pptv ; il est probablement créé uniquement par les incertitudes de l'algorithme de calcul du modèle et n'est donc pas considéré comme significatif. De la même manière, à flux d'émission constant (fixé à 5.2×10^{12} molécules.m⁻².s⁻¹, cas (b)), la variation de la valeur de vitesse du vent entre celle de la station D-17, celle de D-47 ou une vitesse constante (13 m.s⁻¹) n'influence pas la concentration à l'équilibre modélisée. Cela s'explique probablement par le fait que les valeurs du K_z soient suffisamment élevées pour assurer un mélange diffusif efficace : l'ensemble des couches du modèle est mélangé totalement en une durée inférieure au temps de vie du formaldéhyde. Pour une moyenne du coefficient de diffusion de 2.5 m².s⁻¹ au cours de la nuit, le mélange est en effet réalisé dans l'ensemble des couches (300m au total) en 10 heures, alors que le temps de vie de HCHO est d'environ 13 heures en été. En journée, le mélange est réalisé de façon totale en 2.9 heures (pour une moyenne de K_z de 9 m².s⁻¹ en journée), soit seulement 20% du temps de vie de HCHO. Par la suite, nous nous concentrerons donc uniquement sur l'étude des sources et puits de HCHO, sans considérer le transport et en utilisant une vitesse du vent constante et les valeurs moyennes de K_z .

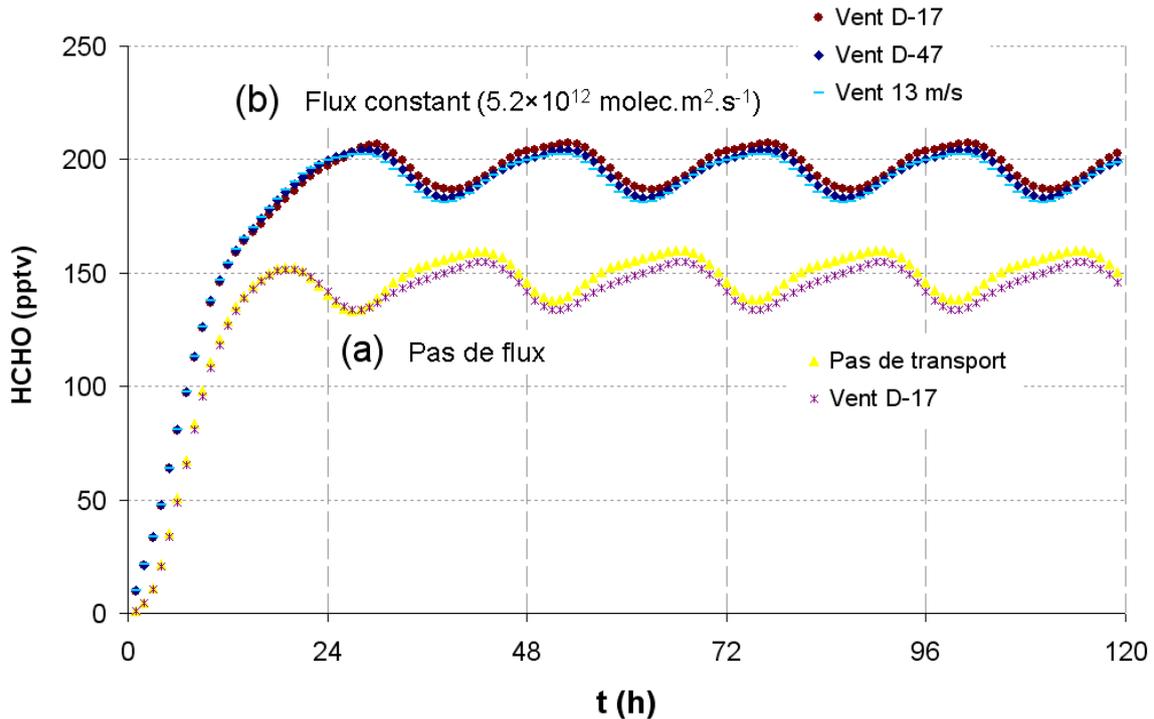


Figure 4-30 - Influence du transport sur la concentration de HCHO modélisée, pour plusieurs valeurs de vitesse du vent, sans (a) ou avec (b) un flux d'émission par la neige.

En plus de nous permettre de vérifier l'influence des paramètres de transport, l'étude du cycle journalier à l'aide du modèle 2-D nous permet d'affiner les valeurs de flux et de dépôt permettant de reproduire les valeurs observées. Pour tenir compte de l'erreur sur les concentrations en radicaux OH et en NO, deux cas ont été envisagés, de la même manière que pour l'étude de la saisonnalité : le cas standard correspondant aux teneurs en OH et NO estimées par notre critère d'apport continental, et le cas maximal pour les valeurs en OH mesurées sous conditions continentales. Des mesures très récentes de HCHO réalisées sur la même période de mesure que les radicaux OH (deux semaines en janvier 2011) apportent une contrainte supplémentaire sur le cas de la limite supérieure. L'étude a donc été réalisée pour les mois de janvier 2009 et 2010 dans le cas standard, et pour janvier 2011 pour le cas « maximal ». Dans chaque cas, le modèle est contraint par la concentration moyenne mensuelle de MHP observée en janvier 2009 (188 pptv). Afin de rester représentatif vis-à-vis des moyennes mensuelles utilisées en entrée, les résultats sont comparés avec le cycle moyen observé ajusté sur la valeur moyenne mensuelle : l'amplitude correspond à la moyenne de celles des cycles journaliers observés entre décembre et mars ; la valeur moyenne correspond à la moyenne mensuelle du mois étudié (195 pptv pour janvier 2009 et 2010, et 180 pptv en janvier 2011).

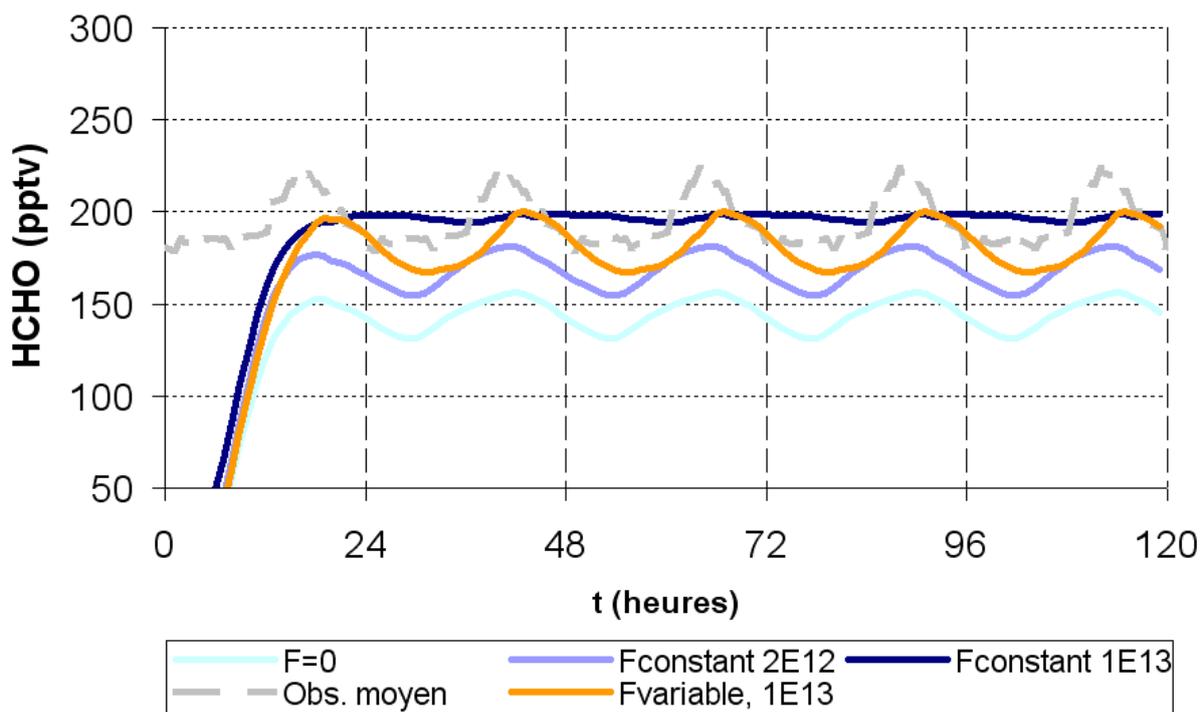


Figure 4-31 - Modélisation 2-D du cycle journalier de HCHO (cas standard) pour une vitesse de dépôt de 0.2 cm.s^{-1} et pour différents flux, soit constants (en bleu) soit diurne (en orange). Le modèle est contraint par les valeurs mensuelles de janvier de radicaux OH ($9.91 \times 10^5 \text{ rad.cm}^3$), avec un rapport OH/HO₂ égal à 100 et pour une vitesse de dépôt de 0.2 cm.s^{-1} . Le cycle moyen attendu (amplitude moyenne mesurée, ajustée sur la valeur moyenne mensuelle de janvier 2009 et 2010) est également représenté en gris pointillé. Les valeurs de flux correspondent à des moyennes sur 24 heures.

La Figure 4-31 présente les résultats de la modélisation 2-D pour le cycle journalier de HCHO pour le cas standard. Dans ce cas, le modèle est contraint par les valeurs de radicaux OH et de NO estimées précédemment (teneur en OH moyenne sur 24 heures de $9.91 \times 10^5 \text{ rad.cm}^3$, rapport HO₂/OH égal à 100 et teneur en NO de 15.5 pptv). Dans une première approche, les flux d'émission par le manteau neigeux sont maintenus constants au cours de la journée (en bleu sur notre figure), et s'opposent donc au processus de dépôt qui est également fixé comme constant (voir paragraphe 2.4 de ce chapitre). En utilisant les ordres de grandeur de flux d'émission et de vitesse de dépôt considérés comme pertinents pour Dumont d'Urville sur la base de notre estimation précédente (respectivement $1 \times 10^{13} \text{ molec.m}^2.\text{s}^{-1}$ et 0.2 cm.s^{-1}), basée sur la reconstruction des moyennes mensuelles, nous remarquons que la valeur moyenne modélisée correspond bien à celle observée (195 pptv en moyenne pour janvier 2009 et 2010). Toutefois, la teneur à l'équilibre est quasi-constante, avec un cycle journalier de très faible amplitude (inférieure à 5 pptv), et un faible maximum de nuit. Ceci s'explique par le fait que le dépôt introduit est annulé par le flux d'émission constant, ce qui annule donc la destruction de HCHO au cours de la nuit. Pour obtenir le phasage du cycle observé, il est nécessaire de

diminuer le flux d'émission afin de conserver un processus de destruction au cours de la nuit. La valeur du flux constant nécessaire pour reproduire l'amplitude du cycle observé est très faible (trait bleu moyen) : 2×10^{12} molec.m².s⁻¹, soit l'équivalent de la valeur mesurée à Pôle Sud alors que l'on s'attend à un flux plus important. De plus cette valeur sous estime de 25 pptv la valeur moyenne mensuelle mesurée. Pour reproduire correctement la valeur moyenne tout en conservant le phasage, on peut donc envisager une source d'émission qui soit faible au cours de la nuit afin de ne pas annuler l'effet du processus de dépôt, et qui soit maximale en journée afin de conserver le maximum observé de jour, tout en conservant une valeur moyenne de flux relativement élevée. La tendance d'une émission plus importante au cours de la journée, lors du maximum de température, correspond également à ce qui est attendu par l'équilibre thermodynamique. Si les mesures de flux réalisées à Pôle Sud ne montrent pas de cycle journalier, probablement en lien avec une insolation continue, le cycle observé à plus basse latitude à Summit présente effectivement un maximum en journée (Jacobi *et al.*, 2002). Pour notre application, nous avons donc normé le flux d'émission empiriquement sur les cycles de température de l'air et de la neige, tous deux en phase, modélisé par le MAR pour D-47, et qui sont également en phase avec celui du K_z. Un tel cycle présente un maximum d'émission à midi et un minimum à minuit, avec une valeur moyenne égale à 0.4 fois celle du maximum. En contraignant le modèle avec une telle source diurne (trait orange), pour une valeur moyenne de flux correspondant à notre estimation (soit 1×10^{13} molec.m².s⁻¹), l'amplitude du cycle diurne est correctement reproduite et le phasage est conservé (bien que très légèrement décalé). Toutefois la moyenne de la teneur en HCHO modélisée reste légèrement sous-estimée (10 pptv d'écart) par rapport à la moyenne mesurée.

Pour étudier le cas de la limite supérieure de notre modélisation, le modèle est ensuite contraint par les valeurs de radicaux OH et HO₂ mesurés sur une période de deux semaines en janvier 2011 (soit une teneur en OH moyenne sur 24 heures de 2×10^6 rad.cm³ et un rapport HO₂/OH égal à 70), associés à une concentration de NO de 30 pptv (estimée dans le paragraphe 2.2 de ce chapitre). Les résultats de cette modélisation sont présentés par la Figure 4-32. Le cycle journalier de HCHO observé est ajusté sur la valeur moyenne du mois de janvier 2011 (soit une amplitude d'environ 40 pptv pour une moyenne de 180 pptv). Dans un premier temps, le modèle utilise des valeurs de flux d'émissions constantes. Nous avons montré précédemment que de telles valeurs en entrée nécessitent un dépôt plus important pour arriver à reproduire la moyenne observée. Avec la valeur de vitesse de dépôt nécessaire à l'obtention d'une moyenne de 180 pptv de HCHO (soit 0.8 cm.s⁻¹), l'amplitude du cycle

journalier modélisé sans flux d'émission est très élevée et atteint 130 pptv, soit plus de trois fois celle observée (courbe bleu clair). On remarque que le phasage du cycle modélisé est en accord avec celui observé, ce qui s'explique par l'importance accordée au processus de dépôt. Afin de reproduire l'amplitude du cycle observée, une valeur de flux d'émission constant atteignant 5×10^{13} molec.m².s⁻¹ est nécessaire (courbe bleu foncé), soit quatre fois plus que la valeur attendue pour notre site ; ce flux entraîne une surestimation de 80 pptv de la teneur en HCHO à l'équilibre. Pour la valeur de flux attendue (1×10^{13} molec.m².s⁻¹, courbe en bleu moyen), l'amplitude reste encore beaucoup trop élevée (110 pptv). Pour reproduire le cycle observé avec cette valeur de flux d'émission, on doit donc envisager soit une source d'émission par la neige nocturne (avec un maximum de nuit et un minimum de jour), soit un dépôt plus important au cours de la journée. Le premier cas est peu compatible avec les connaissances actuelles sur les émissions par le manteau neigeux qui décrivent soit un flux constant, soit une source maximale de jour. Le second cas suppose qu'un autre processus de destruction de HCHO s'additionne au dépôt sec que nous avons pris en compte. Nous atteignons là les limites de notre modélisation, même si l'on peut toutefois remarquer qu'un puits diurne n'est pas totalement incompatible avec un certain nombre d'autres processus : dépôt humide plus important en journée, dépôt hétérogène à la surface des aérosols, adsorption sur les grains de neige ou encore transport vertical et perte vers les hautes couches. Cette dernière hypothèse supposerait une instabilité verticale dans la couche d'air considérée, ce qui peut être envisagé dans le cas d'un phénomène anabatique, mais qui est peu probable dans le cas de l'écoulement continental que nous considérons.

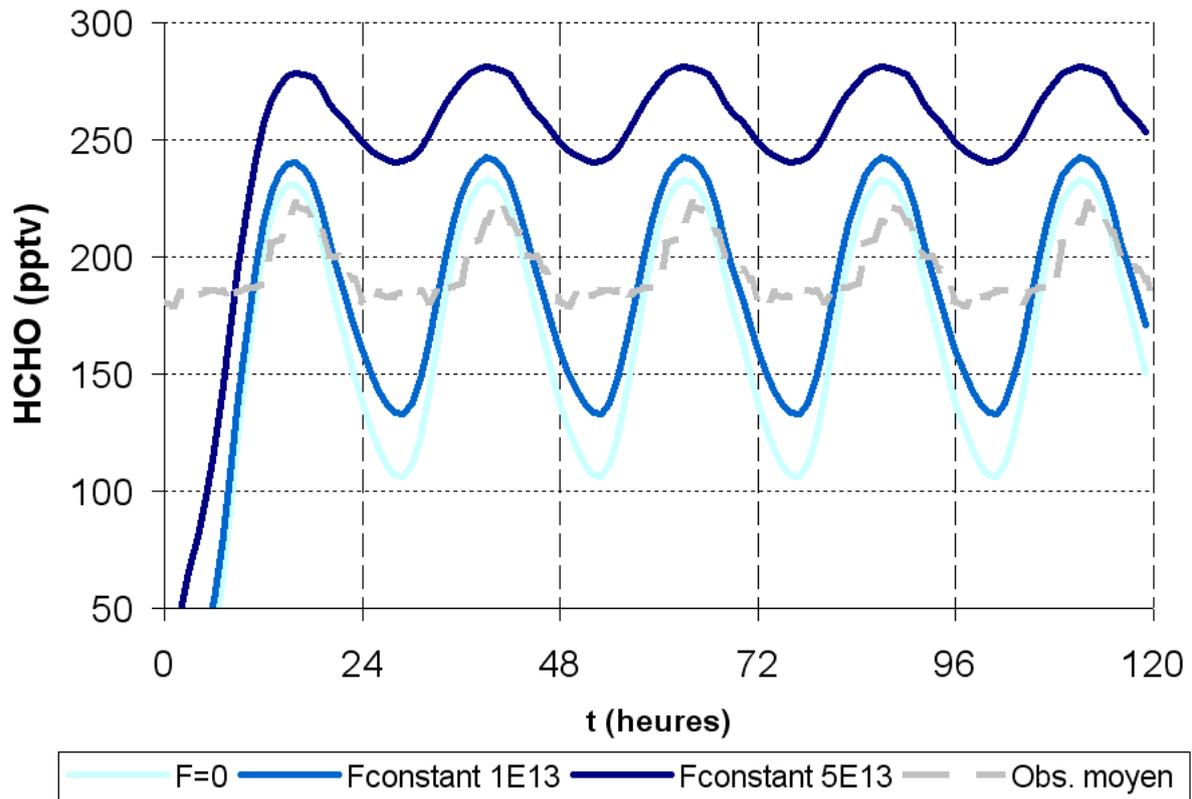


Figure 4-32 - Modélisation 2-D du cycle journalier de HCHO (cas « limite supérieure ») pour une vitesse de dépôt de 0.8 cm.s^{-1} et pour différents flux. Le modèle est contraint par les valeurs mensuelles de janvier de radicaux OH ($2 \times 10^6 \text{ rad.cm}^3$), avec un rapport OH/HO₂ égal à 70, et 30 pptv de NO. Le cycle moyen attendu (amplitude moyenne mesurée, ajustée sur la valeur moyenne mensuelle de janvier 2011) est également représenté en gris pointillé.

Jusqu'à présent, nous avons raisonné par rapport à l'amplitude et au phasage du cycle moyen observé entre décembre et mars 2009 à DDU. Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1.2, un cycle légèrement différent est également observé au printemps (en novembre), avec un minimum plutôt en milieu de journée. Notre exercice de modélisation nous a conduits à proposer une source d'émission de HCHO par la neige présentant un cycle avec un maximum en milieu de journée, donc en phase avec ce cycle diurne de HCHO de novembre. Le fait qu'un tel cycle au phasage particulier (maximum en milieu de journée) soit observé au printemps n'est probablement pas une coïncidence : en effet des études de modélisation ont montré que le flux d'émission par le manteau neigeux attendu au printemps est maximal (Hutterli *et al.*, 2002 ; voir également la figure Figure 4-24). Remarquons également que l'épaule observé au printemps sur le cycle saisonnier des teneurs en HCHO (voir la Figure 3-16 du chapitre 3) coïncide à la fois avec un cycle journalier particulier, et avec le maximum d'émissions par la neige proposé par les modélisations de Hutterli pour le plateau Antarctique. Toutefois, notre analyse de ce phénomène reste qualitative, nos données journalières n'étant pas assez représentatives. De plus les incertitudes de nos calculs, liées à

celles sur les teneurs d'oxydants en entrée, ne nous permettent pas de l'examiner plus en détail.

3. Bilan des sources et puits de HCHO troposphérique à Dumont d'Urville

Nous avons pu étudier les sources et puits de formaldéhyde présent dans l'atmosphère de Dumont d'Urville en utilisant des modèles 0-D et 2-D. Les résultats obtenus à l'aide du modèle 0D dans des conditions oxydantes « standards » démontrent que l'oxydation du méthane est la source majeure de HCHO en phase gaz, contribuant entre 50% du bilan total en hiver, et 80% en été (voir Figure 4-33). Notre étude de sensibilité a permis de relativiser l'importance des autres sources et puits en phase gaz : ainsi, les précurseurs marins potentiellement attendus (NMHCs, DMS) ne contribuent pas significativement au bilan annuel car ils ne sont pas présents dans des concentrations suffisamment importantes. Cependant, une contribution sporadique ne peut toutefois pas être exclue, même si aucun épisode représentatif n'a pu être observé à partir des mesures de DMS et de NMHCs. Nous avons également pu démontrer que la chimie des halogènes n'intervient probablement pas dans la production et la destruction du HCHO à DDU, qui n'est a priori pas concerné par les fortes concentrations de composés halogénés relevées sur d'autres sites côtiers. Là encore, si cette conclusion a été démontrée sur l'échelle saisonnière, un impact sporadique des halogènes ne peut toutefois pas être exclu, en particulier au printemps. De prochaines mesures de BrO programmées pour l'été austral 2011 devraient permettre de vérifier cette conclusion. Parmi les précurseurs en phase gaz, seul le méthyl-hydroperoxyde constitue une source significative à l'échelle des moyennes mensuelles. Dans la gamme de concentration observée à Dumont d'Urville (entre 50 et 190 pptv), le MHP représente une source de HCHO atteignant 15 à 20% de la seule oxydation du méthane (voir Figure 4-33).

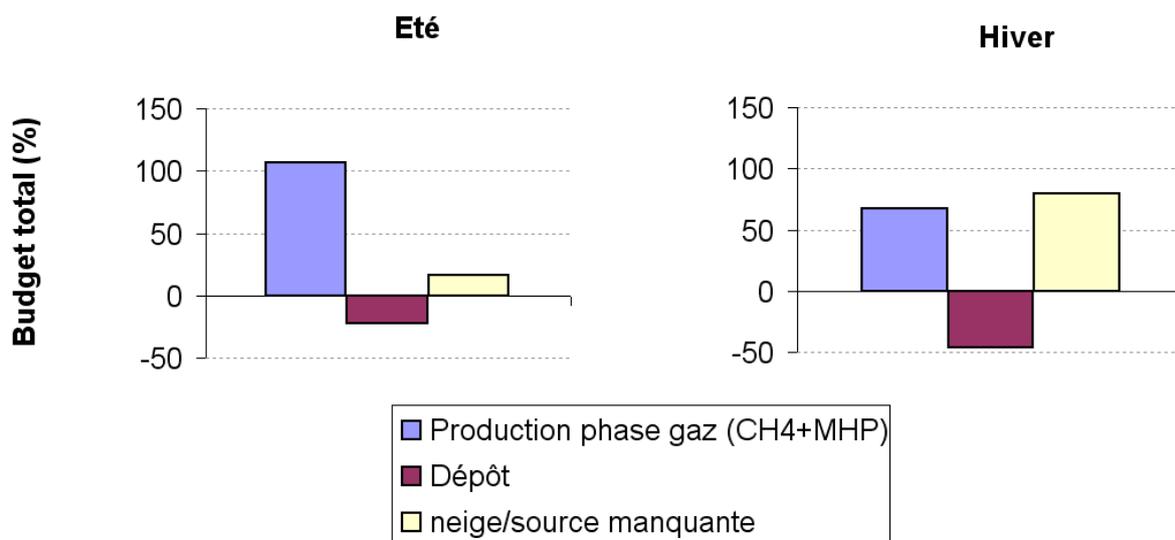


Figure 4-33 - Reconstruction du bilan du HCHO atmosphérique à Dumont d'Urville en été et en hiver. Les pourcentages de contribution au bilan total correspondent à des valeurs moyennes sur la période novembre-février pour l'été, et mars-octobre pour l'hiver.

Nous avons démontré l'existence très probable d'une source d'émission de HCHO par le manteau neigeux du plateau Antarctique, pouvant impacter le site de DDU soumis à de fortes advections continentales, et actif en hiver comme en été du fait d'une forte accumulation. En hiver, cette source atteint alors 60 à 70% de l'oxydation du méthane. En été, la contribution de cette source est plus limitée, n'atteignant que 10% de la production du méthane. Les flux moyens attendus sont de l'ordre de 2.2×10^{12} et 1×10^{13} molécules.m⁻².s⁻¹, ce qui représente une source de l'ordre de 20% de la seule production en phase gaz. En prenant en compte des valeurs de flux d'émission selon des estimations basées sur les modélisations disponibles dans la littérature, nous proposons l'existence d'un phénomène de dépôt caractérisé par une vitesse entre 0.08 et 0.2 cm.s⁻¹. En hiver, quelques épisodes d'advections marines démontrent l'existence d'un transport du HCHO à longue distance depuis des régions sources situées plus au nord. Le puits principal de HCHO en été est l'attaque par les radicaux HO_x, suivi de la photolyse et du dépôt. En hiver, la photolyse et l'attaque des radicaux HO_x sont inactives et les phénomènes de dépôt deviennent prépondérants (voir Figure 4-33).

Le cycle annuel de HCHO observé à Dumont d'Urville est gouverné majoritairement par la photochimie et les cycles annuels des radicaux HO_x (agissant en tant que source via l'oxydation du méthane, et en tant que puits en attaquant directement HCHO) et des constantes de photolyse, eux-mêmes en phase avec le cycle annuel d'insolation. Les concentrations maximales sont donc relevées l'été, et le minimum est observé au cours de l'hiver. La prise en compte du puits physique (avec une valeur de vitesse de 0.2 cm.s⁻¹ légèrement supérieure à celle estimée pour l'hiver) et de la source d'émission diurne par le manteau neigeux nous permet également de reconstruire le cycle journalier observé en été à Dumont d'Urville, en considérant des conditions oxydantes standard. Cependant, en prenant en compte des conditions d'oxydation maximales (soit des teneurs d'OH et NO deux fois plus élevées), le modèle propose un dépôt beaucoup plus fort (10 fois plus important qu'en hiver), avec un maximum en journée et un minimum de nuit, pour reproduire la moyenne observée. Les valeurs de flux d'émission par la neige permettant de reproduire les observations du cycle journalier pour les conditions oxydantes standard sont dans la gamme de celles attendues pour l'accumulation et la température observées en Terre Adélie.

En conclusion, le formaldéhyde atmosphérique observé à Dumont d'Urville est caractéristique à la fois de l'atmosphère de fond de cette zone côtière Antarctique a priori non impactée par la chimie des halogènes, avec seulement deux précurseurs en phase gaz : le méthane et le MHP, mais également de la présence d'une couverture neigeuse importante pouvant réémettre le HCHO piégé lors de sa formation. Les teneurs en formaldéhyde mesurées à DDU sont donc représentatives d'un mélange d'atmosphère marine (engendrant des augmentations significatives en hiver) et d'atmosphère continentale, avec de fortes teneurs d'oxydants entraînant une production très efficace à partir du méthane, et un léger apport par des émissions par la neige.

4. Bilan du formaldéhyde en zone côtière Antarctique : discussion

En Antarctique, le premier cycle annuel complet du HCHO troposphérique a été mesuré sur la station Neumayer, située sur la plateforme glaciaire Ekstrom (70°37'S, 08°22'W ; voir Figure 4-26) à environ 7 km de la côte, entre mars 1997 et janvier 1998 ainsi qu'en février 1999 (Riedel *et al.*, 1999). Les teneurs en formaldéhyde mesurées à Neumayer sont relativement

élevées et décrivent un cycle annuel marqué avec des valeurs allant de 98 pptv l'hiver jusqu'à 479 pptv l'été (voir Figure 4-34). Des variations journalières extrêmement fortes sont observées en été, avec un cycle journalier de 400 pptv d'amplitude (le maximum étant atteint l'après-midi et le minimum la nuit) que les auteurs expliquent par des phénomènes physiques d'adsorption/désorption ou de co-condensation/évaporation en lien avec la formation de givre nocturne observée sur le site. Le second cycle annuel complet en Antarctique a été mesuré sur la station côtière de Halley (75°35'S, 26°39'W; voir Figure 4-26), située dans un secteur proche de Neumayer, pendant la campagne CHABLIS entre janvier 2004 et février 2005 (Salmon *et al.*, 2008). Les concentrations à Halley décrivent également un cycle annuel marqué, mais avec des valeurs beaucoup plus faibles, de l'ordre de la limite de détection en hiver (soit quelques dizaines de pptv), jusqu'à des valeurs atteignant 150 pptv en été (voir Figure 4-34). Les auteurs ne mentionnent pas l'observation de variations journalières à Halley.

Dans cette étude plus récente, Salmon *et al.* ne parviennent pas à résoudre les différences observées entre les deux sites, pouvant aller jusqu'à un facteur trois à l'échelle du cycle annuel, alors que les deux stations sont dans une même zone géographique, et sont soumises à une météorologie similaire (König-Langlo *et al.*, 1998). Les auteurs concluent également que les seules différences analytiques ne peuvent expliquer cet écart. Il faut en effet noter que ces deux études utilisent les mêmes analyseurs AeroLaser que ceux de notre travail (voir chapitre 2), avec une seule différence de version d'appareil (ancienne version AL4001 à Neumayer et version récente AL4021 à Halley). Les méthodes déployées sont cependant différentes en ce qui concerne d'une part les calibrations, et d'autre part la fréquence des mesures de zéro. En effet l'analyseur utilisé à Neumayer a été calibré de façon régulière par un standard liquide sur le terrain, alors que celui utilisé à Halley a également été calibré de façon externe par un standard gaz, en plus des calibrations liquides sur le terrain. La méthode de calibration déployée à Halley est donc identique à celle que nous avons mise en place à Dumont d'Urville.

A la lumière des différents tests que nous avons mis en place pour valider notre méthode analytique (voir chapitre 2), nous pouvons nous interroger sur deux points. D'une part, le zéro de l'instrument utilisé à Neumayer n'a été enregistré qu'une seule fois par jour. Or l'instrument était installé dans le sas d'entrée du laboratoire de chimie atmosphérique, subissant de fortes variations de température ambiante comprises entre 13 et 30 °C (Riedel,

2001). Comme nous l'avons montré dans le chapitre 2, les faibles gradients de températures susceptibles de se produire au cours d'une journée peuvent introduire un biais allant jusqu'à $-50 \text{ pptv.}^{\circ}\text{C}^{-1}$, ce qui pourrait expliquer le gradient extrêmement élevé des teneurs en HCHO (environ 150 pptv.h^{-1}) observé en début d'après-midi à Neumayer. Cet artéfact analytique est donc susceptible d'avoir introduit un certain nombre de valeurs surestimées l'après-midi, ce qui pourrait en partie expliquer l'écart observé. D'autre part, nous pouvons remarquer que les mesures réalisées à Halley comportent un certain nombre de valeurs négatives, en particulier en début et en fin d'hiver. Pour expliquer ces valeurs négatives nous pouvons éventuellement supposer un artéfact provoqué par l'« effet-mémoire » que nous avons présenté au chapitre 2, et qui semble s'appliquer aux strippers en inox utilisés sur l'AL4021. Cet artéfact pourrait alors induire une sous-estimation des valeurs mesurées après une calibration. Néanmoins ceci n'expliquerait des valeurs négatives que pour 37% du temps de mesure, du fait de la période des calibrations et des mesures du zéro (respectivement 9h et 3h).

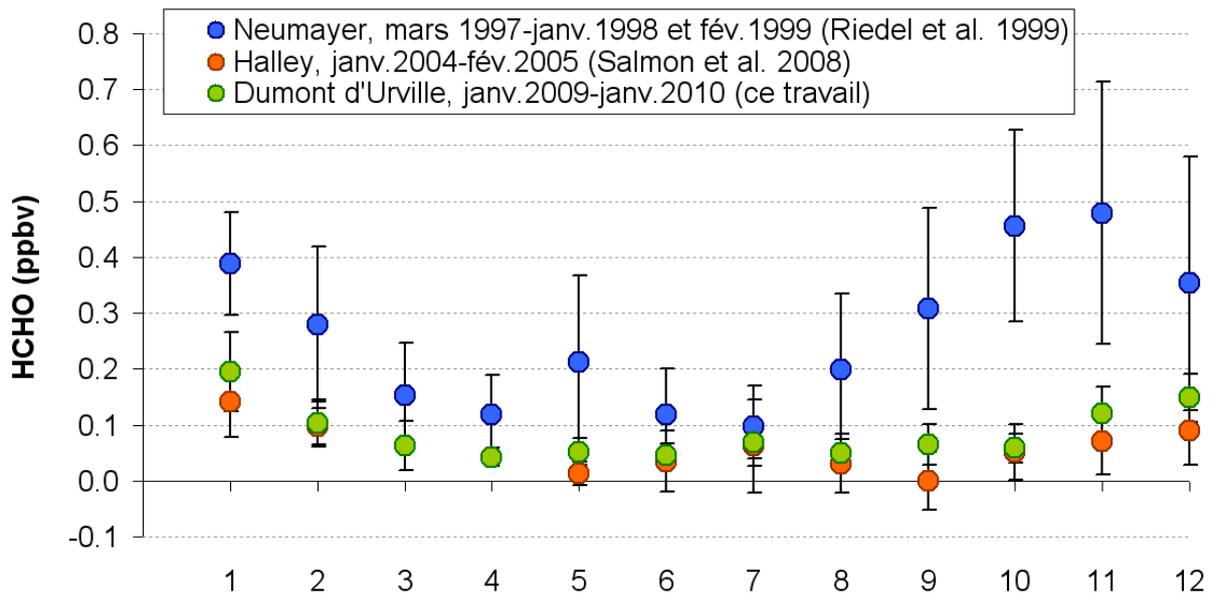


Figure 4-34 - Mesures atmosphériques de HCHO sur un cycle annuel complet, mesurées sur les stations de Neumayer (Riedel *et al.*, 1999, en bleu), Halley (Salmon *et al.*, 2008, en orange) et Dumont d'Urville (cette étude, en vert). (moyennes mensuelles \pm écart-type, en ppbv)

Seules deux autres séries de mesures longues existent donc pour l'Antarctique. Cependant elles sont représentatives du secteur de la Mer de Weddell pour lequel on peut relever des différences géochimiques importantes par rapport à la Terre Adélie, en liaison avec une météorologie différente déjà discutée par König-Langlo *et al.* (1998). Les stations de Halley et Neumayer sont en effet soumises majoritairement à un vent de secteur Est, tandis que le secteur dominant à Dumont d'Urville est le secteur continental. D'autre part, les conditions de la glace de mer sont également différentes entre les deux secteurs, avec une extension très importante au large de la Mer de Weddell, et des zones de glace de mer fracturée quasi-permanentes permettant le développement de « frost-flowers ». Celles-ci sont des cristaux de givre qui se forment à la surface de la saumure créée lors de la congélation de la glace de mer, et qui constituent l'un des milieux pressentis pour offrir une surface de production de composés halogénés très réactifs (Rankin *et al.*, 2002). Les deux stations de ce secteur sont donc potentiellement soumises à une chimie particulière en relation avec la présence d'oxydes de brome (BrO) et/ou d'oxydes d'iode (IO), ce qui a été confirmé par de récentes mesures (Saiz-Lopez *et al.*, 2007). Les données satellitaires montrent également la présence de fortes teneurs en BrO (de l'ordre de plusieurs pptv) au large de la Mer de Weddell, alors que Dumont d'Urville est situé en limite d'un secteur de faible production (Hollwedel *et al.*, 2004; Kaleschke *et al.*, 2004, voir également la Figure 4-35). Malgré des différences géochimiques importantes entre Halley et Dumont d'Urville, les mesures réalisées sur ces deux sites sont équivalentes, avec au maximum 50 pptv d'écart en été (voir Figure 4-34). Dans le cas de Halley, les teneurs en OH sont plus faibles qu'à Dumont d'Urville ; d'autre part Salmon *et al.* (2008) concluent à une destruction nette de HCHO par les halogènes, ce qui devrait induire une différence plus importante entre ces deux sites. Il est également très difficile d'expliquer le facteur deux observé entre Neumayer et DDU uniquement par les différences géochimiques entre les sites, car on s'attend à ce que les conditions géochimiques soient similaires à Halley et Neumayer.

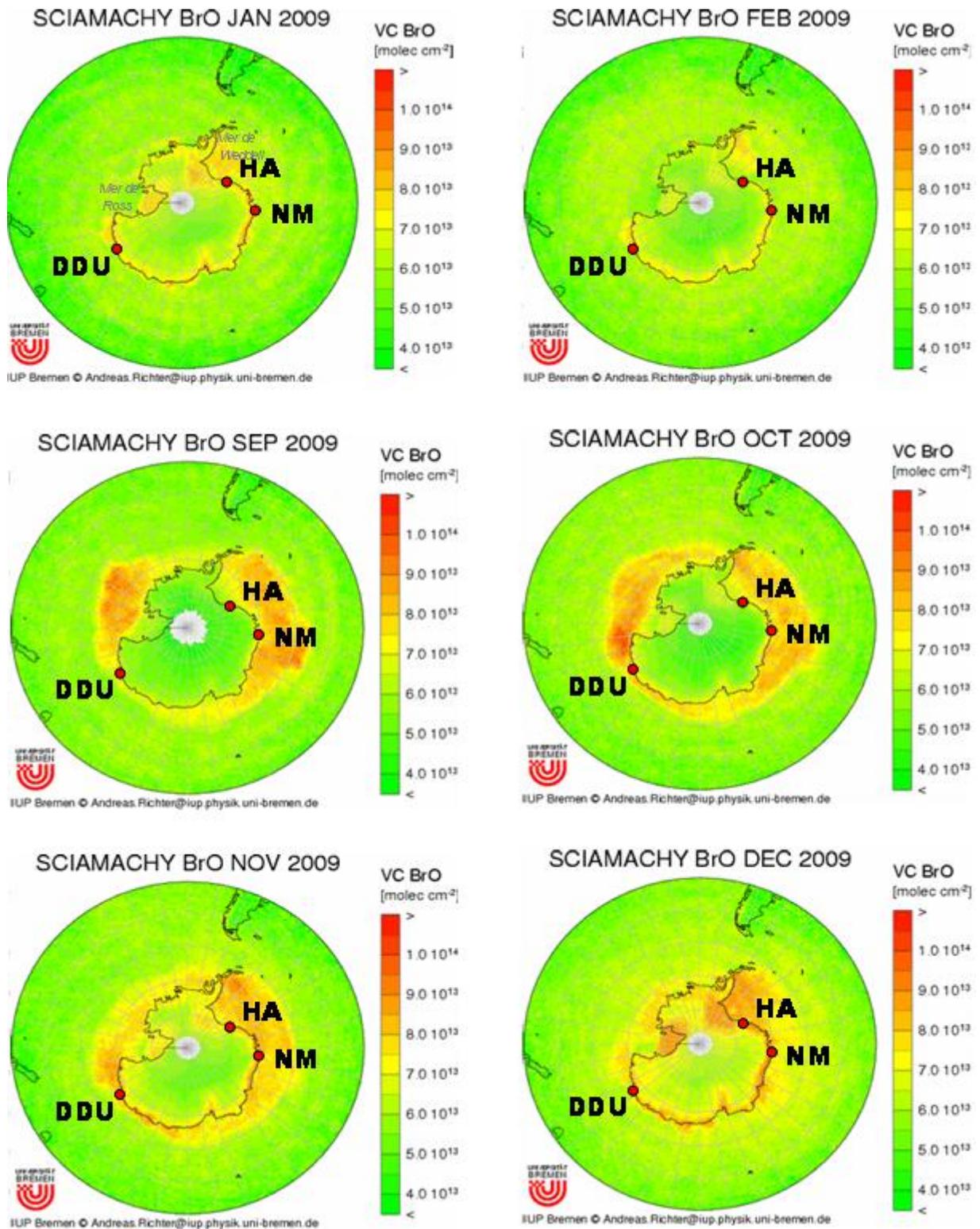


Figure 4-35 - Cartes satellitaires de la colonne troposphérique totale mensuelle de BrO au dessus de l'Antarctique en 2009 (SCIAMACHY, www.doas-bremen.de/scia_data_browser.htm) (HA=Halley, NM=Neumayer, DDU=Dumont d'Urville).

Les conclusions de notre étude de sensibilité en phase gaz à partir du modèle 0-D peuvent être étendues à une plus large échelle : dans la gamme des concentrations mesurées en zone côtière Antarctique, les NMHCs et le DMS ne représentent pas une source significative de production de HCHO en phase gaz à l'échelle saisonnière. Seul le MHP semble constituer une source secondaire en phase gaz sur l'ensemble du plateau Antarctique, puisque sa présence a été confirmée en zone côtière (Riedel *et al.*, 2000), en Antarctique de l'Ouest (Frey *et al.*, 2005), et à Pôle Sud (Frey *et al.*, 2009), avec des teneurs atteignant quelques centaines de pptv. La chimie du HCHO en phase gaz est potentiellement influencée par l'action des halogènes selon leur concentration, ce qui implique une forte variabilité régionale de ce puits ou source potentiel. Les stations situées sur des plateformes glaciaires et dans des régions à une forte extension de glace de mer (comme par exemple Halley et Neumayer), et à proximité de zones de fractures de banquise permanentes, semblent soumises de façon très régulière aux épisodes de forte production de composés halogénés, ce qui peut donc impacter directement la chimie de HCHO en phase gaz. Cette chimie particulière se traduit aussi par des épisodes de déplétion de l'ozone troposphérique, pouvant s'accompagner d'une production nette de HCHO observée par exemple en Arctique (Sumner *et al.*, 2002), ou d'une destruction par les oxydes de brome et d'iode (Salmon *et al.*, 2008). Les sites ne présentant pas ces caractéristiques, comme c'est le cas à Dumont d'Urville, ne semblent pas soumis à la chimie des halogènes, dont l'impact sur la destruction et la production de HCHO en phase gaz semble alors négligeable.

En ce qui concerne les teneurs observées à Neumayer par Riedel *et al.* (1999, 2005), comme nous venons de le remarquer, notre étude analytique suggère qu'un biais analytique, lié au comportement spécifique des analyseurs AeroLaser vis-à-vis de la température, impacte potentiellement ces valeurs. Toutefois, s'il peut expliquer le fort gradient du cycle moyen observé, ce biais n'explique pas la différence d'un facteur trois à l'échelle saisonnière. Riedel *et al.* (2005) ne parviennent à expliquer que 20 à 40% de la moyenne observée en considérant comme précurseurs en phase gaz le DMS, l'isoprène et les halogènes en plus de l'oxydation du méthane. En attribuant la source manquante à un flux d'émission par la neige, ces auteurs proposent une valeur de flux égale à $1.9 \text{ à } 2.5 \times 10^{13} \text{ molécules.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ en été. Avec une température moyenne annuelle identique à celle de DDU, et un taux d'accumulation plus faible d'environ $20 \text{ g.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$, nos estimations du flux impactant potentiellement Neumayer suggèrent une valeur environ deux à trois fois inférieure (équivalente à celle de Summit). Au vu de nos conclusions sur les sources en phase gaz, l'oxydation du MHP doit être prise en

compte comme une source significative, surtout au vu des concentrations estivales mesurées à Neumayer, de l'ordre de 200 pptv (Riedel *et al.*, 2000). Cette source à partir du MHP a effectivement été prise en compte dans l'étude menée par Riedel *et al.* (2005). Toutefois, il faut remarquer que pour reproduire les teneurs modélisées dans cette étude en utilisant les concentrations en entrée proposées ($\text{CH}_4=1697$ ppbv, MHP=230 pptv, NO=5 à 10 pptv et $J_{\text{HCHO}}=4.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour novembre et les teneurs en halogènes mesurées à Halley), il est nécessaire d'utiliser des teneurs en OH atteignant $6 \times 10^5 \text{ rad.cm}^{-3}$. Cette valeur constitue plus de 150% des teneurs mesurées par Bloss *et al.* (2007) à Halley, site côtier soumis à une météorologie similaire.

Cependant, dans cette étude Riedel *et al.* calculent la constante de photolyse de HCHO à partir d'un modèle développé pour des latitudes moyennes, et ajusté aux hautes latitudes. En la comparant avec celles estimées pour DDU en novembre ($2.56 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) et celle mesurée à Halley ($3.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ en décembre et janvier), la valeur du J_{HCHO} utilisée ($4.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) semble légèrement surestimée. En remarquant que Neumayer est situé à mi-latitude entre Halley et DDU, une valeur de $3.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ nous semble correcte pour prendre en compte la couverture nuageuse, si l'on suppose qu'en moyenne l'impact de la météorologie locale est similaire à celui pour DDU. En utilisant une teneur moyenne en OH correspondant à celle mesurée à Halley ($3.9 \times 10^5 \text{ rad.cm}^{-3}$), une valeur de J_{HCHO} égale à $3.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (et une vitesse de dépôt de 0.2 cm.s^{-1}), nos calculs proposent une production de 41 pptv de HCHO à partir des sources en phase gaz en incluant les concentrations en halogènes et NO mesurées à Halley (seulement 22 pptv en incluant le dépôt). Ces teneurs à l'équilibre nécessitent alors une source manquante attribuée aux émissions par la neige, dont la valeur atteint 2 à $4 \times 10^{13} \text{ molécules.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour reconstruire les 353 pptv mesurés, soit 1.6 fois le flux maximal proposé par Riedel *et al.* (2005) en considérant le dépôt (en considérant une couche limite de 41.5m comme proposé par ces auteurs). Cette valeur est donc légèrement supérieure à nos estimations du flux pouvant impacter Neumayer.

Pour expliquer la différence, nous proposons donc soit une sous-estimation des radicaux OH, soit une source inconnue en phase gaz, potentiellement liée à la chimie des halogènes et en particulier du chlore, soit plus probablement une source de contamination locale. Pour obtenir la valeur observée en novembre (353 pptv) avec un flux d'émission de $1 \times 10^{13} \text{ molécules.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ proche de nos estimations de la source du manteau neigeux pour Neumayer, il est nécessaire de contraindre le modèle par des concentrations en OH atteignant $3 \times 10^6 \text{ rad.cm}^{-3}$

pour un rapport HO₂/OH de 50, et une teneur en NO de 100 pptv, soit des conditions aussi oxydantes que celles rencontrées à Pôle Sud. Ceci supposerait un apport continental extrêmement fort, ce qui n'est pas en accord avec les conclusions de Legrand *et al.* (2009) qui soulignent que les teneurs en ozone observées à Neumayer ne montrent pas un apport continental aussi important que celui de DDU. Seules des mesures complémentaires d'OH et d'halogènes pourraient contraindre ces hypothèses pour Neumayer. Dans l'état actuel de nos connaissances, une source manquante de HCHO inconnue doit être envisagée pour Neumayer.

Pour la station de Halley, Salmon *et al.* (2008) parviennent à expliquer à partir de la photochimie 80% de la concentration mesurée l'été (127 pptv), en considérant l'oxydation du méthane et la chimie des halogènes dans un modèle 0-D. Pour expliquer la source manquante, ils proposent un flux d'émission venant du manteau neigeux en été de l'ordre de 8.8×10^{12} molécules.m⁻².s⁻¹, soit ce qui est observé à Summit. La température moyenne annuelle à Halley est de -19.3 °C (König-Langlo *et al.*, 1998) et le taux d'accumulation dans la zone susceptible d'impacter la station est d'environ 20 g.cm⁻².a⁻¹ (voir Figure 4-26a) ; suivant nos estimations on attend donc des valeurs de flux comprises entre 1×10^{12} et 1×10^{13} molécules.m⁻².s⁻¹, en accord avec ce que proposent Salmon *et al.* Cependant la situation météorologique à Halley est très différente de celle observée à Dumont d'Urville. En effet, cette station est soumise majoritairement au vent zonal d'Est, bien que des vents de direction Sud-Ouest soient également observés (König-Langlo *et al.*, 1998). Ces deux situations correspondent donc à l'advection de masses d'air marines sur le site. On s'attend donc à ce que le jeu de données présenté pour Halley correspondent majoritairement à des masses d'air plutôt marines ; même si durant la campagne CHABLIS, des masses d'air en provenance de l'intérieur du continent ont été échantillonnées (Jones *et al.*, 2008). On peut donc penser qu'il faut relativiser l'impact de la source neigeuse sur ce site côtier à l'échelle annuelle. Cependant, la station étant directement située sur une plateforme glaciaire, l'impact potentiel d'une source d'émission par la neige par vent faible pourrait au contraire être plus important.

Par ailleurs, la valeur moyenne de la constante de photolyse utilisée par Salmon *et al.* (2008) semble constituer la limite inférieure des valeurs mesurées entre janvier et février 2005. En effet la valeur moyenne mesurée lors de CHABLIS est de 3.8×10^{-5} s⁻¹ (données disponibles à l'adresse [<http://badc.nerc.ac.uk/browse/badc/chablis>]) alors que la valeur nécessaire pour obtenir les temps de vie présentés dans cette étude est de 1.7×10^{-5} s⁻¹. Cette sous-estimation de J_{HCHO} influe non seulement sur les valeurs à l'équilibre, mais aussi sur la quantification de

la source manquante nécessaire pour clore le bilan. En considérant une constante de photolyse de $3.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour HCHO, l'oxydation du méthane ne permet d'expliquer que 47.3 pptv, soit seulement 45% de la valeur proposée par Salmon *et al.* (99.7 pptv). En ajoutant la chimie des halogènes, sur la base des concentrations observées durant CHABLIS ([IO]=[BrO]=2 pptv, [Br]=0.8 pptv et [Cl]= $2.3 \times 10^3 \text{ atom.cm}^{-3}$), la valeur à l'équilibre de HCHO diminue jusqu'à 29 pptv, ce qui nécessite une source manquante de $1.55 \times 10^5 \text{ molec.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ pour expliquer les 123 pptv mesurés. Si l'on attribue cette source manquante au manteau neigeux, il faut considérer un flux d'émission de $1.55 \times 10^{13} \text{ molec.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ en supposant une couche limite de 100 mètres comme proposé par Salmon *et al.* Cette valeur est au dessus de nos estimations au vu du taux d'accumulation relativement faible observé dans la zone pouvant impacter Halley ; et représente une valeur minimale puisqu'aucun dépôt n'est pris en compte dans notre calcul. On peut donc suggérer l'existence d'autres sources. Les résultats de notre étude de sensibilité démontrent que le MHP constitue une source secondaire importante en phase gaz, à la fois par sa photolyse, mais aussi son oxydation par le chlore radicalaire dans le cas de Halley (rappelons que la concentration de fond de Cl à Halley est évaluée à $2.3 \times 10^3 \text{ atome.cm}^{-3}$ (Read *et al.*, 2007). Sa présence étant avérée dans d'autres sites côtiers et sur le plateau Antarctique, il est très probable qu'il soit également présent dans des concentrations significatives à Halley. Au vu des concentrations mesurées à Neumayer et à DDU, on peut raisonnablement attendre des concentrations de l'ordre de 100 pptv en été à Halley. Avec une concentration entre 50 et 200 pptv de MHP en été et en considérant l'oxydation du méthane, du MHP et la chimie des halogènes, notre modèle 0-D permet de calculer une valeur de HCHO à l'équilibre entre 33 et 44 pptv, sans considérer le dépôt. En attribuant la source manquante aux émissions par la neige, cette valeur nécessite une valeur de flux entre 1.3 et $1.5 \times 10^{13} \text{ molec.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, ce qui constitue toujours une valeur a priori trop élevée au vu de nos estimations pour la zone impactant Halley.

Aucun cycle journalier n'ayant été mentionné pour Halley, nous ne pouvons pas contraindre davantage nos estimations de flux d'émission et de dépôt comme nous avons tenté de le faire pour Dumont d'Urville. Il apparaît cependant qu'une source manquante doit clairement être envisagée pour le cas de Halley. Dans l'état actuel de nos connaissances, nous pouvons évoquer la complexité des réactions entre HCHO et les radicaux halogénés, dont la présence dans des teneurs significatives est avérée sur ce site. Selon la proportion entre les radicaux BrO, IO et le chlore, le bilan de cette chimie peut se traduire par une production nette de HCHO, comme observé en Arctique par Sumner *et al.* (2002) lors d'épisodes de déplétion de

l'ozone troposphérique. De plus, les radicaux halogénés peuvent oxyder les NMHCs, ce qui peut produire du HCHO. Les fortes teneurs en composés halogénés relevées sur ce site, ainsi que la situation plutôt marine des masses d'air de cette station suggère que cette source de production chimique en phase gaz est peut-être plus probable qu'une source d'émission par la neige.

Pour conclure, notre étude démontre que le bilan du formaldéhyde atmosphérique à Dumont d'Urville est dominé par l'oxydation du méthane, du fait de concentrations très élevées en radicaux OH et d'un potentiel apport de NO par l'advection continentale fréquente qui caractérise ce site. Sur d'autres sites côtiers comme Neumayer et Halley, l'oxydation du méthane ne représente que 15 à 45 % du bilan total du fait des concentrations en HO_x et NO_x plutôt représentatives d'une atmosphère marine. Les autres sources en phase gaz, ainsi que la source d'émission par le manteau neigeux du plateau Antarctique n'exercent qu'une influence limitée à Dumont d'Urville (environ 20% du bilan total en été pour cette dernière). La situation pour d'autres sites côtiers comme Halley et Neumayer est différente. Pour reconstruire les observations sur ces sites, il faut envisager soit une source d'émission très importante par la neige ($2 \text{ à } 4 \times 10^{13} \text{ molécules.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à Neumayer et $1.5 \times 10^{13} \text{ molec.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à Halley) dépassant nos estimations d'un facteur 1.5 au minimum, soit d'autres sources en phase gaz comme par exemple par les réactions entre le chlore et les NMHC, soit enfin une source de contamination locale, qui n'est pas à exclure dans le cas de Neumayer.

Résumé et perspectives

Les régions côtières Antarctique présentent des intérêts multiples pour l'étude de la composition de la troposphère, et en particulier en ce qui concerne le formaldéhyde, intermédiaire réactionnel commun à une vaste majorité des réactions d'oxydations des hydrocarbures atmosphériques. D'une part, l'éloignement relatif des sources de production primaires permet de s'intéresser au comportement du HCHO dans la troposphère « propre », constituant le bruit de fond de l'atmosphère. D'autre part les stations côtières permettent de s'affranchir des émissions significatives de HCHO observées au dessus des calottes polaires, provoquées soit par photolyse de composés organiques au sein de la surface du névé, soit par dégazage direct résultant de la mise à l'équilibre thermodynamique du système neige/glace/air. Toutefois, la compréhension des mécanismes photochimiques de production et destruction du formaldéhyde dans l'atmosphère de fond du continent Antarctique s'avère nécessaire pour évaluer la représentativité de l'enregistrement de HCHO dans les archives glaciaires.

Les premières mesures de formaldéhyde initiées à Dumont d'Urville au cours de deux campagnes durant l'été austral avaient montré des teneurs dépassant les valeurs attendues en considérant l'oxydation du méthane comme source prépondérante en atmosphère de fond. L'objectif de ce travail était donc de caractériser et quantifier les sources et puits de formaldéhyde dans l'atmosphère de Dumont d'Urville, en se basant sur un jeu de données annuel qu'il restait à obtenir.

Dans un premier temps, nous avons présenté les caractéristiques de la station Dumont d'Urville sur laquelle ont été réalisées les mesures, ainsi que les particularités des conditions météorologiques rencontrées. Nous avons ainsi pu souligner l'importance de l'écoulement continental caractéristique à cette région côtière en liaison avec des vents catabatiques fréquents, en remarquant que cette situation a un impact sur le rapport de mélange de l'ozone, composé dont le temps de vie est plus long que celui de HCHO.

Pour obtenir notre jeu de mesures, nous avons utilisé une méthode chimique d'analyse du formaldéhyde en continu, basée sur la fluorescence, et suffisamment sensible pour être adaptée aux très faibles concentrations attendues durant l'hiver austral. Nous avons démontré

l'adéquation de cette technique utilisant un analyseur AL-4021 AeroLaser assurant un enregistrement en continu de la teneur atmosphérique de HCHO. Notre étude analytique a permis d'élucider les artéfacts de l'appareil liés aux variations de température ambiante, malgré la régulation de température assurée pour certaines parties de l'instrument. Cette dépendance à la température se traduit par deux effets distincts sur le signal de l'analyseur, qui se traduisent par un premier artéfact anticorrélé avec la température pour de faibles gradients de température ambiante, et un second corrélé lors des gradients forts. Ces effets peuvent introduire un biais supérieur à $50 \text{ pptv.}^{\circ}\text{C}^{-1}$, ce qui peut devenir largement significatif en atmosphère propre. Notre méthode assure un suivi régulier du zéro de l'appareil qui permet de corriger l'impact des gradients faibles. De plus la régulation continue de la température de l'instrument a permis de s'affranchir de l'impact des gradients forts. Ceci nous a permis de valider la qualité de l'ensemble des données obtenues. Pour assurer l'exactitude de nos mesures, les deux analyseurs dont nous disposons ont été calibrés par trois méthodes différentes donnant des résultats identiques. Enfin, nous avons déployé une deuxième méthode d'analyse en continu pour les hydroperoxydes, en particulier pour le méthyl-hydroperoxyde qui présente un intérêt majeur pour notre étude, en tant que précurseur potentiel de HCHO. La mise en place de ces deux méthodes analytiques nous a permis d'obtenir un enregistrement annuel des teneurs en formaldéhyde et hydroperoxydes unique pour ce secteur de l'Antarctique.

Les sources de contaminations locales ont fait l'objet d'une étude détaillée. Afin de quantifier l'impact des sources anthropiques de la station sur nos mesures, nous avons mis en place une comparaison entre trois différents sites de mesures sur l'archipel de Pointe Géologie en été. Nos résultats montrent que l'impact des combustions de la station, bien que présentes toute l'année, ne dépasse pas 150 pptv ; et que ces émissions primaires de HCHO sont rapidement diluées. Leur influence se traduit plutôt par une augmentation du bruit que par une perturbation des moyennes journalières et mensuelles. Cependant, notre comparaison inter-sites nous a permis d'identifier une source locale active sous certaines conditions en été, impactant l'amplitude journalière jusqu'à 200 pptv en particulier par vent faible. Cette source est liée aux émissions par les sols ornithogéniques reflétant l'omniprésence de manchots Adélie sur le site entre novembre et mars. Des études spécifiquement menées sur site et en laboratoire ont montré que le formaldéhyde reste toutefois le composé atmosphérique le moins perturbé par ces émissions. A partir de notre comparaison inter-sites, nous avons

également pu définir des critères de filtrage des données brutes permettant d'éliminer efficacement les données affectées par une contamination locale.

Finally, nous avons présenté les résultats de notre reconstruction des sources et puits de formaldéhyde mesuré à DDU, basée sur un modèle numérique prenant en compte la photochimie puis le transport. Cet exercice de modélisation nous a permis de quantifier l'impact de sources en phase gaz, puis l'importance des processus de dépôt et d'émission par le manteau neigeux du plateau continental. Dans l'atmosphère de Dumont d'Urville, les fortes teneurs en radicaux hydroxyles liées l'apport continental rendent l'oxydation du méthane très efficace par rapport à d'autres sites côtiers. Cette source représente jusqu'à 80% du bilan du HCHO atmosphérique mesuré à Dumont d'Urville, soit deux fois plus que ce qui a été proposé dans des études antérieures pour Neumayer et Halley, stations côtières représentatives majoritairement d'atmosphère marine. L'oxydation du méthyl-hydroperoxyde atteint 20% de l'oxydation du méthane pour DDU, et probablement pour l'ensemble des régions côtières Antarctique. Nous avons montré que l'influence des halogènes est probablement limitée à Dumont d'Urville, à l'inverse d'autres sites côtiers comme Neumayer et Halley où les teneurs mesurées en BrO sont 10 fois plus élevées que celles attendues à DDU. En hiver, le transport à longue-distance depuis des latitudes plus faibles introduit des perturbations atteignant 50 à 100 pptv à Dumont d'Urville ; l'examen des rétrotrajectoires indique que le transport peut influencer de façon sporadique l'ensemble des régions côtières en hiver. L'étude des variations saisonnières et journalières nous a permis de contraindre les valeurs représentatives des phénomènes de dépôt par rapport à un flux d'émission par la neige attendu. La vitesse de dépôt nous permettant de reconstruire les valeurs hivernales et estivales, ainsi que l'amplitude des cycles journaliers observés, est comprise entre 0.08 et 0.2 cm.s⁻¹ (au maximum 0.8 cm.s⁻¹ dans des conditions de très forte oxydation). Ceci nous permet de souligner l'importance de la prise en compte des phénomènes de dépôt dans la modélisation numérique des teneurs atmosphériques de HCHO, en particulier pour reproduire le cycle diurne observé l'été, et l'intérêt de quantifier exactement les processus responsables du dépôt. Les valeurs de flux d'émission attendues dans le secteur de la Terre Adélie impactant DDU atteignent 1×10^{12} et 1×10^{13} molécules.m⁻².s⁻¹, soit un flux similaire à celui observé en Arctique à Summit. Les émissions par la neige ne contribuent qu'à hauteur de 20% du bilan total de HCHO en été. En hiver, l'isolement des masses d'air du continent et l'affaiblissement de l'oxydation du méthane augmentent la contribution de cette source d'émission par la neige jusqu'à 70% du bilan total.

Au cours de ce travail nous avons donc pu expliquer les teneurs de HCHO relativement élevées observées à DDU, sous-estimées par les modèles numériques régionaux. En effet, l'importance de l'apport continental provoqué par l'écoulement catabatique très fréquent à Dumont d'Urville est responsable de conditions fortement oxydantes. Ceci a des conséquences importantes en particulier pour le plateau continental Antarctique d'où proviennent les archives climatiques les plus anciennes. Les conditions très oxydantes observées à Pôle Sud laissent penser que l'oxydation du méthane constitue la source prépondérante sur le plateau également. Si cette hypothèse se révèle exacte, ceci pourrait permettre d'envisager la possibilité d'utiliser les signaux de HCHO et CH₄ enregistrés dans les carottes de glace comme proxy des conditions oxydantes passées, comme déjà proposé par Staffelbach *et al.* (1991). Toutefois, les connaissances accumulées depuis les vingt dernières années montrent que cette approche est plus complexe que celle qui était initialement proposée, en particulier à cause du rôle clé joué par les émissions par la neige qui doivent être prises en compte. Ceci motive des études détaillées à partir de mesures simultanées d'oxydants et de HCHO en région centrale, ailleurs qu'à Pôle Sud. Dans le cadre du projet OPALE (Oxydants Production over Antarctic Land and its Export), des mesures de HCHO (dans la neige, l'air interstitiel et l'atmosphère) et d'oxydants (OH_x, NO_x) sont planifiées en 2011/2012 à Dôme C, site où les archives glaciaires du forage EPICA remontent à 800 000 ans (EPICA community members, 2004; Jouzel *et al.*, 2007).

En ce qui concerne la reconstruction du bilan de HCHO à DDU, notre travail a permis d'identifier correctement les sources principales mais certaines incertitudes demeurent ; celles-ci pourraient être réduites par des mesures complémentaires de :

- NO_x directement sur site
- BrO sur site
- HO_x sur une durée plus longue, incluant des conditions marines
- HCHO dans la neige en région côtière, et de flux d'émission et de dépôt au dessus de la neige.

Si les mesures d'OH sont relativement contraignantes à réaliser à nouveau à Dumont d'Urville, les premières mesures de BrO (éventuellement de NO_x selon les possibilités logistiques) sont envisagées pour 2011/2012.

Annexe 1 : Réactifs chimiques utilisés

Sur le terrain les réactifs ont été réalisés à partir de 2 types d'eaux selon les contraintes logistiques :

- eau ultra-pure (Merk Titripack)
- eau ultra-pure produite à partir d'une chaîne d'eau Elga Purelab Ultra MK2 (disposant d'une lampe UV), de résistivité supérieure à 18.2 M Ω .cm, et alimentée en eau de fonte de glace du continent.

Les réactifs utilisés pour chaque type d'analyseur ont été stockés à +4°C à l'abri de la lumière et dégazés avant utilisation pour prévenir la formation de bulles dans le circuit de l'analyseur. Un piège à formaldéhyde a été connecté entre les deux flacons de stockage pour limiter le piégeage de formaldéhyde résiduel dans les liquides.

- **Analyseurs de formaldéhyde**

Réactif de Hantzsch

- acétate d'ammonium 1 mol.L⁻¹ (GR pour analyse, Merck)
- acide acétique 0.06 mol.L⁻¹ (GR pour analyse, Merck)
- acétyl-acétone 0.02 mol.L⁻¹ (GR pour analyse, Merck)

Solution de piégeage

- acide sulfurique concentré 95-98% 0.055 mol.L⁻¹ (GR pour analyse, Merck)

Les standards liquides ont été préparés par dilution à partir d'une solution mère titrée à 0.3 g.L⁻¹.

- **Analyseurs d'hydroperoxydes**

KHP stock solution

- KHP 0.04mol.L⁻¹ (GR pour analyse, Merck)
- EDTA 6.8×10⁻⁵ mol.L⁻¹ (GR pour analyse, Merck)
- HCHO 37% stabilisé par 10% de méthanol, 2.6 mmol.L⁻¹ (GR pour analyses, Merck)
- Ajustement du pH : 5.8<pH<6.0 (par NaOH)

Fluorescent solution, diluée dans KHP stock solution

- POPHA 1.6×10⁻³mol.L⁻¹ (GR pour synthèse, Merck)
- Peroxydase from Horseradisch, type VI, ~0.015 mg.L⁻¹ (Sigma Aldrich)

Solution de conditionnement, canal B

- Catalase from bovine liver, ~1mL/100mL (Sigma Aldrich), diluée dans KHP stock solution

Solution de piégeage

- KHP stock solution diluée par 10

Solution de soude : 0.025 mol.L⁻¹, à partir de NaOH 50% (GR pour analyse, Merck)

Solution d'acide chlorhydrique 1N, à partir d'HCl 32% (GR pour analyse, Merck)

Les standards liquides ont été préparés fraîchement avant chaque calibration liquide, par dilution à partir de H₂O₂ 30% stabilisé (GR pour synthèse, Merck). La solution mère utilisée a été titrée à chaque préparation par du permanganate de potassium (GR pour analyse, Merck) acidifié par de l'acide sulfurique (GR pour analyse, Merck).

La source de perméation a été remplie par du H₂O₂ 30% stabilisé (GR pour synthèse, Merck).

Annexe 2. Calculs des concentrations de HCHO, H₂O₂ et MHP

A. Calcul des concentrations H₂O₂ et MHP Moniteur de H₂O₂ AeroLaser – AL2021

Calibration liquide

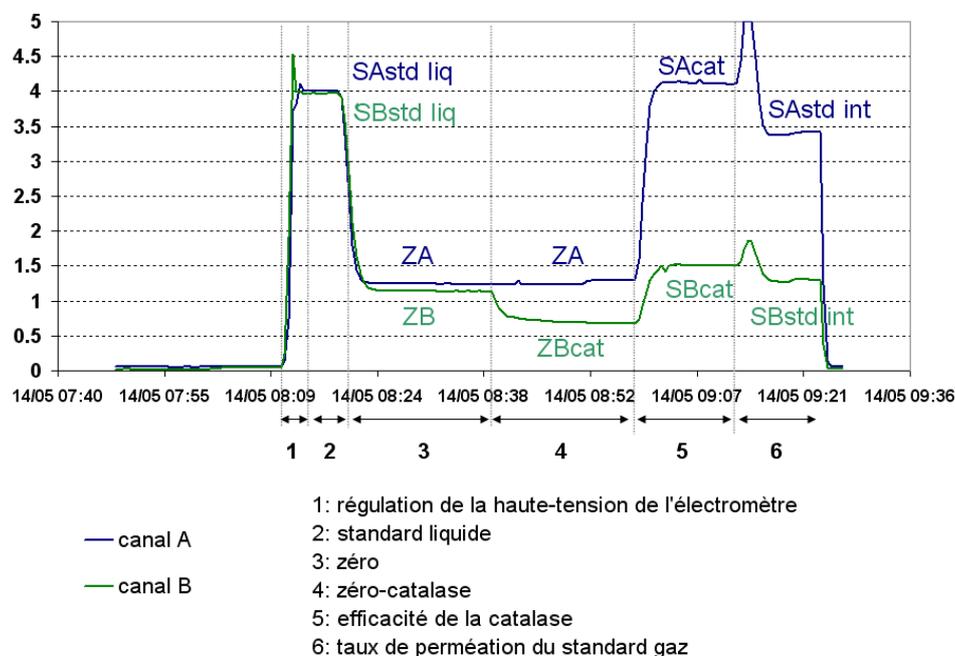


Figure A-1 – signal des voies A et B (volts) de l'analyseur d'hydroperoxydes durant une calibration liquide

Calibration gaz

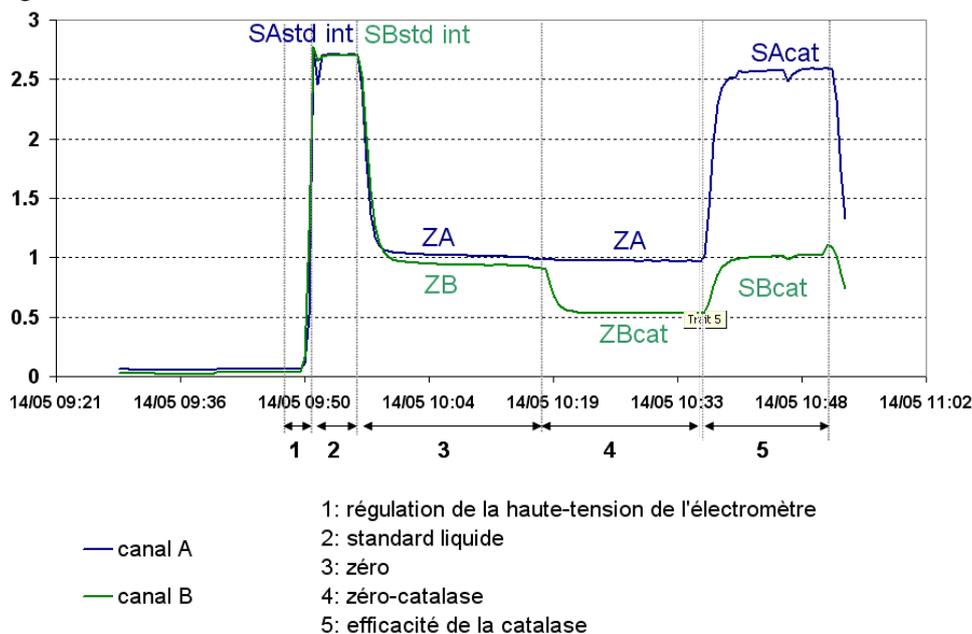


Figure A2 : signal des voies A et B (Volts) durant une calibration gaz, pour l'analyseur de H₂O₂

Nomenclature du signal (en volts) de l'analyseur H₂O₂

SA	Signal canal A
SB	Signal canal B
ZA	Zéro canal A
ZB	Zéro canal B (sans catalase)
ZBcat	Zéro canal B avec catalase
SAstd liq, SBstd liq	Signal du standard liquide externe
SAstd gaz, SB std gaz	Signal du standard gaz interne
SACat, SBcat	Signal du standard interne lors de la détermination de l'efficacité de la catalase

Efficacité de la catalase (même calcul pour calibration liquide et gas)

$$\text{Eff cat} = 1 - \left(\frac{SB_{cat} - ZB_{cat}}{SB_{std\ int} - ZB} \right) \quad (A1)$$

Taux de perméation (après calibration liquide)

$$\text{perm} = \left(\frac{SA_{std\ gaz} - ZA_{gaz}}{SA_{std\ liq} - ZA_{liq}} \right) \cdot \frac{C_{liq} \cdot F_{liq}}{CE} \quad (A2)$$

avec

perm = taux de perméation, en ng.min⁻¹
 Cliq = concentration du standard liquide, en ppb
 Fliq = débit de liquide, en mL.min⁻¹
 CE = collection efficiency

Calcul des sensibilités des 2 canaux

$$\text{Sensib A} = (SA_{std\ gaz} - ZA) \cdot \left(\frac{MW \cdot F_{gaz}}{\text{perm} \cdot Vm} \right) \quad (A3)$$

$$\text{Sensib B} = (SB_{std\ gaz} - ZB) \cdot \left(\frac{MW \cdot F_{gaz}}{\text{perm} \cdot Vm} \right) \quad (A4)$$

avec

MW=masse molaire H₂O₂ (34g.mol⁻¹)
 Fgas=débit de gas, en L.min⁻¹
 perm= taux de perméation, en ng.min⁻¹
 Vm=volume molaire, en L.mol⁻¹

Calcul des efficacités de piégeage pour les 2 composés (H₂O₂ et MHP) dans le stripper

Calcul des constantes de Henry (mol.L⁻¹.atm⁻¹)

$$K_{H_{H_2O_2}} = 9700 \cdot \exp\left(6600\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \quad (\text{Chameides, 1984})$$

$$K_{H_{MHP}} = 310 \cdot \exp\left(5200\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \quad (\text{O'Sullivan et al., 1996})$$

avec

T = température du stripper, en K

Calcul des efficacités de piégeage

$$CE_{H_2O_2} = \frac{1}{1 + \frac{Q_{\text{air}}}{Q_{\text{liq}} \cdot K_{H_{H_2O_2}} \cdot R \cdot T}} \cdot 100 \quad (\text{A5})$$

$$CE_{MHP} = \frac{1}{1 + \frac{Q_{\text{air}}}{Q_{\text{liq}} \cdot K_{H_{MHP}} \cdot R \cdot T}} \cdot 100 \quad (\text{A6})$$

avec

Q_{liq}=débit de liquide dans le stripper (L.min⁻¹)

F_{air}=débit de gas dans le stripper (L.min⁻¹)

R=0.0826 L.atm.K⁻¹.mol⁻¹

Calcul des concentrations

$$(H_2O_2) = \frac{a_0^{0.017} \cdot \frac{(SA - ZA)}{\text{sensibA}} - \frac{(SB - ZBcat)}{\text{sensibB}}}{(a_0^{0.017} - a_0)} \quad (\text{A7})$$

$$(MHP) = \frac{\frac{(SB - ZBcat)}{\text{sensibB}} - a_0 \cdot \frac{(SA - ZA)}{\text{sensibA}}}{CE_{MHP} \cdot (a_0^{0.017} - a_0)} \quad (\text{A8})$$

Ces calculs se basent sur les études de Claiborn et Aneja, 1991.

Hypothèses effectuées :

- sensibilité du MHP et de H₂O₂ identiques (K. Riedel, communication personnelle ; Hellpointner et Gab, 1989; Kok et al., 1995; Tremmel et al., 1994)
- a₀=fraction résiduelle de H₂O₂ dans le canal B (a₀=1-Eff cat)
- k=0.017= k_i / k₀=ratio entre taux de réaction au 1^{er} ordre de la réaction entre catalase et mélange d'hydroperoxydes, et celle avec H₂O₂ pur (Riedel *et al.*, 2000)
- CE= efficacité de piégeage

B. Calcul des concentrations HCHO
Moniteur de HCHO AeroLaser – AL4021

Calibration liquide

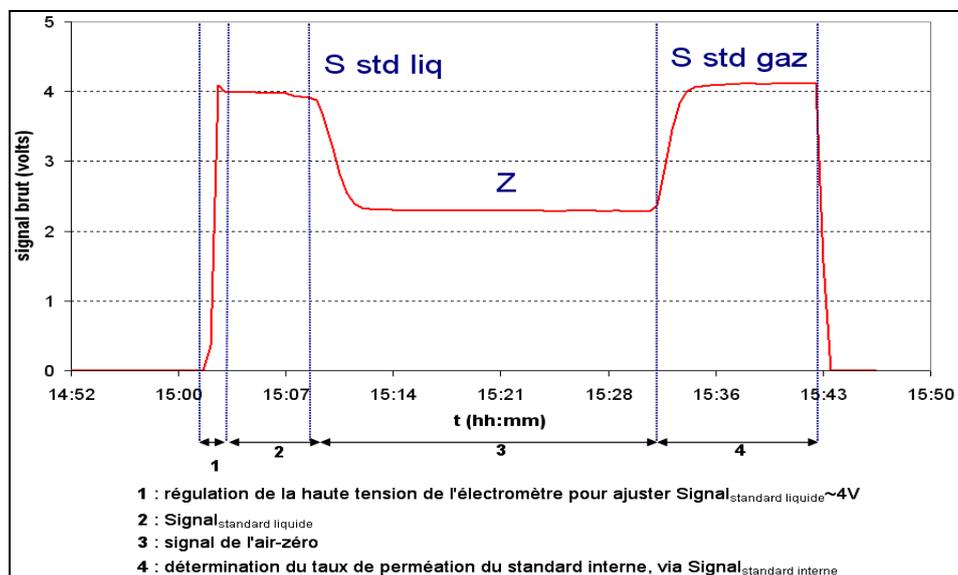


Figure B1 : signal des voies A et B (Volts) de l'analyseur de HCHO durant une calibration liquide

Calibration gaz

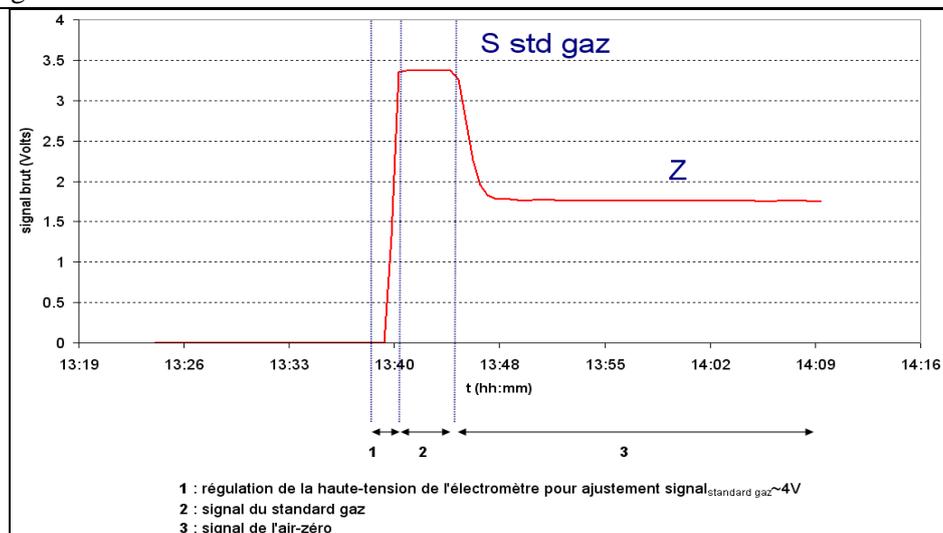


Figure B2 : signal des voies A et B (Volts) durant une calibration gaz, pour l'analyseur de HCHO

Nomenclature du signal de l'analyseur HCHO

Z	Zéro
S std liq	Signal du standard liquide
S st gaz	Signal du standard interne

Taux de perméation (en calib liquide)

$$perm = \left(\frac{S_{std\ gaz} - Z_{gaz}}{SA_{std\ liq} - Z_{liq}} \right) \cdot \frac{C_{liq} \cdot F_{liq}}{CE} \quad (B1)$$

avec

taux de perm en ng.min⁻¹C_{liq} = concentration du standard liquide, en ppbvF_{liq} = débit de liquide, en mL.min⁻¹

CE = collection efficiency

Calcul de la sensibilité

$$Sensib = (S_{std\ gaz} - Z_{gaz}) \cdot \left(\frac{MW \cdot F_{gaz}}{perm \cdot Vm} \right) \quad (B2)$$

avec

MW = masse molaire HCHO (30.03 g.mol⁻¹)F_{gas} = débit de gas, en L.min⁻¹perm = taux de perméation, en ng.min⁻¹Vm = volume molaire, en L.mol⁻¹

Calcul de l'efficacité de piégeage pour HCHO dans le stripper

Calcul de la constante de Henry (mol.L⁻¹.atm⁻¹) :

$$KH_{HCHO} = 6800 \cdot \exp \left(3200 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right) \quad (B3)$$

(Staudinger et Roberts, 1996)

avec

T = température du stripper, en K

Calcul de l'efficacité de piégeage :

$$CE = \frac{1}{1 + \frac{Q_{air}}{Q_{liq} \cdot K_H \cdot R \cdot T}} \cdot 100 \quad (B4)$$

avec

Q_{liq} = débit de liquide dans le stripper (L.min⁻¹)Q_{air} = débit de gas dans le stripper (L.min⁻¹)R = 0.0826 L.atm.K⁻¹.mol⁻¹

Calcul des concentrations

$$(HCHO) = \frac{(S - Z_{gaz})}{sensib} \quad (B5)$$

Annexe 3. Article – *soumis au 10 novembre 2011* -

A reassessment of the bilan of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the bilan of several oxygenated volatile organic compounds.

Michel Legrand¹, Valérie Gros², Susanne Preunkert¹, Roland Sarda-Estève², Anne-Mathilde Thierry³, Guillaume Pépy¹, and B. Jourdain¹

¹ Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) UMR 5183, UJF-Grenoble 1/CNRS, Grenoble, France

² Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif sur Yvette, Unité mixte CEA-CNRS-UVSQ, France

³ Département Ecologie, Physiologie et Ethologie, Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, UMR7178 CNRS - UdS, Strasbourg, France

Abstract.

Initiated in 1997, the year-round study of formic and acetic acids was maintained until summer 2010/2011 at Dumont d'Urville (DDU, a coastal Antarctic site). The records show that the two species are rather abundant in summer with typical summer mixing ratios reaching 700 pptv for acetic acid and 200 pptv for formic acid. Thought to be secondarily produced, and with the aim to constrain their bilan, additional investigations were initiated during summer 2010/2011 towards their potential marine precursors like short-chain alkenes and acetaldehyde. The levels of acetic acid, to a lesser extent formic acid, appeared to be out of range at the beginning of summer 2010/2011 with mixing ratios being at least four times higher than those observed over all other summer months back to 1997. These unusually high levels of carboxylic acids were accompanied by unusually high levels of ammonia, and by an enrichment of oxalate in aerosols. These observations suggested that the guano decomposition in the large penguin colonies present at the site in summer was particularly strong under weather conditions encountered in spring 2010 (important snow storms followed by sunny days with mild temperatures). Although being dependent on environmental conditions, this process is found to greatly impact the local atmospheric bilan of carboxylic acids and of other oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) like acetaldehyde and acetone in summer. Conversely, with observed summer levels in the range of a few tens of pptv, light alkenes emitted by the ocean are unlikely significant precursors of carboxylic acids via ozone reactions. Finally, the OH oxidation of acetaldehyde present at levels as high as 500 pptv, in relation with local penguin emissions, may represent the main source of acetic acid.

1. Introduction

In addition to inorganic acids (H_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, HNO_3 , and HCl), light monocarboxylic acids can also contribute to the acidity of the atmosphere in many regions of the World. Both natural and anthropogenic sources of monocarboxylic acids exist but, until

very recently, their relative contributions were not quantified. The sources include various primary emissions as well as secondary productions from organic precursors in the gas or aqueous phase (see *Chebbi and Carlier* [1996] for a review). Over continents, primary emissions include biomass burning [*Talbot et al.*, 1990], vehicular exhausts [*Kawamura and Kaplan*, 1987], and emissions from vegetation [*Kesselmeier and Staudt*, 1999]. The oxidation of isoprene emitted by vegetation also represents a possible significant source of formic acid over continents [*Jacob and Wofsy*, 1988]. The reaction of numerous alkenes emitted by the continental and marine biosphere with ozone produces formic and acetic acids [*Calvert and Stockwell*, 1983]. Finally in-cloud oxidation of formaldehyde can produce formic acid [*Jacob*, 1986] and the gas phase reaction of peroxy acetyl radical with HO₂ and CH₃O₂ may produce acetic acid in low NO_x environments [*Madronich and Calvert*, 1990]. The study of the trends of formate and acetate along a deep ice core extracted from a high-elevation Alpine site showed that, except at the end of the 1970s when the anthropogenic input was as high as the natural one, natural sources appear to dominate the bilan of the two mono-carboxylates in the European mid-troposphere [*Legrand et al.*, 2003]. The first detailed bilan of formic and acetic acids was recently established by *Paulot et al.* [2011] showing indeed the importance of secondary productions from biogenic volatile organic compounds (VOCs).

Predominantly present in the gas phase, the mixing ratio of formic and acetic acids generally lies in the range of a few ppbv in urban regions [*Lawrence and Koutrakis*, 1994] but remains close to 1 ppbv in remote continental regions [*Khwaja*, 1995]. With respect to these levels observed at continental sites, slightly lower values in the range of a few hundreds of pptv were observed in the remote marine boundary layer [*Arlander et al.*, 1990; *Baboukas et al.*, 2000]. Data gained in remote marine regions remain however limited in time, essentially restricted to low and mid latitudes. A study of formic and acetic acids levels conducted in the very remote boundary layer of the coastal Antarctic site of Dumont d'Urville (DDU) indicated summer levels ranging between 120 and 310 pptv for formic and from 300 to 700 pptv for acetic [*Legrand et al.*, 2004]. Discussions on the origins of acetic acid in summer pointed out the possible oxidation of propene emitted from the ocean into acetaldehyde and its subsequent efficient oxidation into acetic acid in a low NO_x environment. The origin of formic acid in summer remained basically unexplained even when considering ozone alkenes' reactions and alkenes mixing ratios as high as 150-250 pptv for ethene, propene, butene and pentene.

With the aim to further investigate the bilan of these two carboxylic acids in Antarctica, a study of their potential marine precursors, particularly short-chain alkenes and acetaldehyde, was conducted during summer 2010/2011 at the DDU site. It rapidly turned out that observed levels of C2-C4 alkenes are far too low to explain the presence of acetic and formic acids at the level of a few hundreds of pptv. On the other hand, the beginning of summer 2010/2011 was characterized by very high levels of carboxylic compared to those observed over preceding summers. Both the observed low alkene levels and the coincidence of high levels of carboxylic acids with those of ammonia in spring 2010 required to completely revisit the bilan of carboxylic acid at this site and to address the impact of local emissions related to the presence of large penguin colonies at the site in summer.

2. Sampling Sites and Methods

Samplings were carried out at the Dumont d'Urville site (66°40S, 140°10E) located on a small island (43 m above sea level) located 1 km offshore from the coastline (Figure 1). Measurements included gas phase formic and acetic acids, ammonia, acetaldehyde, and acetone. Backup information on the chemical composition of aerosol was also obtained.

2.1. Formic and acetic acids, ammonia, and aerosol chemistry

A reassessment of the bilan of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the bilan of several oxygenated volatile organic compounds.

As done from 1997 to 2002 by *Legrand et al.* [2004], gas phase samplings of formic and acetic acids were continued at "labo 3" until December 2010 by using two mist chambers placed in series downstream a Teflon Millipore FALP (37 mm diameter) filter with an air flow rate of $0.36 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. The relatively high variability of blank values observed at that time lead to detection limits close to the winter levels (50 pptv for both acids). Since the end of 2005 more stringent working conditions were applied to reduce contamination by washing regularly all glassware with ultrapure Milli-Q water. Blanks were done at least once per week showing values lower than 10 ng m^{-3} (i.e. 5 pptv) for formic acid and 15 ng m^{-3} (i.e 6 pptv) for acetic acid. Being far lower than those previously obtained by *Legrand et al.* [2004] (28 pptv and 46 pptv for formic and acetic, respectively), these values remain insignificant with respect to atmospheric levels, even in winter. 1500 runs of mist chambers were done from late 2005 to the end of 2010. From May 2007 to December 2008 unusually low levels of carboxylic acids were observed whereas the levels of other acidic species like HNO_3 or SO_2 remained similar to those observed over the preceding years. A development of bacterial activity inside the chambers was suspected to cause the problem and the chambers were cleaned with H_2O_2 and extensively rinsed with ultrapure water. Following this treatment the level of carboxylic acids recovered and the 371 samples collected from May 2007 to mid December 2008 were discarded from the data set.

A gas sampling line of 3 annular denuder tubes placed in series and coated with Na_2CO_3 [*Jourdain and Legrand, 2002*] was also run with a flow rate of $0.6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ from December 2005 to December 2010 (270 runs). Denuder tubes require more tedious handling than mist chambers, particularly during their coating and drying. The coating was made with a solution of Na_2CO_3 at 10^{-2} M (50% ultrapure water, 50% HPLC methanol) and tubes were then dried by flowing clean air inside. Since carboxylic acids are commonly present at levels as high as several ppbv in ambient air of laboratories, a special line was designed in which air is sucked through a 1M NaOH solution and a tube filled with silica gel and active coal. At each denuder tube serie, one tube was used as a blank to control the quality of the preparation procedure and the effect of storage of tubes before their use (a day or a few days later). Usually, an increase of blank values indicates a contamination during tube drying and in that case the drying airline has to be renewed with a fresh NaOH solution and/or active coal. With sampling interval of 4 to 12 hours in summer the blank values correspond to atmospheric level of 60 ng m^{-3} for HCOOH and 150 ng m^{-3} for CH_3COOH . In winter the higher sampling interval (12 to 24 hours) leads to lower values ($\sim 20 \text{ ng m}^{-3}$). Being significant with respect to atmospheric levels, in particular in winter, these blank values were subtracted to concentrations. As discussed by *Preunkert et al.* [2007], another difficulty in using denuder tubes is the limited capacity of their coating that could lead to a poor trapping efficiency. The use of 3 denuder tubes placed in series allows checking the collection efficiency of the sampling line. Tests were done in the field showing that the coating of tubes with a solution of Na_2CO_3 at 10^{-2} M (50% ultrapure water, 50% HPLC methanol) is adequate in winter even for a sampling time as high as 24 hours. In summer (from November to February) the concentration of the coating solution was doubled and sampling time restricted to 12 hours.

In view to quantify ammonia, the ammonium content of 220 mist chamber samplings done between February 1995 and January 2000 was determined. Most of samplings were done from late morning to late afternoon, except 54 samples continuously collected (i.e. 4 samples per day) from January 23th to February 5th 1999. At that time, less stringent conditions were applied compared to those applied since 2005 for carboxylic acids, and NH_3 blank values were as high as 1000 ng m^{-3} . Being significant with respect to atmospheric levels these values were subtracted. Detection limits, taken as twice the standard deviation of the

blanks, ranged between 100 and 200 ng m⁻³. A good agreement (not shown) was found between ammonia concentrations derived from this sampling method and those obtained from a few samplings done by using three denuder tubes coated with phosphoric acid.

During the end of December 2010, ammonia, formic and acetic acids were continuously monitored over a few days at "labo3" and then over 5 weeks (from January 2nd to February 6th) at the main OPALE sampling site ("iono", Figure 1) (see *Preunkert et al.* [this issue]) by deploying a URG-9000D Ambient Ion Monitor (AIM). Air is sucked in the device through a PM-2.5 impactor to remove the larger particles from the air stream. The air sample is drawn at a flow of 3 L min⁻¹ through a Liquid Diffusion Denuder [*Takeuchi et al.*, 2004] where NH₃ and acidic gases are removed. Next, the air stream enters an aerosol supersaturation chamber where atmospheric aerosol grows and is subsequently trapped in a liquid water solution [*Khlystov et al.*, 1995]. Gas and aerosol samples are collected over 55 minutes and four liquid samples of 5 mL are used for anions and cations determinations in gas and aerosol. Samples are analyzed by two Dionex ICS 2000 ion chromatographs (anions and cations) equipped with pre-concentrator columns (UTAC-XLP1 and TCC-XLP1) during collection of the next air sample. Ion separation is achieved with 2 mm analytical columns (AG and AS18 for anions and CG and CS12 for cations). The blank of the AIM sampling was regularly checked by flowing air provided by a zero air generator (Geophysics PAG 003) over several hours. The typical AIM sampler atmospheric detection limits (taken as twice the standard deviation of the blanks) remain in the range of a few ng m⁻³ or lower.

In addition to these gas phase samplings, some background information on the chemical composition of aerosol collected at "labo 3" and "iono" were obtained. A year-round sampling of aerosol collected at "labo 3" is done since 1991 in the framework of the French environmental observation service CESOA (Etude du cycle atmosphérique du Soufre en relation avec le climat aux moyennes et hautes latitudes Sud, <http://cesoa.ore.fr>) dedicated to the study of the sulfur cycle at middle and high southern latitudes. The 1991-2001 data set already discussed in *Jourdain and Legrand* [2002] was extended to January 2009. In addition to aerosol data gained at "iono" with the IAM (see above), daily aerosol filters collected in December 2010 at "labo 3" were retrograded and analysed at LGGE back from the fields with the aim to get background information for the OPALE sampling period.

2.2. Measurements of acetone, acetaldehyde, and light NMHCs

Acetone and acetaldehyde were measured at "iono" from December 30th to January 24th with a high-sensitivity PTR-MS (Proton Transfer Mass Spectrometry, IONICON, Austria). This technique, first introduced by *Lindinger et al.* [1998], is now extensively described in the literature (see *Blake et al.* [2009] for a review). Briefly, R compounds having a proton affinity larger than water react within a flow drift tube with H₃O⁺ according to the reaction ($R + H_3O^+ \rightarrow RH^+ + H_2O$). RH products are then separated by a quadrupole mass spectrometer and detected by a second electron multiplier. The measured mass (m) corresponds to the molecular mass +1 and we here report results for acetaldehyde (m45) and acetone (m59). Working conditions during the campaign were as following: pressure in the reaction chamber was maintained at 2.2 mbar, number of primary ions H₃O⁺ (m21) was on average 11 millions and all data were normalized against m21. Air was sucked in a 12 m Teflon line (1/8" inner diameter) protected from sunlight at a flow of 400 mL min⁻¹. Time resolution of measurements was every 10 minutes, with an integration time of 30 s for each mass (about 30 masses were monitored, but only two were selected for the present study). Instrumental background was determined by switching incoming air over a catalytic converter Platinum coated wool heated at 250°C and background values were subtracted from atmospheric signals for each mass. Calibration was achieved on-site by injecting different

A reassessment of the bilan of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the bilan of several oxygenated volatile organic compounds.

amounts (between 0 and 5 ppb, with 4 points below 1 ppb) of a multi-component standard gas containing acetone and acetaldehyde, using the calibration unit facility (GCU, Ionimed, Austria). The calibration was done at 53% humidity, close to the mean value of 60% recorded over the campaign. Calibrations previously performed in the laboratory at different humidity have shown little differences (less than 10% over the range 30-90%).

Light NMHCs (C2-C6) were measured with a portable gas chromatograph equipped with Flame Ionization Detector (GC-FID, Chromatotec, France). The device is described in details in *Gros et al.* [2011]. In brief, the sampling inlet was set up just aside the PTR-MS one. Air was drawn through a 1/8" diameter 12 m long stainless-steel tube and then a Nafion Dryer to reduce water content. Hydrocarbons were preconcentrated on a 2.25 mm internal diameter, 8 cm long glass trap containing adsorbents (Carboxen 1000: 50 mg, Carbopack B: 10 mg, and Carbotrap C: 10 mg). The trap was then heated rapidly to 220°C for three minutes, to desorb the compounds onto a Plot Column (Al₂O₃/Na₂SO₄, 25 m x 0.53 mm). Different technical problems were encountered during the campaign. A critical piece was broken during transport and replaced only at the beginning of January. The Peltier element was not working correctly and thus reliable data only concern C3-C6 species. A contamination by air of the field lab through the Nafion dryer was identified and obliges us to remove it. Consequently a shift of retention times of species renders difficult identification of C4-C5 compounds. As first measurements indicated no detectable levels, we modified the inlet to increase the air sample volume (650 mL instead of 180 mL). Measurements took place 17th to 19th January with this final configuration, afterwards it was no more possible to avoid a too rapid saturation of the water trap in the absence of Nafion system. January 17th, a certified calibration gas (National Physics Laboratory) containing a mixture of hydrocarbons in the 4 ppb range was injected and used for compounds identification and quantification. With these working conditions, the quantification limit was determined as 30 pptv for propane, propene, i- and n-butane. The correct identification of butenes was difficult due to the above-mentioned shift in the retention times.

In addition, 0.8 L stainless steel canisters previously purged have been used to sample air at DDU and were analyzed four months later in the laboratory by GC-FID (with the same system as described by *Touaty and Bonsang* [2000]). Two canisters sampled at "iono" were used here to determine the level of ethane, the NMHC compound with the longest lifetime.

3. Data presentation

As already pointed out by *Legrand et al.* [2004], a well-marked diurnal cycle of the level of formic and acetic acid is observed at DDU, at least in summer. Further investigations made in this work show that diurnal variations take place most of the time in summer (from November to February) and vanish from April to September (see the examples reported in Figure 2). The applied day/night sampling frequency was variable over the years (depending of the operator). Therefore to avoid any bias related to a variable portion of day versus night sampling on the inter-annual variability we only consider data for which day and night sampling were done and all data are presented as 24 h averaged values (Figure 3). In this way from 1150 mist chamber runs, 420 values were calculated as 24 h averaged. Similarly, from the 270 denuder tube runs, 132 values were derived as 24 h averaged. As seen in Figure 3 there is an overall good agreement between the two data sets over the years when the two sampling were successfully conducted. Note also that the continuous determination of acetic acid concentrations done at the end of December (see the blue line reported in Figure 3) is in excellent agreement with the corresponding denuder tube and mist chamber samplings. Therefore, in the following the examination of the seasonal cycle and of the inter-annual

summer variability will be done by using together data derived from mist chamber and denuder tube samplings (see Figure 4).

As for most of the analysis conducted during the main sampling period of the OPALE project, measurement of acetone and acetaldehyde with the PTR-MS and the line GC determinations towards short chain alkenes were done at "iono" (see *Preunkert et al.* [this issue]). Since some of these species may act as precursors of formic and acetic acids as discussed later in section 6, and because the existence of a local source of formic and acetic acid was discovered at the beginning of the campaign (see section 4.2.) the measurements of formic and acetic acid were removed from "labo" at the end of December and set up at the main OPALE sampling site ("iono") until the end of the campaign.

4. The bilan of formic and acetic acids at DDU

4.1. The 2005-2010 year-round record

The 2005-2010 year-round records of formic and acetic concentrations are reported in Figure 4. The records are characterized by a well-marked November-February maximum for both formic and acetic acids. The mean mid-winter (May to August) levels remain as low as $36 \pm 9 \text{ ng m}^{-3}$ for acetic and $21 \pm 5 \text{ ng m}^{-3}$ for formic acid. The corresponding winter mixing ratios (5pptv, see Table 1) are one order of magnitude lower than those previously reported by *Legrand et al.* [2004] (25 pptv for formic acid, and an upper limit of 70 pptv for acetic). Such a difference is clearly related to the improvement of sampling protocols as detailed in section 2.2. Figure 4 indicates a well-marked maximum of acetic ($1520 \pm 237 \text{ ng m}^{-3}$) and formic ($590 \pm 90 \text{ ng m}^{-3}$) acids from November to February. As seen in Table 1 the corresponding mixing ratios are consistent within a factor of 2 with those reported by *Legrand et al.* [2004] (from 400 to 700 pptv for acetic acid, around 200 pptv for formic acid). Given the existing inter-annual variability in summer (see Figure 4) and the fact that our record is restricted to 24 h averaged data (not in *Legrand et al.* [2004]) the two data sets can be considered as consistent for the summer season. Figure 4 indicates a significant inter-annual variability of summer levels, in particular for acetic acid with values twice lower during summer 2007/2008 and 2008/2009 than during summers 2005/2006 and 2006/2007. This year-to-year variability will be discussed in section 4.3.

4.2. The unusually high levels of December 2010

As seen in Figure 4 the concentrations of acetic acid, to a lesser extend formic acid, appear to be out of range at the beginning of summer 2010/2011. For instance, the averaged acetic concentration in December 2010 is at least four times higher than those observed over all other summer months back to 2005. Note that acetic acid samplings carried out in December 2010 include sixteen 24 h averaged mist chamber runs and one denuder tube run that, as previously emphasized in section 3, were found to be in good agreement.

These high acetic acid values were recorded at the time we set up the AIM device in view to start continuous measurements of SO_2 in the framework of the CESOA program (see section 2.2). As seen in Figure 5 the AIM continuous gas sampling made over the last days of December 2010 indicates that not only acetic acid but also ammonia exhibits unusually high concentrations. Indeed the ammonia levels recorded at "labo 3" at the end of December 2010 ($60,000 \pm 20,000 \text{ ng m}^{-3}$) are also far larger than those previously observed over summer 1995-2000 (around $20,000 \pm 5 \text{ ng m}^{-3}$, Table 2). In fact the difference is even larger than a factor 3 since values reported in Table 2 mostly correspond to daytime sampling (section 2.1). As previously discussed by *Legrand et al.* [1998], NH_3 present in the summer atmosphere at DDU is released by ornithogenic soils related to the large Adélie penguin colonies present at

A reassessment of the bilan of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the bilan of several oxygenated volatile organic compounds.

that site during the breeding season. The term "ornithogenic soils" [Ugolini, 1972] is used for soils consisting of a well-defined layer of guano resting sharply on mineral soil. Such a correlation between atmospheric concentrations of carboxylic acids and ammonia was not detected in the preceding study of Legrand *et al.* [2004] but, as discussed later in section 4.3, the ratio between ammonia and acetic acid concentrations appears to be highly variable.

Another indication that emissions related to the presence of penguins were very high in December 2010 merges from examination of the chemical composition of aerosol collected at "labo 3". As discussed by Legrand *et al.* [1998], aerosol related to ornithogenic soil emissions contains among others oxalate, produced together with ammonium following the bacterial decomposition of uric acid, the alkaline nature of occupied ornithogenic soils permitting the subsequent loss of ammonia to the atmosphere. Relation between released gaseous nitrogen (or carbon) derived species and emitted oxalate aerosol following bacterial decomposition of guano is likely complex. For instance the moisture of ornithogenic soils favours the guano decomposition [Speir and Cowling, 1984] but limits emission of soil particles containing oxalate towards the atmosphere. An attempt was therefore made to examine the ratio of oxalate to another compound present in ornithogenic soils but not linked to the uric acid degradation, such as potassium. Following Jourdain and Legrand [2002] the amount of potassium related to ornithogenic soil emissions (K_{or}) can be separated from the sea-salt contribution and estimated from total sodium (Na^+) and potassium (K^+) ($[K_{or}] = ([K^+] - 0.037 * [Na^+])/0.933$). Monthly atmospheric mean levels of oxalate, potassium related to ornithogenic soils, and of the ratio between the two species are reported in Figure 6. Clearly the mass ratio of oxalate to potassium corresponding to ornithogenic soil emissions were in November/December 2010 (0.5) the highest values since 2005. These observations of unusually high levels of ammonia, and of an enrichment of oxalate in ornithogenic soil particles suggests that the guano decomposition was particularly strong under conditions encountered in spring 2010 and that this process seems also to partly control the local atmospheric bilan of acetic acid and possibly formic acid.

To assess this rather unexpected origin of carboxylic acids, samplings were simultaneously conducted at three different selected sites of the Archipelago between 11:00 and 14:00 December 27th. The first site is labo 3" where both mist chambers and AIM analyser show high acetic acid level ($28000 \pm 2000 \text{ ng m}^{-3}$) at that time. The two other sites where mist chamber samplings were done are "iono" and "Lion", two sites where penguins are far less present (see Figure 1). Both samplings indicated far lower values ($1000 \pm 300 \text{ ng m}^{-3}$), clearly confirming the importance of a local source of formic and acetic acids related to the presence of large penguin colonies at the site.

4.3. Factors controlling the temporal variability of penguin emissions

In this section we investigate possible causes of the inter-annual variability of acetic and formic acids concentrations pointed out in section 4.1 as well as the case of the very particular spring/summer 2010 (section 4.2).

We start examination of parameters that strengthen emissions from ornithogenic soils by checking the atmospheric record of ammonia since its origin (bacterial decomposition of uric acid into ammonium and the subsequent release towards the atmosphere of ammonia from alkaline soils) is better understood than carboxylic acid emissions (see further discussions). In addition to the 3-4 days of AIM measurements made at the end of December 2010 (Figure 5) the unique continuous record of ammonia available at "labo 3" was obtained with mist chambers run from January 23th to February 5th 1999 (see section 2.1). As seen in Figure 7, two ammonia events took place over that period with concentrations as high as $25,000 \text{ ng m}^{-3}$

January 31th and February 4th and 5th. These events coincide with two snowfalls that occurred during that period as seen by the increase of relative humidity and low solar radiations on January 31th and February 3rd. Note also that the two events were consistently accompanied by an increase of oxalate in aerosols emitted by ornithogenic soils (Figure 7). The enhanced soil moisture following snow melting after a precipitation event is very likely the cause of these ammonia events. Indeed the biological uric acid breakdown is mainly controlled by temperature, moisture and enzyme activity. Under summer conditions, since bacterial biomass is very high in occupied ornithogenic soils, moisture would be the dominant limiting factor of the process [Speir and Ross, 1984]. Less straightforward is information extracted from the ammonia record obtained at "iono". Indeed, whereas the ammonia record at "labo 3", a site surrounded by penguin colonies, is not very sensitive to the wind direction, the influence of penguin emissions at "iono" is highly dependent on this parameter (Figure 1). During the two first weeks of January 2011, wind direction often changed jumping from 270°E, an oceanic sector free of penguins, to the 0-60°E a sector occupied by the largest penguin colonies of the Archipelago, as seen in Figure 8. The effect of changes in wind direction is detected in the record with a drop of ammonia levels when wind direction shifted from the 0-60° E sector to 270° E, for instance January 5th (Figure 8). In spite of this strong influence of wind conditions, the ammonia record at "iono" clearly shows a recovery of high ammonia concentrations following the strong snowstorm that occurred January 8th to January 10th in the morning. The effect of weather conditions on ammonia levels becomes easier to examine from mid January to the first week of February, a period during which wind permanently blew from south-east where small islands occupied by penguins are located. This period started with a few days of fine conditions followed by 5 days with snow and mild temperatures (from January 23th to January 28th). These humid weather conditions have likely strengthened bacterial decomposition of uric acid as suggested by the strong increase of ammonia concentrations. In addition to humidity, ammonia record at "iono" also highlights the effect of temperature on the strength of ammonia emissions. The regular drop of temperatures over the first week of February coincided with decreasing ammonia concentrations as expected. In addition to moisture, favourable temperature conditions are indeed required for a rapid breakdown of penguin guano [Orchard and Corderoy, 1983], optimal conditions for bacterial activity ranging from 3 to 11°C [Zdanowski *et al.*, 2005]. Furthermore Zhu *et al.* [2009] reported enhanced emission rates of N₂O, CO₂ and CH₄ from ornithogenic soils following thawing. The absence of "freezing-thawing" cycles during the first week of February (Figure 8) may have contributed together with the overall decrease of temperatures to the lowering of atmospheric ammonia concentrations.

Figures 7 and 8 show that the day-to-day variability of acetic acid and ammonia levels in summer are different. For instance, Figure 7 tends to suggest that the diurnal cycle of ammonia is partly because of diurnal change of temperatures as suggested by the absence of ammonia diurnal increase January 23th, 24th, and February 3rd, when temperature weakly increased during the course of days. Diurnal cycle of acetic acid concentrations tends to vanish under cloudy conditions as seen January 31th and February 3rd, two days characterized by low solar radiations (Figure 7). Note also that the recovery of high ammonia concentrations during snowfall period at the end of January 2011 (Figure 8) was not immediately accompanied by the one of acetic acid, this latter only appearing when high solar radiations recovered during the first week of February.

We here examine the variability of summer levels of carboxylic acids (Figure 3) with respect to weather conditions encountered at the site. In addition to the unusually high value in December 2010, the summer levels of carboxylic acids exhibit lower concentrations in 2007/2008 and 2008/2009 compared to those in 2005/2006 and 2006/2007. Acetic acid levels reached similar high levels between 4000 and 6000 ng m⁻³ during summers 2005/06 and

A reassessment of the bilan of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the bilan of several oxygenated volatile organic compounds.

2006/07 but they took place during the first summer half in 2005 and the second half in 2007 (Figure 9). Over the two summers, weather conditions were characterized by several periods of significant snowfall followed by sunny days. In 2005/06 four main snowfall events took place during the end of November, mid December, the first week of January and mid February. After the first two snow events, weather improved during several days with positive temperatures and the levels of acetic acid showed a large increase above 4000 ng m⁻³. After the snowy period at the beginning of January 2006 weather remained rather cloudy and the recovery of acetic acid concentrations was limited around 3000 ng m⁻³. Finally a response of acetic acid to the last snow event can be observed but remained weak possibly due to temperatures remaining well below zero and/or decreasing solar radiations at the end of summer. Summer 2006/07 was rather similar to 2005/06 one, but high levels (4000 to 6000 ng m⁻³) of acetic acid occurred later (in January and during the first half of February) when the most important snowfalls followed by sunny periods with positive temperatures took place (Figure 9). With respect to these two summers, summer 2007/08 was a bit colder and far more sunny and drier with very few snow events except in February when temperatures already became already negative. Drier conditions are likely responsible for the rather low concentrations of acetic acid that never exceeded 2000 ng m⁻³. Similar sunny conditions also occurred during summer 2008/09, at least until mid January (not shown).

Spring 2010 was characterized by a set of several severe snowstorms accompanying the arrival of low-pressure systems (938 hPa September 5th, 939 hPa October 24th, and 949 hPa November 17th). The persistence of negative temperatures until December 6th (Figure 10) led to an exceptional accumulation of snow at the ground. Then temperatures suddenly rose to reach the exceptional value of +8°C on December 11th. The second part of December was marked by cloudy conditions, with frequent little snowfalls accompanied by mild temperatures. These conditions led to maintain high humidity in ornithogenic soils. Finally the recovery of sunny conditions during the last days of December accompanied the unprecedented high level of acetic acid (Figure 10). These unusually weather conditions also affected birds breeding success, with lower hatching success in 2010 compared to previous years. There was on average 1.25 ± 0.18 chicks per nest at hatching in 2010/11 instead of 1.46 ± 0.12 and 1.60 ± 0.19 in 2009/10 and 2008/09, respectively. Indeed, Adélie penguins facing severe weather conditions (blizzard followed by warm temperatures) showed decreased incubation temperatures [*Thierry et al.*, in preparation], which might affect embryonic development and chicks' condition at hatching.

In conclusion, the presence of large penguin colonies at DDU from November to February is responsible for local emissions of ammonia as well light carboxylic acids. The efficiency of the bacterial decomposition of guano seems to highly depend on the occurrence of favourable weather conditions (snowfalls followed or accompanied by positive temperatures) providing enough moisture in ornithogenic soils. An additional condition leading to high atmospheric concentrations of acetic acid appears to be high solar radiations. This last point will be discussed in the two next sections.

5. On the origins of volatile organic compounds released from ornithogenic soils

The ratio of ammonia to acetic acid concentrations appears to be very variable. Ammonia and acetic acid trapped in mist chamber samples collected at "labo 3", and corresponding to ammonia values reported in Table 2, indicate a typical median ratio of 8 (4 and 20 for 25th and 75th quartiles, respectively) from November to February with values ranging between 2 and 295. A similar range is observed for the continuous record (January/February 1999 at "labo 3") reported in Figure 7 with values of the ratio ranging

between 1 and 300 (median value of 7 with 3.2 and 23 for 25th and 75th quartiles, respectively). At the end of December 2011 at "labo 3" the ratio of ammonia to acetic acid concentrations was close to 3-4 during night and 1.5 at noon (Figure 5). At "iono" (Figure 8), discarding the period over which the wind was blowing from the marine sector as January 5th in the afternoon (see section 4.3), the first week of January was characterized by ratios remaining in the lower range (median value of 2.6 with 1.3 and 7 for 25th and 75th quartiles, respectively) as previously observed at "labo 3" over the last days of December. Two days after the January 8th-10th snowstorm, values of the ratio ranged between 10 and 60 for 25th and 75th quartiles, respectively. During the second main snow event (January 23th-28th), ammonia to acetic acid ratio reached very high values (median value of 750 with 600 and 880 for 25th and 75th quartiles, respectively). Then they gradually dropped to a median value of 78 (with 27 and 180 for 25th and 75th quartiles, respectively) from January 31th to February 1st and to 50 (with 8 and 100 for 25th and 75th quartiles, respectively) during the first days of February (Figure 8). The overall tendency that merges from the respective changes of ammonia and acetic acid is that a high ratio of ammonia to acetic acid is generally observed during and just after a snowfall even and that the ratio rapidly drops a few days later with recovery of sunny conditions.

In the following we discuss parameters or processes that may influence the relative amount of ammonia and acetic acid emitted from ornithogenic soils. The chemistry of ornithogenic soils was documented by *Speir and Cowling* [1984], including *pH* values, often found to be close to 8. The authors reported nitrogen composition of soils occupied by Adélie penguin showing that, aside from uric acid that represents more than a half of nitrogen mass, ammonium is the dominant ion (53 mg per g⁻¹ soil instead of 300 µg g⁻¹ soil and 15 µg g⁻¹ soil for nitrate and nitrite, respectively). To our knowledge, only one study investigated acetate in occupied ornithogenic soils showing rather scattered values, 700 ± 500 mg per g⁻¹ soil as a mean (± 1 standard deviation) of three replicates [*Roser et al.*, 1994]. The ratio of ammonia to acetic acid concentrations in an atmosphere in equilibrium with an ornithogenic soil is proportional to the ratio of ammonium to acetate content of the soil and inversely proportional to the ratio of ammonia to acetic acid effective Henry's laws coefficients as follows:

$$C_{\text{NH}_3}/C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (M_{\text{NH}_4^+}/M_{\text{CH}_3\text{COO}^-})_{\text{soil}} H_{\text{CH}_3\text{COOH}} (1+K_a/[H^+]) / H_{\text{NH}_3} (1+K_b/[OH^-]) \quad (1)$$

Calculations made at a temperature of 273K using Henry Law's equilibrium and acidity constants reported in Table 3 and assuming that 700 mg of acetate and 53 mg of ammonium are present in one gram of soil suggest that around 6000 more ammonia than acetic acid would be present in the gas phase in equilibrium with a soil at a pH of 8. Less ammonia and more acetic acid leading to a factor of 60 are expected at a pH of 7. These values, based on very limited chemical documentation of the ornithogenic soils have to be considered carefully since, as discussed later, the ratio of ammonium to acetate in soils likely varies over time. We therefore conducted an experiment in the field on water sampled January 25th in a pool of water formed on the occupied ornithogenic soils in the vicinity of "labo 3" during melting of snow accumulated at the ground January 22nd and 23th (see Figure 8 for weather conditions) The 1 L water sample was purged by flowing air through a fritted glass at a flow rate of 3.5 L per min. The escaping gases were trapped in two mist chambers in series for determinations of ammonia and carboxylic acids. A blank of the experiment was done by purging ultrapure water with air and was found to be insignificant. Data reported in Table 4 indicate that ammonia was some 300 times more abundant than acetic acid. A similar experiment was replicated in the LGGE lab by mixing ornithogenic soil also sampled nearby "labo 3" in ultrapure water and give a similar ratio of ammonia to acetic acid (600). Interestingly these values of the ratio between ammonia and acetic acid are consistent the above-mentioned

A reassessment of the bilan of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the bilan of several oxygenated volatile organic compounds.

median value of 745 observed in the atmosphere at DDU from January 23th to January 28th. Though more detailed documentation on the respective content of ammonium and acetate and their changes over days are urgently needed, it seems that the high ratio of NH₃ to CH₃COOH seen in the atmosphere at the early stage of bacterial decomposition induced by a moisture input in soil is consistent with the soil composition and the Henry law equilibriums with such alkaline wet material. Note that for other nitrogen species (nitrate and nitrite), given their very high solubility in water at pH 8 with respect to the ammonia one and their weaker abundance in soils reported by *Speir and Cowling* [1984] their release to the atmosphere would remain insignificant. For instance, for HONO, a key atmospheric species for the OH bilan [*Kukui et al.*, this issue], which is 8000 times more soluble than ammonia in water at pH 8 (see Table 3) and 3000 times less abundant in soils (15 µg g⁻¹ soil) than ammonium, we calculate that the presence of nitrite in soils would not significantly impact HONO which is present at DDU at atmospheric mixing ratio of a few pptv [*Kerbrat et al.*, this issue].

As discussed at the beginning of this section, a few days after melting of a fresh snow accumulated at the ground, the ratio of ammonia to acetic acid tends to decrease towards value as low as unit. Several reasons can explain this temporal change. First, it is well known that bacterial decomposition concerns nitrogen at the early stage and carbon later on [*Paul, 2007*]. Such a difference can be seen in the changes of carbon and nitrogen content in the course of penguin guano decomposition [*Zdanowski et al.*, 2005]. The authors reported a rapid decrease of the nitrogen content from 11% to 5.7-6.4 % within the first 6 days as a result of uric acid degradation and the subsequent ammonia volatilization from the alkaline material whereas the carbon content decreased less rapidly. Potential precursors of acetic acid (and others OVOCs, see below) are to be looked for in penguin guano. After deposition, guano is transformed into material that becomes ornithogenic soil in the end, through complex biological and physical processes [*Tatur and Myrcha, 1984*]. In particular, bacteria play an important role in penguin guano decomposition [*Zdanowski et al.*, 2005] with changes resulting from decomposition of fats, proteins, chitin, nitrogen and carbon, as well as mineral recycling.

The role of solar radiations recovery on the decreasing ratio between ammonia and acetic acid may have several causes. First, solar radiation cleaves dissolved organic matter in the top layer of the soil, producing low-molecular-weight compounds [*Kieber et al.*, 1990; *Mopper et al.*, 1991], while also affecting living organisms through more frequent DNA mutations. Bacteria can rapidly recover from UV stress once they are mixed into deeper layers of the soil or the water column, where they efficiently use the photolytically cleaved dissolved organic material [*Kaiser and Herndl, 1997*]. Secondly, as discussed in section 6, acetaldehyde is also released from ornithogenic soils and once in the atmosphere is oxidized by OH radicals into acetic acid.

The gases escaping from the 1 L water sample collected in a pool of water formed on the occupied ornithogenic soils were also sucked into the PTR-MS device for OVOCs investigations as well as in an Aerolaser (AL 4021) to analyse HCHO (see details in *Preunkert et al.* [this issue]). As seen in Table 4, in addition to acetic acid other OVOCs were also released in particular acetaldehyde and acetone, to a far lesser extent HCHO. Whereas the significance of ornithogenic soil emissions on the lower atmosphere at a local scale were already pointed out for ammonia [*Legrand et al.*, 1998] and greenhouse gases like CO₂, CH₄, and N₂O [*Zhu et al.*, 2009], to our knowledge the present study first reports on the significance of emissions of several OVOCs from the decomposition of organic compounds present in guano.

6. The role of NMHCs and OVOCs for the carboxylic acid bilan

In this section we first discuss the levels of NMHCs and of some OVOCs (other than formic and acetic acids) that were measured in January 2011 at DDU. Then we examine in what extend some of them can act as significant precursors of carboxylic acids.

NMHCs were investigated at "iono" from January 17th to January 19th. Over these 3 days, propane, propene, i and n-butane were most of time below 30 pptv. As discussed in section 2.2, the correct identification of the butenes was difficult but all species detected in the chromatogram in the region of C4-C5 compounds had levels between 0 and 50 pptv. The mixing ratio of ethane measured in the 2 canisters sampled at "iono" was 203 pptv.

Beyersdorf et al. [2010] have recently reported levels of light NMHCs (C2-C4) below 10 pptv (except 100 pptv for ethane) at the South Pole in summer. We note that this value of ethane (100 pptv) is in the lowest range of the values measured in the summer marine boundary layer of the southern hemisphere (126-300 pptv, *Read et al.* [2007]). Our alkanes data (ethane close to 200 pptv, propane and butane lower than 50 pptv) are consistent within a factor of two with measurements obtained in summer by *Gros et al.* [1998] on a Tasmania to the Ross sea transect, by *Clarkson et al.* [1997] at Scott Base (77° 51' S, coastal Antarctica) and *Read et al.* [2007] at Halley (77°51' S, coastal Antarctica).

Concerning C3-C4 alkenes, mixing ratios detected at DDU are consistent with the low values reported by *Read et al.* [2007] at Halley in summer (propene mixing ratios ranging from 5 to 40 pptv). On the other hand, *Rudolph et al.* [1989] reported a value of 150 pptv of propene in the coastal Antarctic troposphere in January (monthly averaged over of four years of measurements). The differences between data are not necessarily related to analytical problems since a high variability of mixing ratio of this short live species (lifetime of 1 to 2 days) in relation with a high variability of the marine source is possible. Indeed, a high variability of the marine source of alkenes was recently observed in the Southern Indian Ocean (49°S) by *Bonsang et al.* [2008]. These authors reported alkene mixing ratios in the range of few tens of pptv (with values up to 100-200 pptv), attributing these relatively high values to a marine source. However, they conclude that alkene marine emissions observed at that site may not be representative of a larger scale due to the particular situation of the sampling site characterized by high chlorophyll and high biological activity as suggested by levels of DMS up to 700 pptv. In January 2011 the DMS levels at DDU ranged between 13 and 290 pptv (70 ± 70 pptv) (not shown). The few NMHCs data available at DDU in January correspond to a period during which DMS levels remained rather moderated (60-80 pptv). However, no hydrocarbon measurements were performed during the period with high DMS levels, as on January 5th (290 pptv of DMS) in relation with a marine air mass advected at the site (see *Preunkert et al.* [this issue]). Therefore we cannot exclude that higher levels of alkenes can occasionally be observed.

As discussed in section 5, levels of both acetaldehyde and acetone as well as those of ammonia may be influenced by the presence of penguin colonies at DDU. The two periods over which ammonia levels were very low (January 7th to January 9th, and January 19th to January 23th, Figure 8) are also characterized by the lowest mixing ratios of acetone and acetaldehyde. For instance, the period between 00:00 and on 12:00 January 22nd can be considered as representative of background conditions since wind continuously blowing from the continent (120°-140°E) at a very high speed (20 m s^{-1}) would have strongly minimized the effect of local emissions (Figure 8). The determined background values are 80 ± 12 pptv and 128 ± 9 pptv for acetaldehyde and acetone, respectively. Over the rest of the time, penguin emissions significantly impacted the site and higher values were observed. For instance, between January 11th and January 14th when, as suggested by high levels of ammonia (Figure 8), the site was significantly impacted by penguin emissions, higher mixing ratios (not shown) were observed (270 ± 70 pptv of acetaldehyde and 230 ± 70 pptv of acetone).

A reassessment of the bilan of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the bilan of several oxygenated volatile organic compounds.

The background value of acetone is consistent with several other measurements made in the high southern latitude marine boundary layer. Deploying a PTR-MS at Cape Grim (Tasmania, 40.68 °S) *Galbally et al.* [2007] reported acetone values of 118 ± 5 pptv for late summer 2006. These values at Cape Grim and DDU are among the lowest measured in the troposphere, also in good agreement with those (121 ± 34 pptv) observed by *Williams et al.* [2010] on a cruise in the southern Atlantic Ocean. Note also that the minimum of acetone mixing ratio reported by *Colomb et al.* [2009] along a southern Indian Ocean transect (from 24° to 49° S) in December 2004 was much higher (420 ± 90 pptv) than values we observed at DDU. However, given the acetone lifetime of several weeks, the values reported by *Colomb et al.* [2009] may have still be influenced by continental emissions as suggested by the latitudinal decrease observed by the authors (from more than 1 ppb at 24°S to less than 400 ppt at 40°S).

Our background level of acetaldehyde at DDU lies in the lower range of those observed in the Indian Southern Ocean at 40°S (120 ± 40 pptv, *Colomb et al.* [2009]). Measurements of acetaldehyde at Cape Grim [*Galbally et al.*, 2007] showed a much lower value, below 4 pptv during 15 days of measurements in February-March 2006. Recently, *Millet et al.* [2010] establishing the first global atmospheric bilan of acetaldehyde demonstrated that oceans represent the second largest source at the global scale. The authors simulated annual mean mixing ratios in the lower troposphere at high southern latitudes and the annual average ranging between 5 and 50 pptv. Such a high variability of the oceanic source has to be considered when comparing the levels at Cape Grim and at DDU.

In Table 5 we estimated the productions of formic and acetic acids from ozone alkene reactions and the production of acetic acid from the OH oxidation of acetaldehyde in summer at DDU. We here have neglected the production of acetic acid from the OH reaction of acetone that is two orders of magnitude slower than the acetaldehyde one ($1.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ instead of $1.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, see Table 3). Calculations were made at a temperature of 273 K using kinetic rates summarized in Table 3 and yields from *Carter* [1990]. A dry deposition velocity of 0.2 cm s^{-1} was assumed for carboxylic acids leads leading to a lifetime of 6 days for a marine boundary layer of 1000 m height. Referring to above discussions, calculations were made assuming 100 pptv of ethene, 30 pptv of propene, and 50 pptv for butene and pentene. For acetaldehyde calculations were made using different acetaldehyde mixing ratios (Table 5) since as previously discussed the level of this species is strongly influenced by penguin emissions. Sensitivity tests were made with respect to oxidative capacity of the lower atmosphere at DDU. That includes "a low oxidant case" with typical oxidants and NO levels for remote marine boundary layer at 66°S simulated by the 3-D transport and chemistry IMAGE model [*Muller and Brasseur*, 1995]. Levels of ozone [*Legrand et al.*, 2009; *Preunkert et al.*, this issue] and OH [*Kukui et al.*, this issue] observed at DDU largely exceed model simulations. Thus a "high oxidant case" related to the export of very oxidizing inland Antarctic air masses reaching the coast, that would represent a more realistic assumption for DDU, was also considered. As discussed by *Kukui et al.* [this issue] the observed 24 h averaged OH concentrations of $2.5 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ requires NO ranging between 30 and 100 pptv. Table 5 shows that the production of formic acid from alkene ozone reactions leads to levels ranging between 20 and 40 pptv after 7 days, remaining below the observed summer mixing ratio of 100 pptv (Table 1).

Whereas the alkene ozone reactions produce even lower (insignificant) amount of CH_3COOH in summer (Table 5), the oxidation of CH_3CHO may represent a significant secondary source of acetic acid. Note that the efficiency of this production is enhanced at high OH concentrations but, due to the destruction of CH_3CO_3 by NO, the increase is partly counteracted by the concomitant increase of NO. Considering a moderated NO level of 30

pptv, acetic acid mixing ratio would reach 700 pptv after 7 days if a high mixing ratio of acetaldehyde (500 pptv) is assumed as it was the case at "iono" during periods of significant impact of penguin emissions. Note this value would be even higher at "labo 3" due to quasi-permanent emissions from penguin colonies. This significant secondary production of acetic acid from OH acetaldehyde reaction would partly explain the absence of high levels of acetic acid when solar radiations remained low, as emphasized in section 4.3.

For winter, calculations made assuming ethene and propene winter mixing ratios reported at Halley by *Read et al.* [2007] (13 and 5 pptv, respectively) and ozone mixing ratio of 35 ppbv at that season [*Legrand et al.*, 2009] may account for the few pptv of formic and acetic detected in winter (Table 1) as a result of ozone alkene reactions.

7. Conclusions

This second study of formic and acetic acid present in the lower atmosphere at the coastal Antarctic site of DDU confirms their abundance in this very remote marine boundary layer in summer with mixing ratio reaching 200 pptv for formic acid and 700 pptv for acetic acid. However, investigated levels of their potential marine alkene precursors well below 100 pptv failed to explain such high summer carboxylic acid values. The even larger levels observed at the beginning of summer 2010/2011 (up to a December averaged value of 5 ppbv of acetic acid) claimed to reassess the bilan of light carboxylic acids at this site. These unusually high levels of carboxylic acids were accompanied by unusually high levels of ammonia (up to 80 ppbv end of December), and by an enrichment of oxalate in aerosols with respect to preceding summers. These observations suggested that guano decomposition from the large penguin colonies present at the site in summer was particularly strong under weather conditions encountered in spring 2010 (snowstorms followed by mild temperatures providing moisture in ornithogenic soils). It appears that these ornithogenic emissions represent the main source of carboxylic acids in summer. This local source also always significantly impacts the local atmospheric bilan of other oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) like acetaldehyde and acetone. It is shown that, in addition to their well-known ammonia emissions, the large penguin colonies present at the site are also a source of acetaldehyde, acetone, carboxylic acids, and in a lesser extent of formaldehyde. These large emissions of ammonia and OVOCs have some consequences in local sources and sinks of OH radicals as discussed in the companion paper from *Kukui et al.* [this issue].

Acknowledgments. We thank the over-wintering crews at Dumont d'Urville for careful sample collection as well as performing the measurements at Dumont d'Urville. We thank Météo France, who provides us meteorological data. National financial support and field logistic supplies for winter and summer campaigns were provided by Institut Polaire Français-Paul Emile Victor (IPEV) within program N° 414. This work was also partly funded by the Centre National de la Recherche Scientifique (INSU). We thank CEA and the region Ile de France for financial support.

A reassessment of the bilan of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the bilan of several oxygenated volatile organic compounds.

Table 1. Monthly means and standard deviations (representing the year-to-year variability between November 2005 and October 2010) for concentrations and corresponding mixing ratios of acetic and formic acids.

Months	Acetic acid, ng m ⁻³	Acetic acid, pptv	Formic acid, ng m ⁻³	Formic acid, pptv
January	1733 ± 1109	717 ± 459	172 ± 103	93 ± 56
February	1644 ± 1132	688 ± 468	149 ± 95	81 ± 52
March	163 ± 189	68 ± 78	53 ± 44	29 ± 24
April	55 ± 36	23 ± 15	30 ± 31	16 ± 17
May	37 ± 27	15 ± 11	19 ± 11	10 ± 6
June	24 ± 15	10 ± 6	17 ± 9	9 ± 5
July	40 ± 31	16 ± 13	20 ± 15	11 ± 8
August	45 ± 39	18 ± 16	30 ± 23	16 ± 12
September	68 ± 31	28 ± 13	32 ± 20	18 ± 11
October	96 ± 52	40 ± 21	59 ± 38	32 ± 21
November	1202 ± 351	497 ± 145	151 ± 37	82 ± 20
December	1490 ± 977	616 ± 404	202 ± 102	109 ± 55

Table 2. Monthly means and standard deviations (representing the daily variability between February 2005 to January 2000) for ammonia concentrations.

Months	Ammonia, ng m ⁻³
January	8460 ± 7612
February	16600 ± 13000
March	3730 ± 2700
April	1020 ± 605
May	400 ± 180
June	340 ± 160
July	170 ± 120
August	170 ± 150
September	450 ± 300
October	1270 ± 1595
November	20640 ± 20032
December	20630 ± 14470

Table 3. Temperature-Dependent Kinetic Rates (k in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and Henry's Law Coefficients (H in M atm^{-1}) Used in Discussion^a.

Kinetic and Thermodynamic Data	
Ethene + O ₃ → CH ₂ OO + CH ₂ O	2.0 10 ⁻¹² exp [438/T] Formic yield (0.37)
Propene + O ₃ → CH ₂ OO + CH ₃ CHOO	5.5 10 ⁻¹⁵ exp [-1878/T] Formic yield (0.185), Acetic yield (0.10)
Butene + O ₃ → CH ₂ OO + C ₂ H ₅ CHOO	3.4 10 ⁻¹⁵ exp [-1744/T] Formic yield (0.185)
Pentene + O ₃ → CH ₂ OO + C ₄ H ₉ CHOO	3.4 10 ⁻¹⁵ exp [-1744/T] Formic yield (0.185)
CH ₃ CHO + OH → CH ₃ CO	5.6 10 ⁻¹² exp [310/T]
CH ₃ CO ₃ + HO ₂ → CH ₃ COOH + O ₃	4.3 x 10 ⁻¹³ exp [1040/T] $\gamma_1 = 8.5 \cdot 10^{-3} \exp [1020/T]$
CH ₃ CO ₃ + CH ₃ O ₂ → CH ₃ COOH + HCHO + O ₂	5.1 10 ⁻¹² exp [272/T] $\gamma_2 = 6.1 \cdot 10^{-6} \exp [2990/T]$
CH ₃ CO ₃ + NO → CH ₃ COO + NO ₂	7.5 10 ⁻¹² exp [290/T]
Henry Law's Equilibrium (H) and Acidity Constant (K)	
HCHO	3200 exp [6800 (1/T - 1/298)]
CH ₃ CHO	14 exp [5600 (1/T - 1/298)]
CH ₃ COCH ₃	30 exp [4600 (1/T - 1/298)]
HCOOH	H _{HCOOH} = 5400 exp [5700 (1/T - 1/298)] K _a = 1.8 10 ⁻⁴ exp [151 (1/T - 1/298)]
CH ₃ COOH	H _{CH₃COOH} = 5500 exp [6300 (1/T - 1/298)] K _a = 1.7 10 ⁻⁵ exp [50 (1/T - 1/298)]
HONO	H _{HONO} = 50 exp [4900 (1/T - 1/298)] K _a = 5.1 10 ⁻⁴ exp [-1260 (1/T - 1/298)]
HNO ₃	H _{HNO₃} = 2.1 10 ⁵ exp [8700 (1/T - 1/298)] K _a = 15.4 exp [8700 (1/T - 1/298)]
NH ₃	H _{NH₃} = 27 exp [2100 (1/T - 1/298)] K _b = 1.75 10 ⁻⁵ exp [-450 (1/T - 1/298)]

^a Gas phase reaction kinetics are from *Atkinson* [1997] and *Atkinson et al.* [1997] and references therein. Henry's law coefficients of HCHO, CH₃CHO, CH₃COCH₃, HCOOH, and CH₃COOH are from *Staudinger and Roberts* [1996], HONO from *Becker et al.* [1996], HNO₃ from *Lelieveld and Crutzen* [1991], and NH₃ from *Dean* [1992]. Acid equilibrium constants (K_a in M) are from *Chao and Zwolinski* [1978] for HCOOH and CH₃COOH, from *Schwartz and White* [1981] for HONO and HNO₃, and *Smith and Martell* [1976] for NH₃.

A reassessment of the bilan of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the bilan of several oxygenated volatile organic compounds.

Table 4. Mixing ratios and concentrations of species detected in air escaping from a liquid ornithogenic soil sample (see section 5).

Compounds	Concentrations (in ng m ⁻³)	Mixing ratios (in ppbv)
HCHO	1,150	1.0
HCOOH	2,950	1.6
CH ₃ CHO	28,850	16
CH ₃ COOH	36,900	15
CH ₃ COCH ₃	57,050	24
NH ₃	11434,000	15,500

Table 5. Estimated mixing ratios of formic and acetic acids after 7 days due to ozone alkene reactions and production of acetic acid from OH oxidation of acetaldehyde under various ozone, NO and OH conditions (24 h averaged values, see section 6). Calculations were made assuming 100 pptv of ethene, 30 pptv of propene, and 50 pptv for butene and pentene (see section 6). Numbers under parenthesis are obtained when a dry deposition process of formic and acetic is assumed.

CH ₃ CHO (pptv)	O ₃ (ppbv)	NO (pptv)	OH (molecules cm ⁻³)	HCOOH (pptv)	CH ₃ COO H (pptv)
0	15			39 (23)	4 (2)
	30			79 (46)	8 (5)
70	15	1.5	2.5 10 ⁵	39 (23)	62 (36)
	30	30	2.5 10 ⁶	79 (46)	169 (97)
		100			61 (35)
500	15	1.5	2.5 10 ⁵	39 (23)	376 (218)
	30	30	2.5 10 ⁶	79 (46)	1153 (669)
		100			384 (223)

Figure captions

Figure 1. Map of "Pointe Géologie" archipelago showing the main island where "labo 3" and "iono" sampling lines are located and smaller islands located around. Numbers refer to the breeding pairs of Adélie penguins living in summer on these islands [*Micol and Jouventin, 2001*].

Figure 2. Diurnal variations of acetic and formic concentrations in summer (left and middle) and in winter (right).

Figure 3. Time-series of formic and acetic acid concentrations at "labo 3" from November 2005 to December 2010. Solid black circles refer to 24 h averaged values derived from mist chamber samplings, open red triangles to 24 h averaged values derived from denuder tube samplings. The thin blue line reported at the right of the acetate record corresponds to continuous measurements (1 hour time resolution) made between December 25th and December 30th 2010 with the Ambient Ion Monitor (see section 2.1). Note the change of y-scales for the two acids at the end of the record (November and December 2010).

Figure 4. Monthly means for concentrations of acetic and formic acids observed between November 2005 and December 2010.

Figure 5. Hourly mean concentrations of ammonia (open triangles, left scale) and acetic acid (solid line, right scale) observed at "labo 3" end of December 2010 by deploying the Ambient Ion Monitor (see section 2.1). Note that the large amount of acetic acid present at that period rendered difficult under ion chromatographic working conditions to accurately quantify formic acid levels.

Figure 6. Top and middle: Monthly means for concentrations of oxalate and potassium related to ornithogenic soil emissions (denoted Kor, see section 4.2) between November 2005 and January 2009 and in November/December 2010. Bottom: Monthly summer means of the mass ratio of oxalate to potassium related to ornithogenic soil emissions.

Figure 7. Continuous record of ammonia and acetic acid derived from mist chamber samplings and of the ratio of oxalate to potassium in aerosols emitted from ornithogenic soils (see section 4.2.) between January 23th and February 6th 1999 at "labo 3" along with encountered weather conditions.

Figure 8. Quasi-continuous record of ammonia and acetic acid obtained with the AIM device between January 2^{sd} and February 6th 2011 at "iono" along with encountered weather conditions. Periods of snowfalls are denoted with a symbol depicting cloudy conditions on top of radiation and relative humidity (RH) plots.

Figure 9. Acetic acid concentrations during summer 2005/2006 (left) and 2006/2007 (right) along with encountered weather conditions.

Figure 10. Same as Figure 9 for summer 2007/08 and 2010/11. Note the change of y-scales in 2010 for acetic acid concentrations as well as temperatures.

A reassessment of the bilan of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the bilan of several oxygenated volatile organic compounds.

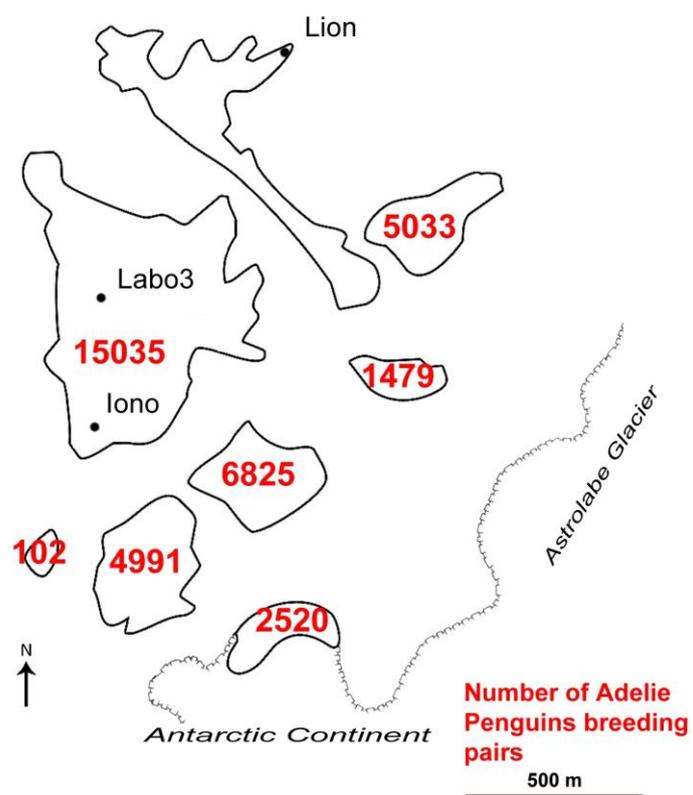


Figure 1.

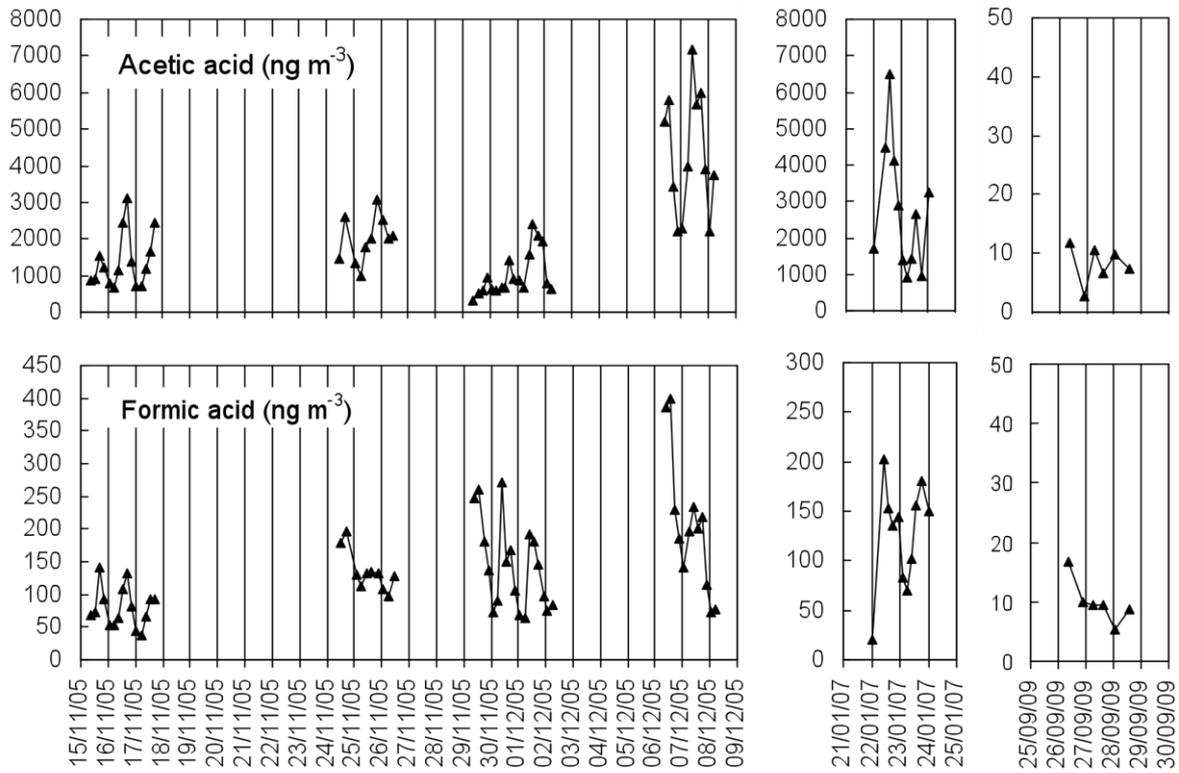


Figure 2.

A reassessment of the bilan of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the bilan of several oxygenated volatile organic compounds.

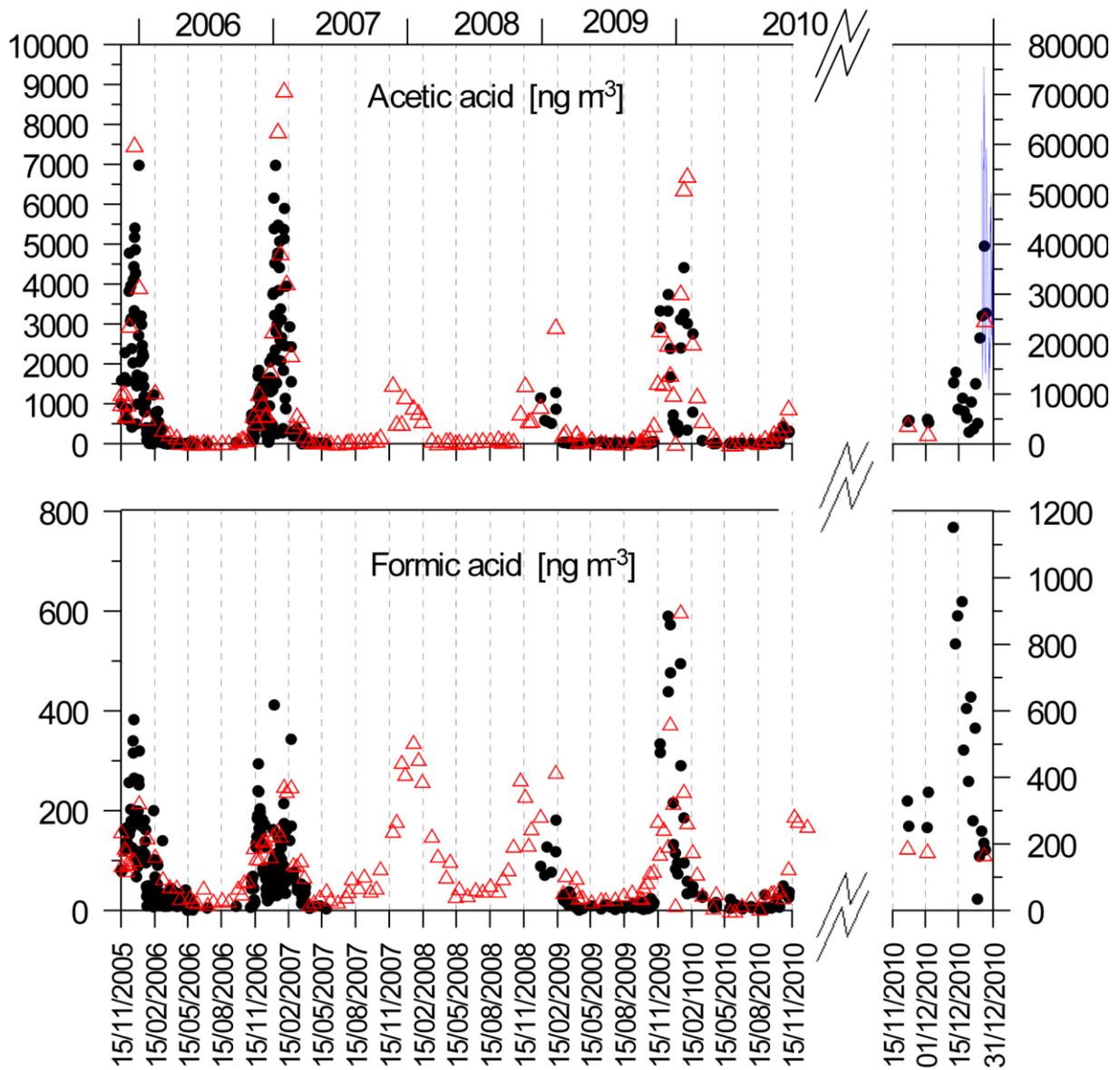


Figure 3.

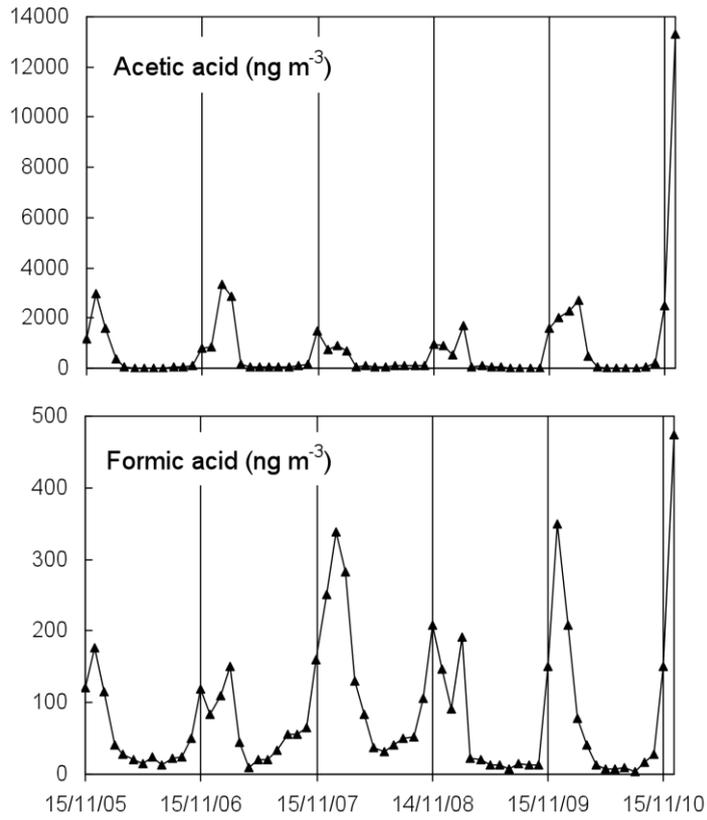


Figure 4.

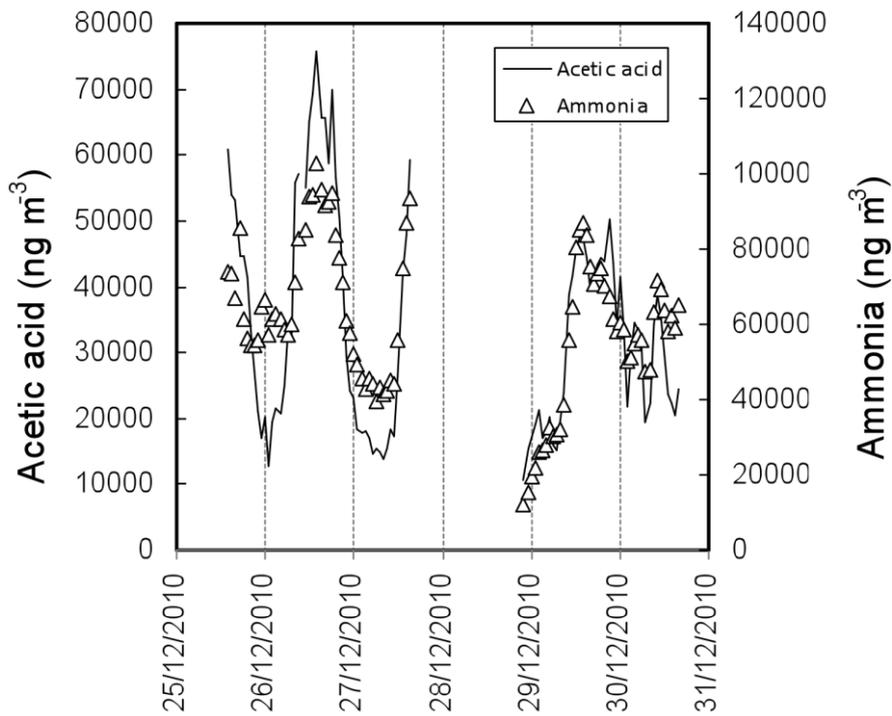


Figure 5.

A reassessment of the bilan of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the bilan of several oxygenated volatile organic compounds.

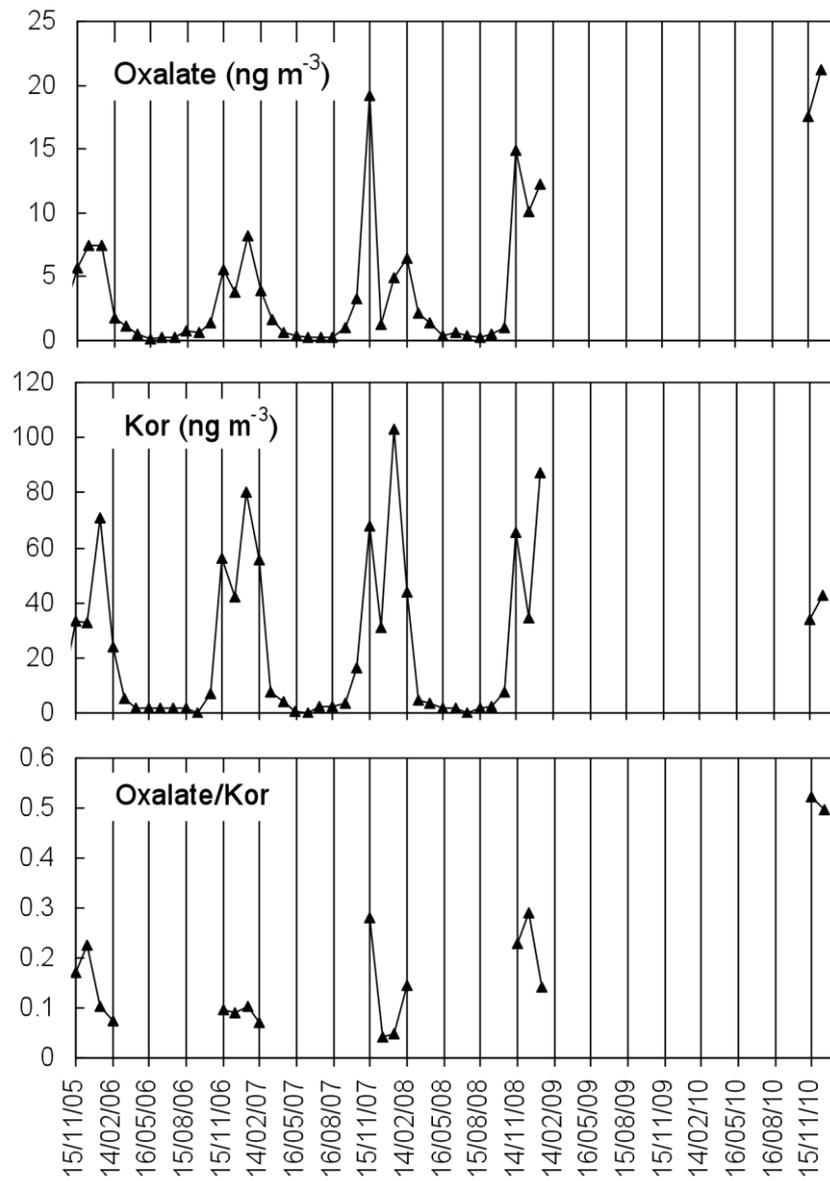


Figure 6.

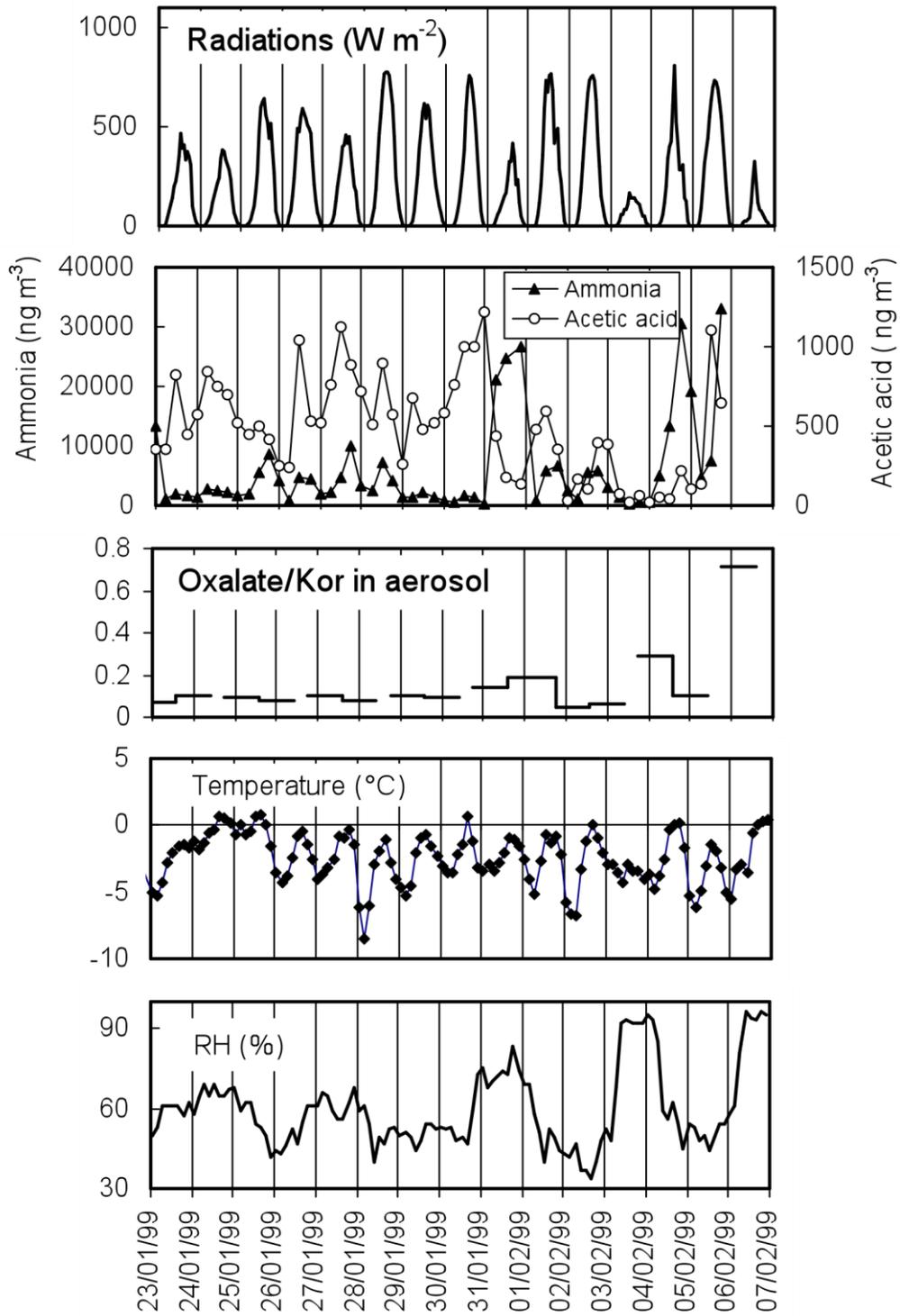


Figure 7.

A reassessment of the bilan of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the bilan of several oxygenated volatile organic compounds.

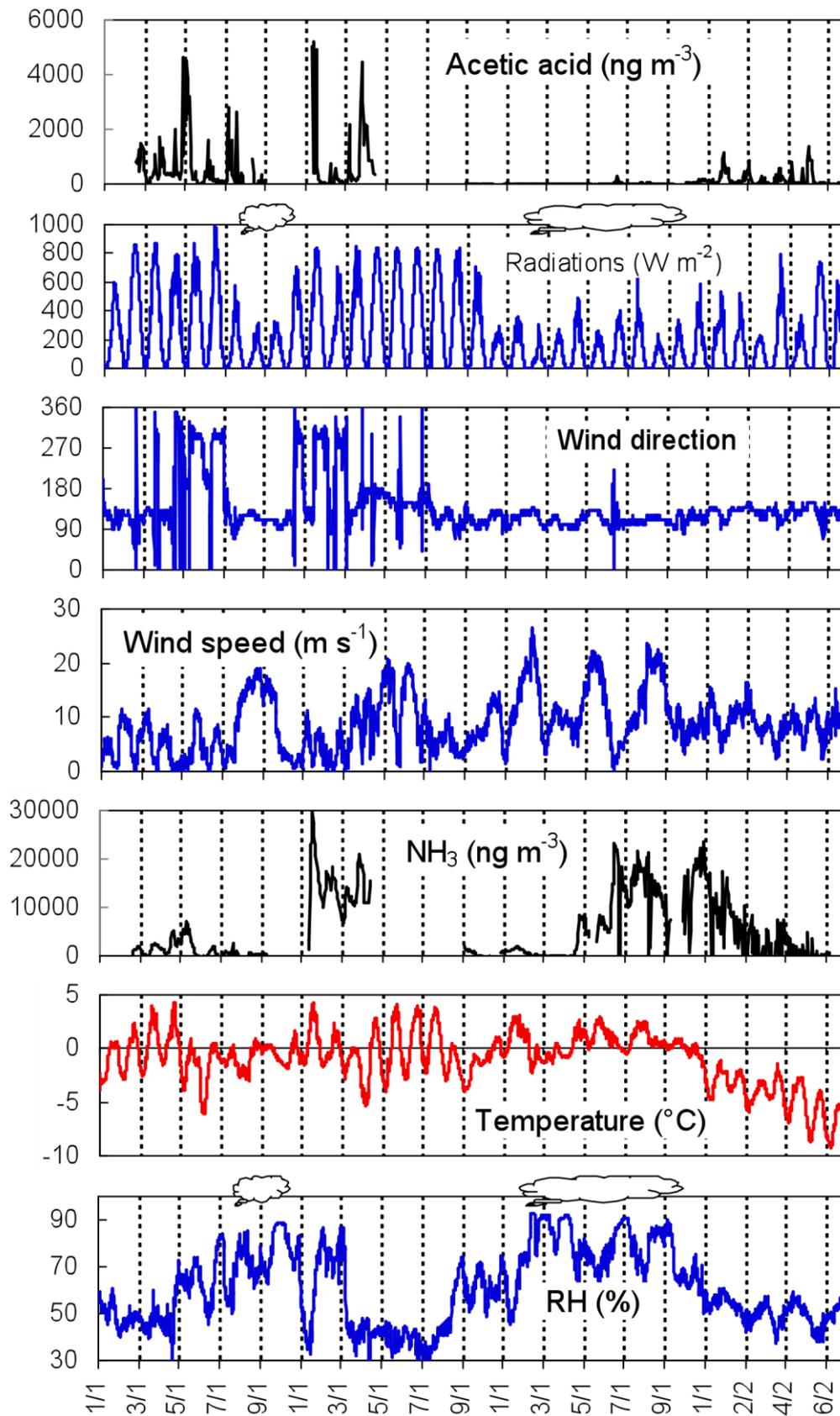


Figure 8.

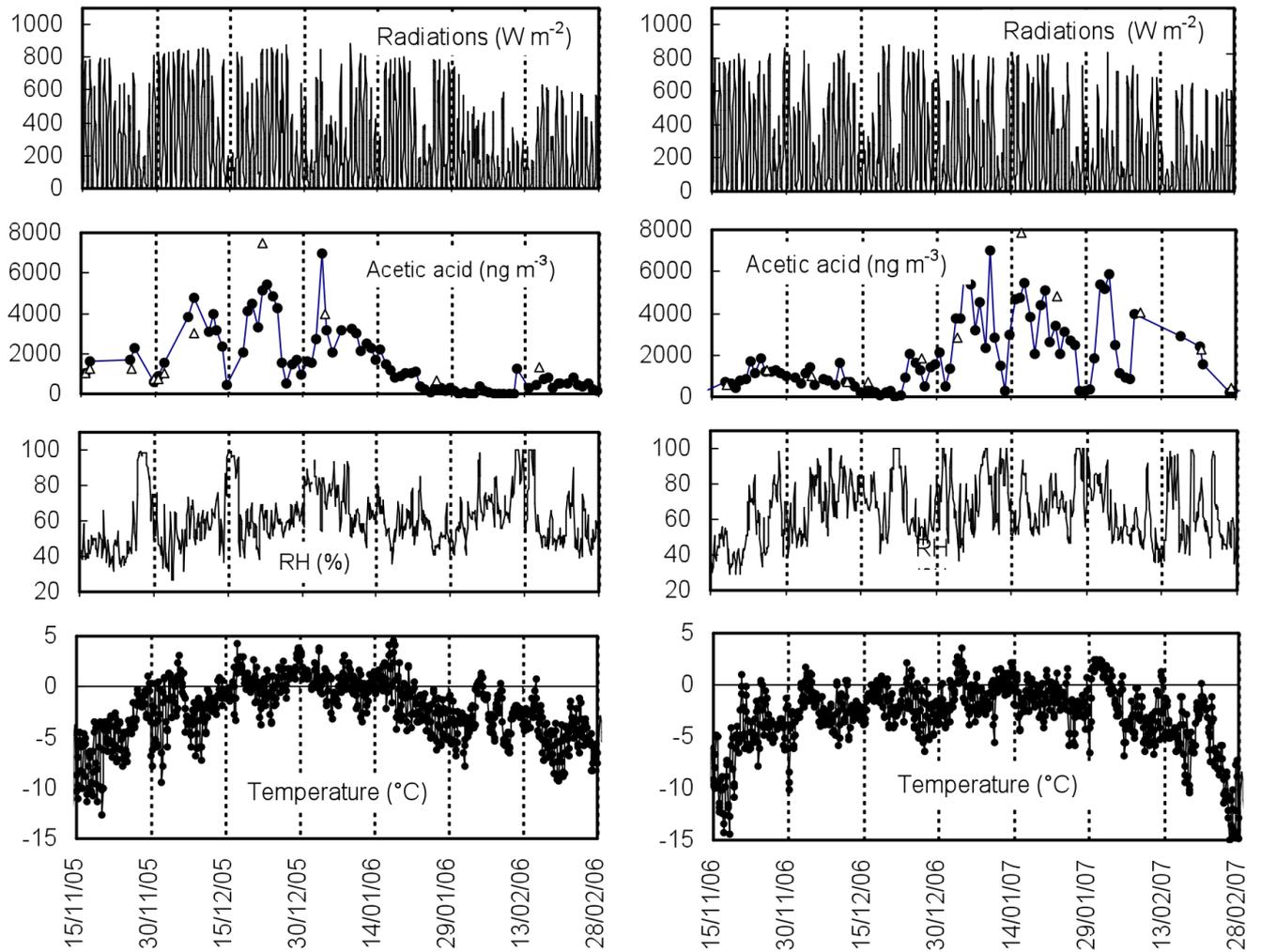


Figure 9.

A reassessment of the bilan of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the bilan of several oxygenated volatile organic compounds.

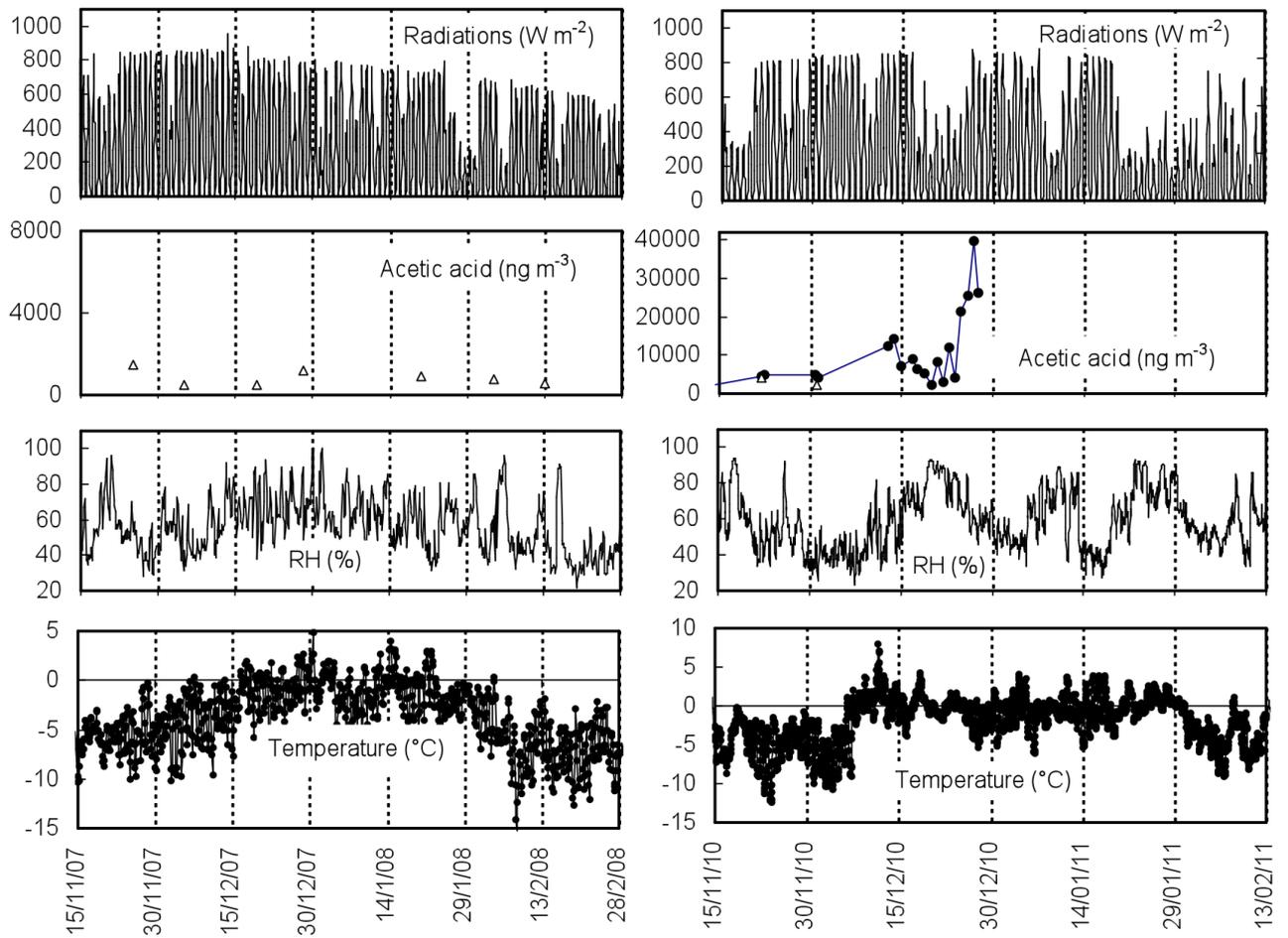


Figure 10.

References

- Arlander, D.W., D.R. Cronn, J.C. Farmer, F.A. Menzia, and H.H. Westberg (1990), Gaseous oxygenated hydrocarbons in the remote marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *95*, 16,391-16,403.
- Atkinson, R. (1997), Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, *26*, No.2.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Troe (1997), Evaluated kinetic, photochemical, and heterogeneous data for atmospheric chemistry, 5. IUPAC subcommittee on gas kinetic data and evaluation for atmospheric chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.*, *26*, 521-1011.
- Baboukas, E. D., M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos (2000), Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, *105*, 14,459-14,471.
- Becker, K.H., J. Kleffmann, R. Kurtenbach, and P. Wiesen (1996), Solubility of nitrous acid (HONO) in sulfuric acid solutions, *J. Phys. Chem.*, *100*, 14,984-14,990.
- Beyersdorf, A. J., D. R. Blake, A. Swanson, S. Meinardi, F. S. Rowland, and D. Davis (2010), Abundances and variability of tropospheric volatile organic compounds at the South Pole and other Antarctic locations, *Atm. Env.*, *44*(36), 4565-4574.
- Blake, R.S., P.S. Monks, and A.M. Ellis (2009), Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry, *Chem. Rev.*, *109*, 861-96.
- Bonsang, B. A. Al Aarbaoui, and J. Sciare (2008), Diurnal variation of non-methane hydrocarbons in the subantarctic atmosphere, *Environ. Chem.*, *5*, 16-23.
- Calvert, J. G., and W. R. Stockwell (1983), Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry, *Envir. Sci. Technol.*, *17*, 428-443.
- Carter, W.P.L. (1990), A detailed mechanism for the gas phase atmospheric reactions of organic compounds, *Atmos. Environ.*, *24*, 481-518.
- Chebbi, A., and P. Carlier (1996), Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review, *Atmos. Environ.*, *30*, 4233-4249.
- Chao, J., and B.J. Zwolinski (1978), Ideal gas thermodynamic properties of methanoic and ethanoic acids, *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.*, *7*, 363-377.
- Clarkson, T.S., R.J. Martin, and J. Rudolph (1997), Ethane and propane in the Southern marine troposphere, *Atmos. Environ.*, *31*(22), 3763-3771.
- Colomb, A., V. Gros, S. Alvain, R. Sarda-Esteve, B. Bonsang, C. Moulin, T. Klupfel, and J. Williams (2009), Variation of atmospheric volatile organic compounds over the Southern Indian Ocean (30-49 degrees S), *Environ. Chem.*, *6*(1), 70-82.
- Dean, J.A. (1992), *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, Inc.

A reassessment of the bilan of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the bilan of several oxygenated volatile organic compounds.

Galbally, I.E., S.J. Lawson, I.A. Weeks, S.T. Bentley, R.W. Gillett, M. Meyer, and A.H. Goldstein (2007), Volatile organic compounds in marine air at Cape Grim, Australia, *Environ. Chem.*, 4(3), 178-182.

Gros, V., D. Martin, N. Poisson, M. Kanakidou, B. Bonsang, F. Le Guern and E. Demont, (1998), Ozone and C2-C5 Hydrocarbon Observations in the Marine Boundary Layer between 45°S and 77°S, *Tellus*, 50B, 430-448.

Gros, V., C. Gaimoz, F. Herrmann, T. Custer, J. Williams, B. Bonsang, S. Sauvage, N. Locoge, O. d'Argouges, R. Sarda-Estève, and J. Sciare (2011), Volatile Organic Compounds Sources in Paris in spring 2007. Part I: qualitative analysis, *Environ. Chem.*, 8, 74-90.

Jacob, D. J. (1986), Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulphate, *J. Geophys. Res.*, 91, 9807-9826.

Jacob, D. J., and S. C. Wofsy (1988), Photochemistry of biogenic emission over the Amazon forest, *J. Geophys. Res.*, 93, 1477-1486.

Jourdain, B., and M. Legrand (2002), Year-round records of bulk and size-segregated aerosol composition and HCl and HNO₃ levels in the Dumont d'Urville (coastal Antarctica) atmosphere: Implications for sea-salt aerosol in the winter and summer, *J. Geophys. Res.*, 107, 10.1029/2002JD002471.

Kaiser, E., and G.J. Herndl (1997), Rapid recovery of marine bacterioplankton activity after inhibition by UV radiation in coastal waters, *Applied and environmental microbiology*, 63 (10), 4026-4031.

Kawamura, K., and I.R. Kaplan (1987), Motor exhaust emissions as primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 105-110.

Kerbrat, M., et al. this issue

Kesselmeier, J., and M. Staudt (1999), Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology, and ecology, *J. Atmos. Chem.*, 33, 23-88.

Khlystov, A., G.O. Wyers, and J. Slanina (1995), The steam-jet aerosol collector, *Atmos. Environ.*, 29, N°17, 2229-2234.

Khwaja, H.A. (1995), Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site, *Atmos. Environ.*, 29, 127-139.

Kieber, R. J., X. Zhou, and K. Mopper (1990), Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters: fate of riverine carbon in the sea, *Limnol. Oceanogr.*, 35, 1503-1515.

Kukui, A., et al., this issue

Lawrence, J.E., and P. Koutrakis (1994), Measurements of atmospheric formic and acetic acids: Methods and results from field studies, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 957-964.

Legrand, M., F. Ducroz, D. Wagenbach, R. Mulvaney, and J. Hall (1998), Ammonium in coastal Antarctic aerosol and snow: Role of polar ocean and penguin emissions, *J. Geophys. Res.*, *103*, 11,043-11,056.

Legrand, M., S. Preunkert, D. Wagenbach, H. Cachier, and H. Puxbaum (2003), A historical record of formate and acetate from a high-elevation Alpine glacier: Implications for their natural versus anthropogenic bilans at the European scale, *J. Geophys. Res.*, *108*(D24), 4788, doi:10.1029/2003JD003594.

Legrand, M., S. Preunkert, B. Jourdain, and B. Aumont (2004), Year-round records of gas and particulate formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville, coastal Antarctica, *J. Geophys. Res.*, *109*, D06313, doi:10.1029/2003JD003786.

Legrand M., S. Preunkert, B. Jourdain, H. Gallée, F. Goutail, R. Weller, and J. Savarino (2009), Year round record of surface ozone at coastal (Dumont d'Urville) and inland (Concordia) sites in East Antarctica, *J. Geophys. Res.*, *114*, D20306, doi:10.1029/2008JD011667, 2009.

Lelieveld, J. and P.J. Crutzen (1991), The role of clouds in tropospheric photochemistry, *J. Atmos. Chem.*, *12*, 229-267.

Lindinger, W., A. Hansel and, A. Jordan, (1998), On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS)-Medical applications, food control and environmental research, *International Journal of Mass Spectrometry*, *173*, 191-241.

Madronich, S., and J. G. Calvert (1990), Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, *95*, 5697-5715.

Micol, T., and P. Jouventin (2001), Long-term population trends in seven Antarctic seabirds at Pointe Géologie (Terre Adélie): Human impact compared with environmental change, *Polar Biology*, *24*, 175-185.

Millet, D.B., A. Guenther, D.A. Siegel, N.B. Nelson, H.B. Singh, J. A. de Gouw, C. Warneke, J. Williams, G. Eerdekens, V. Sinha, et al. (2010), Global atmospheric bilan of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations, *Atmos. Chem. and Phys.*, *10*(7), 3405-3425.

Mopper, K., X. Zhou, R.J. Kieber, D.J. Kieber, R.J. Sikorski, and R.D. Jones (1991), Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle, *Nature*, *353*, 60-62.

Muller, J., and G.P. Brasseur (1995), IMAGES: A three-dimensional chemical-transport model of the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, *100*, 16,455-16,490.

Orchard, V.A., and D.M. Corderoy (1983), Influence of environmental factors on the decomposition of penguin guano in Antarctica, *Polar Biology*, *1*, 4, 199-204.

Paulot, F., D. Wunch, J.D. Crouse, G.C. Toon, D.B. Millet, P.F. DeCarlo, C. Vigouroux, N.

A reassessment of the bilan of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the bilan of several oxygenated volatile organic compounds.

M. Deutscher, G. González Abad, J. Notholt, T. Warneke, J.W. Hannigan, C. Warneke, J.A. de Gouw, E.J. Dunlea, M. De Mazière, D.W.T. Griffith, P. Bernath, J.L. Jimenez, and P.O. Wennberg (2011), Importance of secondary sources in the atmospheric bilans of formic and acetic acids, *Atmos. Chem. Phys.*, *11*, doi:10.5194/acp-11-1989-2011.

Pépy, G., Etude du formaldéhyde en zone côtière Antarctique, thèse

Preunkert, S., M. Legrand, B. Jourdain, and I. Dombrowski-Etchevers, Acidic gases (HCOOH, CH₃COOH, HNO₃, HCl, and SO₂) and related aerosol species at a high mountain Alpine site (4360 m elevation) in Europe (2007), *J. Geophys. Res.*, *112*, D23S12, doi:10.1029/2006JD008225.

Preunkert, S., G. Ancellet, M. Legrand, A. Kukui, M. Kerbrat, V. Gros, and R. Sarda-Estève, Oxidant Production over Antarctic Land and its Export (OPALE) project: An overview of the 2010-2011 summer campaign, this issue.

Read, K. A., A. C. Lewis, R. A. Salmon, A. E. Jones, and S. Bauguitte (2007), OH and halogen atom influence on the variability of non-methane hydrocarbons in the Antarctic boundary layer, *Tellus B*, *59* (1), 22-38.

Roser, D.J., R.P. Seppelt, and O. Nordstrom (1994), Soluble carbohydrate and organic acid content of soils and associated microbiota from the Windmill Islands, Budd Coast, Antarctica, *Antarctic Science*, *6*(1), 53-59.

Rudolph, J., A. Khedim, and D. Wagenbach (1989), The seasonal variation of light nonmethane hydrocarbons in the Antarctic troposphere, *J. Geophys. Res.*, *94*, 13,039-13,404.

Schwartz, S.E. and W.H. White (1981), Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution, In J. R. Pfaflin and E. N. Ziegler, editors, *Advances in Environmental Science and Engineering*, volume 4, pages 1-5, Gordon and Breach Science Publishers, NY.

Smith, R.M., and A.E. Martell (1976), *Critical Stability Constants*, Vol. 4: Inorganic Complexes, Plenum Press, New York.

Speir, T.W., and J.C. Cowling (1984), Ornithogenic soils of the Cape Bird Adelie Penguin Rookeries, Antarctica, 1, Chemical properties, *Polar Biol.*, *2*, 199-205.

Speir, T.W., and R.J. Ross (1984), Ornithogenic soils of the Cape Bird adelie Penguin rookeries, Antarctica. 2. Ammonia evolution and enzyme activities, *Polar Biol.*, *2*, 207-212.

Staudinger, J., and P. V. Roberts (1996), A critical review of Henry's law constants for environmental applications, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, *26*, 205-297.

Takeuchi, M., J. Li, K.J. Morris, and P.K. Dasgupta (2004), Membrane-based parallel plate denuder for the collection and removal of soluble atmospheric gases, *Anal. Chem.*, *76*, 1204-1210.

Talbot, R. W., M. O. Andreae, H. Berresheim, D. J. Jacob, and K. M. Beecher (1990), Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over Central Amazonia: 2. Wet season, *J. Geophys. Res.*, *95*, 16,799-16,811.

Tatur, A., and A. Myrcha (1984), Ornithogenic soils on King George Island (maritime Antarctic zone), *Polish Polar Res.*, *5*, 31-60.

Thierry, A.M., S. Massemin-Challet, Y. Handrich, Y. Le Maho, and T. Raclot, Reproducing in an unpredictable environment: how does corticosterone affect incubation behaviour of Adélie penguins?, in preparation.

Touaty, M., and B. Bonsang (2000), Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area, *Atmos. Environ.*, *34*(6), 985-996.

Ugolini, F.C. (1972), Ornithogenic soils of Antarctica, in *Antarctic Terrestrial Biology*, *Antarct. Res. Ser.*, vol. 20, edited by G. A. Iano, pp.181-193, AGU, Washington, D.C.

Williams, J., T. Custer, H. Riede, R. Sander, P. Jockel, P. Hoor, A. Pozzer, S. Wong-Zehnpfennig, Z. H. Beygi, H. Fischer, et al. (2010), Assessing the effect of marine isoprene and ship emissions on ozone, using modelling and measurements from the South Atlantic Ocean, *Environmental Chemistry*, *7*(2), 171-182.

Zdanowski, M., M.J. Zmuda, and I. Zwolska (2005), Bacterial role in the decomposition of marine-derived material (penguin guano) in the terrestrial maritime Antarctic Soil, *Biology and Biochemistry*, *37*, 581-595.

Zhu, R., Y. Liu, E. Ma, J. Sun, H. Xu, and L. Sun (2009), Greenhouse gas emissions from penguin guanos and ornithogenic soils in coastal Antarctica: Effects of freezing-thawing cycles, *Atmos. Environ.*, *43*, 2336-2347.

Annexe 4. Réactions en phase gaz utilisées pour le modèle numérique

Réaction			k (cm ³ .molecules ⁻¹ .s ⁻¹)	Référence
<u>Photolyse</u>				
HCHO	→ H + HCO	R4-1		Réaction n°197
HCHO	→ H ₂ + CO	R4-2		Atkinson et al., 2006
CH ₃ OOH	→ CH ₃ O + OH	R4-32		Réaction n°209 Atkinson et al., 2006
HOCH ₂ CHO	→ CH ₂ OH + HCO			React n°202
	→ HCHO + HO ₂ + HCO	J _{HOCH₂CHO}		Atkinson et al., 2006
<u>Oxydation du méthane</u>				
CH ₄ + OH + O ₂	→ CH ₃ O ₂ + H ₂ O	R4-4	2.45 * 10@-12 * Exp(-1775/T)	Réaction n°8g Ervens et al., 2004
CH ₃ O ₂ + HO ₂	→ CH ₃ OOH + O ₂	R4-5	3.80 * 10@-13 * Exp(780/T)	Réaction n°53 Atkinson et al., 2006
CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂	→ CH ₃ OH + HCHO + O ₂	R4-6	(1.03 * 10@-13 * Exp(800/T)) *	Réaction n° 139
	→ 2CH ₃ O + O ₂	R4-7	0.65 (7.40 * 10@-13 * Exp(-520/T)) * 0.35	Atkinson et al., 2006
CH ₃ O ₂ + NO	→ CH ₃ O + NO ₂	R4-8	2.30 * 10@-12 * Exp(360/T)	Réaction n° 120 Atkinson et al., 2006
CH ₃ O + O ₂	→ HCHO + HO ₂	R4-9	7.20 * 10@-14 * Exp(-1080/T)	Réaction n° 100 Atkinson et al., 2006
HCHO + OH	→ H ₂ O + HCO	R4-3	5.40 * 10@-12 * Exp(135/T)	Réaction n° 13 Atkinson et al., 2006
<u>Oxydation du DMS</u>				
CH ₃ SCH ₃ + OH	→ CH ₃ SCH ₂ + H ₂ O	R4-10	(1.13 * 10@-11 * Exp(-253/T)) *	Réaction n° 94
			* 0.20	Atkinson et al., 2004
CH ₃ SCH ₂ + O ₂	→ CH ₃ SCH ₂ O ₂	R4-11	5.70 * 10@-12	Réaction n° 139 Atkinson et al., 2004
CH ₃ SCH ₂ O ₂ + NO	→ CH ₃ SCH ₂ O + NO ₂	R4-12	4.90 * 10@-12 * Exp(260/T)	Réaction n° 140 Atkinson et al., 2004
CH ₃ SCH ₂ O ₂ + NO ₂ + M	→ CH ₃ SCH ₂ O ₂ NO ₂ + M	R4-13	9.00 * 10@-12	Réaction n° 141 Atkinson et al., 2004
CH ₃ SCH ₂ O ₂ + HO ₂	→ CH ₃ SCH ₂ O ₂ OH + O ₂	R4-14	1.50 * 10@-12	Yin et al., 1990
CH ₃ SCH ₂ O ₂ + CH ₃ SCH ₂ O ₂	→ 2 CH ₃ S CH ₂ O + O ₂	R4-15	1.00 * 10@-11	Réaction n° 142 Atkinson et al., 2004
CH ₃ SCH ₂ O	→ CH ₃ S + HCHO	R4-16	rapide	Atkinson et al., 2004
<u>Oxydation de l'éthène</u>				
C ₂ H ₄ + OH	→ HOC ₂ H ₄ O ₂ + H ₂ O	R4-17	A = 1 . 10 ⁻²⁸ . (300/T) ^{8.8} . [M] B = A/8.8 . 10 ⁻¹²	Réaction n° 30g Ervens et al., 2004

				$C = 1/(1+(\log(B) \cdot \log(B)))$ $k = A/(1+B) \cdot 0.6^C$	
C2H4 + O3	→ products	R4-18	9.10 * 10@-15 * Exp(-2580/T)	Réaction n° 155 Atkinson et al., 2004	
HOC2H4O2 + NO	→ 0.2 HOCH2CHO + HO2 + NO2 + 1.6 HCHO	R4-19	9.00 * 10@-12	Réaction n° 33g Ervens et al., 2004	
HOCH2CHO + OH	→ 0.8 HOCH2C(O)O2 + 0.2 HOC2OH	R4-20	1.10 * 10@-11	Réaction n° 31g Ervens et al., 2004	
HOCH2C(O)O2 + NO	→ HCHO + H2O2 + CO2 + NO2	R4-21	2.00 * 10@-11	Réaction n° 32g Ervens et al., 2004	
<u>Réactions avec les</u>					
<u>halogènes</u>					
Br + HCHO	→ HBr + HCO	R4-22	2.7 ** 10@-12 * Exp(-580/T)	Atkinson 2007	
BrO + CH3O2	→ CH2O2 + HOBr	R4-23	5.70 * 10@-12	Atkinson et al., 2008	
	→ CH3OBr + O2	R4-24	0		
	→ CH3O + BrO2	R4-25	0		
IO + CH3O2	→ ??	R4-26	2.00 * 10@-12	Salmon et al., 2008	
BrO + HCHO	→ HOBr + HCO	R4-27	1.50 * 10@-14	Michalowski et al., 2000	
Cl + HCHO	→ HCl + HCO	R4-28	8.1 * 10@-11 * Exp(-34/T)	Atkinson et al., 2006	
Cl + CH3OOH	→ HCHO + HCl + OH	R4-29	5.7 * 10@-11	Wallington et Japar, 1990	

**Annexe 5. Résultats des mesures de MHP à Dumont d'Urville
(moyennes, médianes et écart-type mensuels)**

mois	MHP mesuré (pptv)		
	moyenne	médiane	écart-type
févr-09	109	107	29
mars-09	161	154	39
avr-09	56	63	67
mai-09	23	22	68
juin-09	59	55	42
juil-09	58	59	30
août-09	-5	-3	48
sept-09	67	83	65
oct-09	132	142	41
nov-09	100	117	104
déc-09	131	113	87
janv-10	188	204	162

Bibliographie

- Agosta, C., V. Favier, C. Genthon, H. Gallée, G. Krinner, J. T. M. Lenaerts, and M. R. van den Broeke (2011), A 40-year accumulation dataset for Adelie Land, Antarctica and its application for model validation, *Clim Dyn*, doi:10.1007/s00382-011-1103-4.
- Arthern, R. J., D. P. Winebrenner, and D. G. Vaughan (2006), Antarctic snow accumulation mapped using polarization of 4.3-cm wavelength microwave emission, *J. Geophys. Res.*, *111*, 10 PP., doi:200610.1029/2004JD005667.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe (2004), Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species, *Atmospheric Chemistry and Physics*.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, and IUPAC Subcommittee (2006), Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*(11), 3625-4055, doi:10.5194/acp-6-3625-2006.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, and T. J. Wallington (2008), Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume IV - gas phase reactions of organic halogen species, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, *7*(6), 16349–17067.
- Ayers, G. P., S. A. Penkett, R. W. Gillett, B. Bandy, I. E. Galbally, C. P. Meyer, C. M. Elsworth, S. T. Bentley, and B. W. Forgan (1996), The annual cycle of peroxides and ozone in marine air at Cape Grim, Tasmania, *J Atmos Chem*, *23*(3), 221-252, doi:10.1007/BF00055155.
- Ayers, G. P., R. W. Gillett, H. Granek, C. de Serves, and R. A. Cox (1997), Formaldehyde production in clean marine air, *Geophys. Res. Lett.*, *24*(4), PP. 401-404, doi:199710.1029/97GL00123.
- Bales, R. C., M. P. Valdez, and G. A. Dawson (1987), Gaseous deposition to snow 2. Physical-chemical model for SO₂ deposition., *J. Geophys. Res.*, *92*(D8), PP. 9789-9799, doi:198710.1029/JD092iD08p09789.
- Barret, M. (2011), Echanges Air-Neige d'aldéhydes en Arctique, Thèse de l'Université de Grenoble, Université de Grenoble, 21 June. [online] Available from: http://tel.archives-ouvertes.fr/index.php?halsid=t4oa3s6v63ahc276nmv8pqr2&view_this_doc=tel-00609978&version=1 (Accessed 21 July 2011)
- Barret, M., S. Houdier, and F. Domine (2011), Thermodynamics of the Formaldehyde–Water and Formaldehyde–Ice Systems for Atmospheric Applications, *J. Phys. Chem. A*, *115*(3), 307-317, doi:10.1021/jp108907u.

- Beyersdorf, A. J., D. R. Blake, A. Swanson, S. Meinardi, F. S. Rowland, and D. Davis (2010), Abundances and variability of tropospheric volatile organic compounds at the South Pole and other Antarctic locations, *Atmospheric Environment*, 44, 4565-4574.
- Bloomfield, and Steiger (1983), *Least absolute deviations: Theory, applications, and algorithms*, Mass., Birkhauser, Boston.
- Bloss, W. J., J. D. Lee, D. E. Heard, R. A. Salmon, S. J.-B. Bauguitte, H. K. Roscoe, and A. E. Jones (2007), Observations of OH and HO₂ radicals in coastal Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(16), 4171-4185, doi:10.5194/acp-7-4171-2007.
- Boucher, O., P. Friedlingstein, B. Collins, and K. P. Shine (2009), The indirect global warming potential and global temperature change potential due to methane oxidation, *Environmental Research Letters*, 4(4), 044007, doi:10.1088/1748-9326/4/4/044007.
- Burkhart, J. F., M. A. Hutterli, and R. C. Bales (2002), Partitioning of formaldehyde between air and ice at -35°C to -5°C, *Atmos. Environ.*, 36(13), 2157-2163, doi:10.1016/S1352-2310(02)00221-2.
- Cardenas, L. M., D. J. Brassington, B. J. Allan, H. Coe, B. Alicke, U. Platt, K. M. Wilson, J. M. C. Plane, and S. A. Penkett (2000), Intercomparison of formaldehyde measurements in clean and polluted atmospheres, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 37(1), 53-80.
- Chameides, W. L. (1984), The Photochemistry of a Remote Marine Stratiform Cloud, *J. Geophys. Res.*, 89(D3), PP. 4739-4755, doi:198410.1029/JD089iD03p04739.
- Chen, G. et al. (2001), An investigation of South Pole HO_x chemistry: Comparison of model results with ISCAT observations, *Geophys. Res. Lett.*, 28(19), PP. 3633-3636, doi:200110.1029/2001GL013158.
- Chen, G. et al. (2004), A reassessment of HO_x South Pole chemistry based on observations recorded during ISCAT 2000, *Atmospheric Environment*, 38(32), 5451-5461, doi:16/j.atmosenv.2003.07.018.
- Claiborn, C. S., and V. P. Aneja (1991), Measurements of Atmospheric Hydrogen Peroxide in the Gas Phase and in Cloud Water at Mt. Mitchell, North Carolina, *J. Geophys. Res.*, 96(D10), 787.
- Clarisse, B., A. M. Laurent, N. Seta, Y. Le Moullec, A. El Hasnaoui, and I. Momas (2003), Indoor aldehydes: measurement of contamination levels and identification of their determinants in Paris dwellings, *Environmental research*, 92(3), 245-253.
- Creasey, D. J., G. E. Evans, D. E. Heard, and J. D. Lee (2003), Measurements of OH and HO₂ concentrations in the Southern Ocean marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 108, 12 PP., doi:200310.1029/2002JD003206.
- Dasgupta, P. K., S. Dong, H. Hwang, H.-C. Yang, and Z. Genfa (1988), Continuous liquid-phase fluorometry coupled to a diffusion scrubber for the real-time determination of atmospheric formaldehyde, hydrogen peroxide and sulfur dioxide, *Atmospheric Environment (1967)*, 22(5), 949-963, doi:10.1016/0004-6981(88)90273-9.

- Dassau, T. M. et al. (2002), Investigation of the role of the snowpack on atmospheric formaldehyde chemistry at Summit, Greenland, *J. Geophys. Res.*, 107(4394), 10–1029.
- Davis, D. et al. (2001), Unexpected high levels of NO observed at South Pole, *Geophys. Res. Lett.*, 28(19), PP. 3625-3628, doi:200110.1029/2000GL012584.
- Davis, D. D. et al. (2008), A reassessment of Antarctic plateau reactive nitrogen based on ANTCI 2003 airborne and ground based measurements, *Atmospheric Environment*, 42(12), 2831–2848.
- Delille, D. (1987), Spatial distribution of coastal Antarctic seawater bacteria: relationship with avifauna, *Polar Biology*, 8(1), 55–60.
- Dixon, D. A. (2008), [online] Available from:
http://nsidc.org/data/thermap/antarctic_10m_temps/dixon_map.html
- Domine, F., M. Albert, T. Huthwelker, H. W. Jacobi, A. A. Kokhanovsky, M. Lehning, G. Picard, and W. R. Simpson (2008), Snow physics as relevant to snow photochemistry, *Atmospheric chemistry and physics*, 8(2), 208.
- Dominé, F., and P. B. Shepson (2002), Air-Snow Interactions and Atmospheric Chemistry, *Science*, 297(5586), 1506 -1510, doi:10.1126/science.1074610.
- Dong, S., and P. K. Dasgupta (1987), Fast fluorometric flow injection analysis of formaldehyde in atmospheric water, *Environmental science & technology*, 21(6), 581–588.
- Ducroz, F. (1996), Etude de la composition chimique de la basse atmosphère des régions côtières Antarctique (station française Dumont d'Urville). Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble.
- EPICA community members (2004), Eight glacial cycles from an Antarctic ice core, *Nature*, 429(6992), 623-628, doi:10.1038/nature02599.
- Ervens, B., G. Feingold, G. J. Frost, and S. M. Kreidenweis (2004), A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1. Chemical pathways and speciated organic mass production, *J. Geophys. Res.*, 109, D15205, doi:10.1029/2003JD004387.
- Finlayson-Pitts, B. J., and J. N. Pitts (1999), *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press., Elsevier, San Diego.
- François, S., I. Sowka, A. Monod, B. Temime-Roussel, J. M. Laugier, and H. Wortham (2005), Development of an online analyzer of atmospheric H₂O₂ and several organic hydroperoxides for field campaigns, *Atmospheric Research*, 74(1-4), 525-545, doi:10.1016/j.atmosres.2004.04.002.
- Frey, M. M., R. W. Stewart, J. R. McConnell, and R. C. Bales (2005), Atmospheric hydroperoxides in West Antarctica: Links to stratospheric ozone and atmospheric oxidation capacity, *J. Geophys. Res.*, 110, D23301.
- Frey, M. M., M. A. Hutterli, G. Chen, S. J. Sjostedt, J. F. Burkhart, D. K. Friel, and R. C. Bales (2009), Contrasting atmospheric boundary layer chemistry of

- methylhydroperoxide (CH₃OOH) and hydrogen peroxide (H₂O₂) above polar snow, *Atmos. Chem. Phys.*, *9*, 3261–3276.
- Fuhrer, K., M. Hutterli, and J. McConnell (1996), Overview of recent field experiments for the study of the air-snow transfer of H₂O₂ and HCHO., *In Chemical Exchange Between the Atmosphere and Polar Snow, NATO ASI*, 307-318.
- Gallée, H., and P. Pettré (1998), Dynamical Constraints on Katabatic Wind Cessation in Adélie Land, Antarctica, *J. Atmos. Sci.*, *55*(10), 1755-1770.
- Gallée, H., and G. Schayes (1994), Development of a Three-Dimensional Meso- γ Primitive Equation Model: Katabatic Winds Simulation in the Area of Terra Nova Bay, Antarctica, *Mon. Wea. Rev.*, *122*(4), 671-685.
- Gallée, H., P. Pettré, and G. Schayes (1996), Sudden Cessation of Katabatic Winds in Adélie Land, Antarctica, *J. Appl. Meteor.*, *35*(7), 1142-1152.
- Grannas, A. M. et al. (2002), A study of photochemical and physical processes affecting carbonyl compounds in the Arctic atmospheric boundary layer, *Atmospheric environment*, *36*(15-16), 2733–2742.
- Grannas, A. M. et al. (2007), An overview of snow photochemistry: evidence, mechanisms and impacts, *Atmospheric chemistry and physics*, *7*(16), 4329–4373.
- Gros, V., D. Martin, N. Poisson, M. Kanakidou, B. Bonsang, F. Le Guern, and E. Demont (1998), Ozone and C₂–C₅ hydrocarbon observations in the marine boundary layer between 45°S and 77°S, *Tellus B*, *50*(5), 430-448, doi:10.1034/j.1600-0889.1998.t01-4-00003.x.
- Gunz, D. W., and M. R. Hoffmann (1990), Atmospheric chemistry of peroxides: a review, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, *24*(7), 1601-1633, doi:10.1016/0960-1686(90)90496-A.
- Hauglustaine, D. A., C. Granier, G. P. Brasseur, and G. Mégie (1994), The importance of atmospheric chemistry in the calculation of radiative forcing on the climate system, *J. Geophys. Res.*, *99*(D1), PP. 1173-1186, doi:199410.1029/93JD02987.
- Heikes, B. et al. (1996), Formaldehyde methods comparison in the remote lower troposphere during the Mauna Loa Photochemistry Experiment 2, *J. Geophys. Res.*, *101*(D9), PP. 14,741-14,755, doi:199610.1029/96JD00550.
- Heikes, B. G., A. L. Lazrus, G. L. Kok, S. M. Kunen, B. W. Gandrud, S. N. Gitlin, and P. D. Sperry (1982), Evidence for Aqueous Phase Hydrogen Peroxide Synthesis in the Troposphere, *J. Geophys. Res.*, *87*(C4), PP. 3045-3051, doi:198210.1029/JC087iC04p03045.
- Hellpointner, E., and S. Gab (1989), Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation, *Nature*, *337*(6208), 631-634, doi:10.1038/337631a0.

- Hewitt, C. N., and G. L. Kok (1991), Formation and occurrence of organic hydroperoxides in the troposphere: Laboratory and field observations, *J Atmos Chem*, 12(2), 181-194, doi:10.1007/BF00115779.
- Holland, F., A. Hofzumahaus, J. Schäfer, A. Kraus, and H.-W. Pätz (2003), Measurements of OH and HO₂ radical concentrations and photolysis frequencies during BERLIOZ, *J. Geophys. Res.*, 108, 23 PP., doi:200310.1029/2001JD001393.
- Hollwedel, J., M. Wenig, S. Beirle, S. Kraus, S. Köhl, W. Wilms-Grabe, U. Platt, and T. Wagner (2004), Year-to-year variations of spring time polar tropospheric BrO as seen by GOME, *Advances in Space Research*, 34(4), 804-808, doi:16/j.asr.2003.08.060.
- Houdier, S., S. Perrier, E. Defrancq, and M. Legrand (2000), A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds: sensitivity improvement and application to environmental water samples, *Analytica Chimica Acta*, 412(1-2), 221-233, doi:10.1016/S0003-2670(99)00875-2.
- Hough, A. M. (1991), Development of a Two-Dimensional Global Tropospheric Model: Model Chemistry, *J. Geophys. Res.*, 96(D4), PP. 7325-7362, doi:199110.1029/90JD01327.
- Hough, A. M., and C. E. Johnson (1991), Modelling the role of nitrogen oxides, hydrocarbons and carbon monoxide in the global formation of tropospheric oxidants, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25(9), 1819-1835, doi:16/0960-1686(91)90266-A.
- Hutterli, M. A., R. Rothlisberger, and R. C. Bales (1999), Atmosphere-to-snow-to-firn transfer studies of HCHO at Summit, Greenland, *Geophysical Research Letters*, 26(12), 1691-1694.
- Hutterli, M. A., J. R. McConnell, R. W. Stewart, H. W. Jacobi, and R. C. Bales (2001), Impact of temperature-driven cycling of hydrogen peroxide (H₂O₂) between air and snow on the planetary boundary layer, *Journal of Geophysical Research*, 106(D14), 15395.
- Hutterli, M. A., R. C. Bales, J. R. McConnell, and R. W. Stewart (2002), HCHO in Antarctic snow: Preservation in ice cores and air-snow exchange, *Geophysical Research Letters*, 29(8), 1235.
- Hutterli, M. A., J. R. McConnell, R. C. Bales, and R. W. Stewart (2003), 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), 10-1029.
- Hutterli, M. A., J. R. McConnell, G. Chen, R. C. Bales, D. D. Davis, and D. H. Lenschow (2004), Formaldehyde and hydrogen peroxide in air, snow and interstitial air at South Pole, *Atmospheric Environment*, 38(32), 5439-5450.
- Hwang, H., and P. K. Dasgupta (1986), Fluorometric flow injection determination of aqueous peroxides at nanomolar level using membrane reactors, *Analytical Chemistry*, 58(7), 1521-1524, doi:10.1021/ac00298a055.

- Hynes, A. J., P. H. Wine, and D. H. Semmes (1986), Kinetics and mechanism of hydroxyl reactions with organic sulfides, *The Journal of Physical Chemistry*, 90(17), 4148–4156.
- Jackson, A. V., and C. N. Hewitt (1999), Atmosphere Hydrogen Peroxide and Organic Hydroperoxides: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(2), 175-228, doi:10.1080/10643389991259209.
- Jacobi, H. W., M. M. Frey, M. A. Hutterli, R. C. Bales, O. Schrems, N. J. Cullen, K. Steffen, and C. Koehler (2002), Measurements of hydrogen peroxide and formaldehyde exchange between the atmosphere and surface snow at Summit, Greenland, *Atmospheric environment*, 36(15-16), 2619–2628.
- Jefferson, A., D. J. Tanner, F. L. Eisele, D. D. Davis, G. Chen, J. Crawford, J. W. Huey, A. L. Torres, and H. Berresheim (1998), OH photochemistry and methane sulfonic acid formation in the coastal Antarctic boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 103(D1), PP. 1647-1656, doi:199810.1029/97JD02376.
- Jobson, B. T., H. Niki, Y. Yokouchi, J. Bottenheim, F. Hopper, and R. Leitch (1994), Measurements of C2-C6 hydrocarbons during the Polar Sunrise 1992 Experiment: Evidence for Cl atom and Br atom chemistry, *J. Geophys. Res.*, 99(D12), 368.
- Jones, A. E. et al. (2008), Chemistry of the Antarctic Boundary Layer and the Interface with Snow: an overview of the CHABLIS campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 8(14), 3789–3803.
- Jones, A. E. et al. (2011), The multi-seasonal NO_y budget in coastal Antarctica and its link with surface snow and ice core nitrate: results from the CHABLIS campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(17), 9271-9285, doi:10.5194/acp-11-9271-2011.
- Jourdain, B. (2001), Etude du maillon atmosphérique du cycle biogéochimique du Soufre aux hautes Latitudes Sud (station Dumont d'Urville). Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 1., Université Joseph Fourier, Grenoble 1.
- Jourdain, B., and M. Legrand (2001), Seasonal variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, sulfur dioxide, methanesulfonate, and non-sea-salt sulfate aerosols at Dumont d'Urville (coastal Antarctica) (December 1998 to July 1999), *J. Geophys. Res.*, 106(D13), PP. 14,391-14,408, doi:200110.1029/2000JD900841.
- Jouzel, J. et al. (2007), Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years, *Science*, 317(5839), 793 -796, doi:10.1126/science.1141038.
- Kaleschke, L. et al. (2004), Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, 31, 4 PP., doi:200410.1029/2004GL020655.
- Kanakidou, M., H. B. Singh, K. M. Valentin, and P. J. Crutzen (1991), A two-dimensional study of ethane and propane oxidation in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 96(D8), PP. 15,395-15,413, doi:199110.1029/91JD01345.

- Khalil, M. A. K., and R. A. Rasmussen (1986), Temporal variability of C2-hydrocarbons at the South Pole: Seasonal cycles and the possible effects of El-Nino., *Antarctic Journal of the United States*, 244-245.
- Kok, G. L., K. R. Darnall, A. M. Winer, J. N. Pitts, and B. W. Gay (1978), Ambient air measurements of hydrogen peroxide in the California South Coast Air Basin, *Environmental Science & Technology*, 12(9), 1077-1080, doi:10.1021/es60145a011.
- Kok, G. L., S. E. McLaren, and T. A. Staffelbach (1995), HPLC Determination of Atmospheric Organic Hydroperoxides, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 12(2), 282-289, doi:10.1175/1520-0426(1995)012<0282:HDOAOH>2.0.CO;2.
- König-Langlo, G., J. C. King, and P. Pettré (1998), Climatology of the three coastal Antarctic stations Dumont d'Urville, Neumayer, and Halley, *J. Geophys. Res.*, 103(D9), PP. 10,935-10,946, doi:199810.1029/97JD00527.
- Kukui, A., Legrand, M., Gros, V., Ancellet, G., Bekki, S., Sarda-Estève, R. Loisil, R., and S. Preunkert, Measurements of OH and RO2 radicals at the coastal Antarctic site of Dumont d'Urville (East Antarctica) in summer 2010-2011, *soumis au Journal of Geophysical Research*.
- Kuntz, R., W. Lonneman, G. Namie, and L. A. Hull (1980), Rapid Determination of Aldehydes in Air Analyses, *Analytical Letters*, 13(16), 1409.
- Lazrus, A. L., G. L. Kok, S. N. Gitlin, J. A. Lind, and S. E. McLaren (1985), Automated fluorimetric method for hydrogen peroxide in atmospheric precipitation, *Analytical chemistry*, 57(4), 917-922.
- Lazrus, A. L., G. L. Kok, J. A. Lind, S. N. Gitlin, B. G. Heikes, and R. E. Shetter (1986), Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air, *Analytical chemistry*, 58(3), 594-597.
- Lazrus, A. L., K. L. Fong, and J. A. Lind (1988), Automated fluorometric determination of formaldehyde in air, *Analytical chemistry*, 60(10), 1074-1078.
- Lee, J. H., I. N. Tang, and J. B. Weinstein-Lloyd (1990), A non-enzymatic method for the determination of hydrogen peroxide in atmospheric samples, *Analytical Chemistry*, 62(21), 2381-2384, doi:10.1021/ac00220a022.
- Lee, J. H., I. N. Tang, J. B. Weinstein-Lloyd, and E. B. Halper (1994), An Improved Nonenzymic Method for the Determination of Gas-phase Peroxides, *Environmental Science & Technology*, 28(6), 1180-1185, doi:10.1021/es00055a032.
- Lee, M., B. G. Heikes, and D. W. O'Sullivan (2000), Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: a review, *Atmospheric Environment*, 34(21), 3475-3494, doi:10.1016/S1352-2310(99)00432-X.
- Lee, Y. N., and X. Zhou (1993), Method for the determination of some soluble atmospheric carbonyl compounds, *Environmental Science & Technology*, 27(4), 749-756, doi:10.1021/es00041a020.

- Legrand, M., F. Ducroz, D. Wagenbach, R. Mulvaney, and J. Hall (1998), Ammonium in coastal Antarctic aerosol and snow: Role of polar ocean and penguin emissions, *J. Geophys. Res.*, *103*(D9), PP. 11,043-11,056, doi:199810.1029/97JD01976.
- Legrand, M., J. Sciare, B. Jourdain, and C. Genthon (2001), Subdaily variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, methanesulfonate, and non-sea-salt sulfate aerosols in the atmospheric boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica) during summer, *J. Geophys. Res.*, *106*(D13), PP. 14,409-14,422, doi:200110.1029/2000JD900840.
- Legrand, M., S. Preunkert, B. Jourdain, and B. Aumont (2004), Year-round records of gas and particulate formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville, coastal Antarctica, *J. Geophys. Res.*, *109*, 11 PP., doi:200410.1029/2003JD003786.
- Legrand, M., S. Preunkert, B. Jourdain, H. Gallée, F. Goutail, R. Weller, and J. Savarino (2009), Year-round record of surface ozone at coastal (Dumont d'Urville) and inland (Concordia) sites in East Antarctica, *Journal of Geophysical Research*, *114*(D20), D20306.
- Legrand, M., V. Gros, S. Preunkert, R. Sarda-Estève, A.-M. Thierry, G. Pépy, and B. Jourdain, A reassessment of the budget of formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica): The role of penguin emissions on the budget of several oxygenated volatile organic compounds., soumis au *Journal of Geophysical Research*.
- Levert, A., and M. Veber (2001), Determination of aldehydes and ketones in air samples using cryotrapping sampling, *Chemosphere*, *44*(4), 701-708, doi:10.1016/S0045-6535(00)00369-6.
- Lewis, A. C., L. J. Carpenter, and M. J. Pilling (2001), Nonmethane hydrocarbons in Southern Ocean boundary layer air, *J. Geophys. Res.*, *106*(D5), PP. 4987-4994, doi:200110.1029/2000JD900634.
- Lowe, D. C., and U. Schmidt (1983), Formaldehyde (HCHO) Measurements in the Nonurban Atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *88*(C15), PP. 10,844-10,858, doi:198310.1029/JC088iC15p10844.
- Mackay, G. I., D. R. Karecki, and H. I. Schiff (1996), Tunable diode laser absorption measurements of H₂O₂ and HCHO during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment, *J. Geophys. Res.*, *101*(D9), PP. 14,721-14,728, doi:199610.1029/95JD03655.
- Madronich, S., and S. Flocke (1998), *The role of solar radiation in atmospheric chemistry*, p. 1-26, Handbook of Environmental Chemistry., P. Boule, Springer, New York.
- Mauldin, I. R. L. et al. (2001), Measurements of OH, H₂SO₄, and MSA at the South Pole during ISCAT, *Geophys. Res. Lett.*, *28*(19), PP. 3629-3632, doi:200110.1029/2000GL012711.
- Mauldin, I. R. L., E. Kosciuch, B. Henry, F. L. Eisele, R. Shetter, B. Lefer, G. Chen, D. Davis, G. Huey, and D. Tanner (2004), Measurements of OH, HO₂, RO₂, H₂SO₄,

- and MSA at the South Pole during ISCAT 2000, *Atmospheric Environment*, 38(32), 5423–5437.
- McArdle, J. V., and M. R. Hoffmann (1983), Kinetics and mechanism of the oxidation of aquated sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH, *The Journal of Physical Chemistry*, 87(26), 5425-5429, doi:10.1021/j150644a024.
- McConnell, J. R., R. C. Bales, R. W. Stewart, A. M. Thompson, M. R. Albert, and R. Ramos (1998), Physically based modeling of atmosphere-to-snow-to-firn transfer of H₂O₂ at South Pole, *J. Geophys. Res.*, 103(D9), PP. 10,561-10,570, doi:199810.1029/98JD00460.
- Michalowski, B. A., J. S. Francisco, S.-M. Li, L. A. Barrie, J. W. Bottenheim, and P. B. Shepson (2000), A computer model study of multiphase chemistry in the Arctic boundary layer during polar sunrise, *J. Geophys. Res.*, 105(D12), 145.
- Minikin, A., M. Legrand, J. Hall, D. Wagenbach, C. Kleefeld, E. Wolff, E. C. Pasteur, and F. Ducroz (1998), Sulfur-containing species (sulfate and methanesulfonate) in coastal Antarctic aerosol and precipitation, *J. Geophys. Res.*, 103(D9), PP. 10,975-10,990, doi:199810.1029/98JD00249.
- Müller, J.-F., and G. Brasseur (1995), IMAGES: A three-dimensional chemical transport model of the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, 100(D8), PP. 16,445-16,490, doi:199510.1029/94JD03254.
- Nash, T. (1953), The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction, *Biochem J*, 55(3), 416-421.
- Neftel, A., R. C. Bales, and D. J. Jacob (1995), H₂O₂ and HCHO in Polar Snow and Their Relation to Atmospheric Chemistry, *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles, NATO ASI Series I, Vol 130*, 249-264.
- Nichol, S. E., G. Pfister, G. E. Bodeker, R. L. McKenzie, S. W. Wood, and G. Bernhard (2003), Moderation of cloud reduction of UV in the Antarctic due to high surface albedo, *Journal of Applied Meteorology*, 42(8), 1174–1183.
- O’Sullivan, D. W., M. Lee, B. C. Noone, and B. G. Heikes (1996), Henry’s Law Constant Determinations for Hydrogen Peroxide, Methyl Hydroperoxide, Hydroxymethyl Hydroperoxide, Ethyl Hydroperoxide, and Peroxyacetic Acid, *The Journal of Physical Chemistry*, 100(8), 3241-3247, doi:10.1021/jp951168n.
- Pagano, L. E. (2010), A Comparative Study Between FLEXPART-WRF and HYSPLIT in an Operational Setting: Analysis of Fire Emissions Across Complex Geography Using WRF, Master of Science Thesis, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina.
- Parish, T. R., P. Pettré, and G. Wendler (1993), A Numerical Study of the Diurnal Variation of the Adelie Land Katabatic Wind Regime, *J. Geophys. Res.*, 98(D7), 947.
- Périard, C., and P. Pettré (1993), Some aspects of the climatology of Dumont D’Urville, Adélie land, Antarctica, *Int. J. Climatol.*, 13(3), 313-328, doi:10.1002/joc.3370130307.

- Pettré, P., C. Payan, and T. R. Parish (1993), Interaction of Katabatic Flow With Local Thermal Effects in a Coastal Region of Adelie Land, East Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 98(D6), 440.
- Pinzer, B. R., M. Kerbrat, T. Huthwelker, H. W. Gäggeler, M. Schneebeli, and M. Ammann (2010), Diffusion of NO_x and HONO in snow: A laboratory study, *J. Geophys. Res.*, 115, 12 PP., doi:201010.1029/2009JD012459.
- Preunkert, S., M. Legrand, B. Jourdain, C. Moulin, S. Belviso, N. Kasamatsu, M. Fukuchi, and T. Hirawake (2007), Interannual variability of dimethylsulfide in air and seawater and its atmospheric oxidation by-products (methanesulfonate and sulfate) at Dumont d'Urville, coastal Antarctica (1999–2003), *J. Geophys. Res.*, 112, 13 PP., doi:200710.1029/2006JD007585.
- Preunkert, S., B. Jourdain, M. Legrand, R. Udisti, S. Becagli, and O. Cerri (2008), Seasonality of sulfur species (dimethyl sulfide, sulfate, and methanesulfonate) in Antarctica: Inland versus coastal regions, *J. Geophys. Res.*, 113, 10 PP., doi:200810.1029/2008JD009937.
- Preunkert, S., M. Legrand, P. Stricker, S. Bulat, I. Alekhina, J. R. Petit, H. Hoffmann, B. May, and B. Jourdain (2010), Quantification of Dissolved Organic Carbon at Very Low Levels in Natural Ice Samples by a UV-Induced Oxidation Method, *Environmental science & technology*.
- Preunkert, S., G. Ancellet, M. Legrand, A. Kikui, M. Kerbrat, V. Gros, and R. Sarda-Estève (n.d.), Oxidant Production over Antarctic Land and its Export (OPALE) project: An overview of the 2010-2011 summer campaign., *soumis*.
- R.R. Draxler, and G. D. Hess (1997), Description of the HYSPLIT_4 modeling system. NOAA Tech. Memo. ERL ARL-224, [online] Available from: <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>
- Ramsay, A. J. (1983), Bacterial biomass in ornithogenic soils of Antarctica, *Polar Biology*, 1(4), 221–225.
- Rankin, A. M., E. W. Wolff, and S. Martin (2002), Frost flowers: Implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation, *J. Geophys. Res.*, 107, 15 PP., doi:200210.1029/2002JD002492.
- Ratte, M., C. Plass-Dülmer, R. Koppmann, J. Rudolph, and J. Denga (1993), Production mechanism of C₂-C₄ hydrocarbons in seawater: Field measurements and experiments, *Global Biogeochem. Cycles*, 7(2), PP. 369-378, doi:199310.1029/93GB00054.
- Ratte, M., O. Bujok, A. Spitzzy, and J. Rudolph (1998), Photochemical alkene formation in seawater from dissolved organic carbon: Results from laboratory experiments, *J. Geophys. Res.*, 103(D5), PP. 5707-5717, doi:199810.1029/97JD03473.
- Ravishankara, A. R., Y. Rudich, R. Talukdar, and S. B. Barone (1997), Oxidation of atmospheric reduced sulphur compounds: perspective from laboratory studies, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, 352(1350), 171 -182, doi:10.1098/rstb.1997.0012.

- Read, K., A. C. Lewis, R. A. Salmon, A. E. Jones, and S. J. B. Bauguitte (2007), OH and halogen atom influence on the variability of non-methane hydrocarbons in the Antarctic Boundary Layer, *Tellus B*, 59(1), 22-38, doi:10.1111/j.1600-0889.2006.00227.x.
- Rieche, A. (1929), Über Monomethyl-hydroperoxyd. (III. Mitteil. über Alkylperoxyde), *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 2458–2474.
- Riedel, K. (2001), Investigation of the photooxidants hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and formaldehyde in the troposphere of Antarctica, PhD thesis., Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung.
- Riedel, K., R. Weller, and O. Schrems (1999), Variability of formaldehyde in the Antarctic troposphere, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(24), 5523–5527.
- Riedel, K., R. Weller, O. Schrems, and G. König-Langlo (2000), Variability of tropospheric hydroperoxides at a coastal surface site in Antarctica, *Atmospheric environment*, 34(29-30), 5225–5234.
- Riedel, K., W. Allan, R. Weller, and O. Schrems (2005), Discrepancies between formaldehyde measurements and methane oxidation model predictions in the Antarctic troposphere: An assessment of other possible formaldehyde sources, *J. Geophys. Res.*, 110.
- Rudolph, J., A. Khedim, and D. Wagenbach (1989), The Seasonal Variation of Light Nonmethane Hydrocarbons in the Antarctic Troposphere, *J. Geophys. Res.*, 94(D10), PP. 13,039-13,044, doi:198910.1029/JD094iD10p13039.
- Saiz-Lopez, A., A. S. Mahajan, R. A. Salmon, S. J.-B. Bauguitte, A. E. Jones, H. K. Roscoe, and J. M. C. Plane (2007a), Boundary Layer Halogens in Coastal Antarctica, *Science*, 317(5836), 348-351, doi:10.1126/science.1141408.
- Saiz-Lopez, A., K. Chance, X. Liu, T. P. Kurosu, and S. P. Sander (2007b), First observations of iodine oxide from space, *Geophys. Res. Lett.*, 34, 5 PP., doi:200710.1029/2007GL030111.
- Sakugawa, H., I. R. Kaplan, W. Tsai, and Y. Cohen (1990), Atmospheric hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology*, 24(10), 1452-1462, doi:10.1021/es00080a002.
- Salmon, R. A., S. J.-B. Bauguitte, W. Bloss, M. A. Hutterli, A. E. Jones, K. Read, and E. W. Wolff (2008), Measurement and interpretation of gas phase formaldehyde concentrations obtained during the CHABLIS campaign in coastal Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 8(14), 4085-4093, doi:10.5194/acp-8-4085-2008.
- Saltzman, E. S. (1995), Ocean/atmosphere cycling of dimethylsulfide, *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles, NATO ASI Series I*, 65-89.
- Sauer, F., S. Limbach, and G. K. Moortgat (1997), Measurements of hydrogen peroxide and individual organic peroxides in the marine troposphere, *Atmospheric Environment*, 31(8), 1173–1184.

- Sauer, F., J. Beck, G. Schuster, and G. K. Moortgat (2001), Hydrogen peroxide, organic peroxides and organic acids in a forested area during FIELDVOC'94, *Chemosphere - Global Change Science*, 3(3), 309-326, doi:10.1016/S1465-9972(01)00013-7.
- de Serves, C. (1994), Gas phase formaldehyde and peroxide measurements in the Arctic atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 99(D12), PP. 25,391-25,398, doi:199410.1029/94JD00547.
- Shepson, P. B., D. R. Hastie, H. I. Schiff, M. Polizzi, J. W. Bottenheim, K. Anlauf, G. I. Mackay, and D. R. Karecki (1991), Atmospheric concentrations and temporal variations of C1--C3 carbonyl compounds at two rural sites in central Ontario, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25(9), 2001-2015, doi:10.1016/0960-1686(91)90280-K.
- Shepson, P. B., A.-P. Sirju, J. R. Hopper, L. A. Barrie, V. Young, H. Niki, and H. Dryfhout (1996), Sources and sinks of carbonyl compounds in the Arctic Ocean boundary layer: Polar Ice Floe Experiment, *J. Geophys. Res.*, 101(D15), PP. 21,081-21,089, doi:199610.1029/96JD02032.
- Sigg, A., T. Staffelbach, and A. Neftel (1992), Gas phase measurements of hydrogen peroxide in Greenland and their meaning for the interpretation of H₂O₂ records in ice cores, *J Atmos Chem*, 14(1-4), 223-232, doi:10.1007/BF00115235.
- Simpson, W. R. et al. (2007), Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion, *Atmos. Chem. Phys*, 7(16), 4375-4418.
- De Smedt, I., J.-F. Müller, T. Stavrou, R. van der A, H. Eskes, and M. Van Roozendael (2008), Twelve years of global observations of formaldehyde in the troposphere using GOME and SCIAMACHY sensors, *Atmos. Chem. Phys*, 8(16), 4947-4963.
- Staffelbach, T., A. Neftel, B. Stauffer, and D. Jacob (1991), A record of the atmospheric methane sink from formaldehyde in polar ice cores, *Nature*, 349(6310), 603-605, doi:10.1038/349603a0.
- Staffelbach, T. A., G. L. Kok, B. G. Heikes, B. McCully, G. I. Mackay, D. R. Karecki, and H. L. Schiff (1996), Comparison of hydroperoxide measurements made during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2, *J. Geophys. Res.*, 101(D9), PP. 14,729-14,739, doi:199610.1029/95JD02197.
- Staudinger, J., and P. V. Roberts (1996), A critical review of Henry's law constants for environmental applications, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 26(3), 205.
- Stevens, P. S. et al. (1997), HO₂/OH and RO₂/HO₂ ratios during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment: Measurement and theory, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), PP. 6379-6391, doi:199710.1029/96JD01704.
- Stohl, A., C. Forster, A. Frank, P. Seibert, and G. Wotawa (2005), Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, *Atmos. Chem. Phys*, 5(9), 2461-2474, doi:10.5194/acp-5-2461-2005.

- Sumner, A. L., and P. B. Shepson (1999), Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere, *Nature*, 398(6724), 230-233, doi:10.1038/18423.
- Sumner, A. L. et al. (2002), Atmospheric chemistry of formaldehyde in the Arctic troposphere at Polar Sunrise, and the influence of the snowpack, *Atmospheric Environment*, 36(15-16), 2553-2562, doi:10.1016/S1352-2310(02)00105-X.
- Tanner, R. L., G. Y. Markovits, E. M. Ferreri, and T. J. Kelly (1986), Sampling and determination of gas-phase hydrogen peroxide following removal of ozone by gas-phase reaction with nitric oxide, *Anal. Chem.*, 58(8), 1857-1865, doi:10.1021/ac00121a056.
- Theys, N. et al. (2011), Global observations of tropospheric BrO columns using GOME-2 satellite data, *Atmos. Chem. Phys*, 11(4), 1791-1811.
- Tolu, K. (1993), Untersuchung am enzymatisch-fluorometrischen Messgerätk für Peroxide (Investigations at an enzymatic fluorometric instrument for peroxides). PhD Thesis., Fachhochschule Isny, Germany.
- Trapp, D., and C. De Serves (1995), Intercomparison of formaldehyde measurements in the tropical atmosphere, *Atmospheric Environment*, 29(22), 3239-3243, doi:10.1016/1352-2310(95)00255-W.
- Tremmel, H. G., W. Junkermann, and F. Slemr (1994), Distribution of organic hydroperoxides during aircraft measurements over the northeastern United States, *J. Geophys. Res.*, 99(D3), p. 5295-5307.
- Wagenbach, D., F. Ducroz, R. Mulvaney, L. Keck, A. Minikin, M. Legrand, J. S. Hall, and E. W. Wolff (1998), Sea-salt aerosol in coastal Antarctic regions, *J. Geophys. Res.*, 103(D9), PP. 10,961-10,974, doi:199810.1029/97JD01804.
- Wagner, V., C. Schiller, and H. Fischer (2001), Formaldehyde measurements in the marine boundary layer of the Indian Ocean during the 1999 INDOEX cruise of the R/V Ronald H. Brown, *Journal of Geophysical Research*, 106(D22), 28529.
- Wagner, V., R. von Glasow, H. Fischer, and P. J. Crutzen (2002), Are CH₂O measurements in the marine boundary layer suitable for testing the current understanding of CH₄ photooxidation?: A model study, *J. Geophys. Res.*, 107, 14 PP., doi:200210.1029/2001JD000722.
- Wallington, T. J., and S. M. Japar (1990), Reaction of CH₃O₂+HO₂ in air at 295 K: A product study, *Chemical Physics Letters*, 167(6), 513-518, doi:10.1016/0009-2614(90)85461-K.
- Wang, Y., Y. Choi, T. Zeng, D. Davis, M. Buhr, L. Gregory Huey, and W. Neff (2007), Assessing the photochemical impact of snow NO_x emissions over Antarctica during ANTCI 2003, *Atmospheric Environment*, 41(19), 3944-3958, doi:16/j.atmosenv.2007.01.056.
- Weinstein-Lloyd, J. B., P. H. Daum, L. J. Nunnermacker, J. H. Lee, and L. I. Kleinmann (1996), Measurement of peroxides and related species in the 1993 North Atlantic Regional Experiment, *J. Geophys. Res.*, 101(D22), 090.

- Weinstein-Lloyd, J. B., J. H. Lee, P. H. Daum, L. I. Kleinman, L. J. Nunnermacker, S. R. Springston, and L. Newman (1998), Measurements of peroxides and related species during the 1995 summer intensive of the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, *J. Geophys. Res.*, *103*(D17), 373.
- Weller, R., O. Schrems, A. Boddenberg, S. Gäb, and M. Gautrois (2000), 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*(D11), PP. 14,401-14,412, doi:200010.1029/1999JD901145.
- Weller, R., A. E. Jones, A. Wille, H. W. Jacobi, H. P. McIntyre, W. T. Sturges, M. Huke, and D. Wagenbach (2002), Seasonality of reactive nitrogen oxides (NO_y) at Neumayer Station, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, *107*, 4673.
- Wesely, M. L. (1988), *EPA project report*.
- Wesely, M. L. (1989), Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmospheric Environment (1967)*, *23*(6), 1293-1304, doi:16/0004-6981(89)90153-4.
- Wesely, M. L., and B. B. Hicks (2000), A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmospheric Environment*, *34*(12-14), 2261-2282, doi:16/S1352-2310(99)00467-7.
- Wingenter, O. W., D. R. Blake, N. J. Blake, B. C. Sive, F. S. Rowland, E. Atlas, and F. Flocke (1999), Tropospheric hydroxyl and atomic chlorine concentrations, and mixing timescales determined from hydrocarbon and halocarbon measurements made over the Southern Ocean, *J. Geophys. Res.*, *104*(D17), 828.
- Wisthaler, A. et al. (2008), Technical Note: Intercomparison of formaldehyde measurements at the atmosphere simulation chamber SAPHIR, *Atmos. Chem. Phys.*, *8*(8), 2189-2200.
- Yin, F., D. Grosjean, and J. H. Seinfeld (1990a), Photooxidation of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide. I: Mechanism development, *Journal of Atmospheric Chemistry*, *11*(4), 309-364.
- Yin, F., D. Grosjean, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (1990b), Photooxidation of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide. II: Mechanism evaluation, *Journal of Atmospheric Chemistry*, *11*(4), 365-399.
- Zhang, L., J. R. Brook, and R. Vet (2003), A revised parameterization for gaseous dry deposition in air-quality models, *Atmos. Chem. Phys.*, *3*(6), 2067-2082.
- Zhou, X., G. Huang, K. Civerolo, and J. Schwab (2009), Measurement of Atmospheric Hydroxyacetone, Glycolaldehyde, and Formaldehyde, *Environ. Sci. Technol.*, *43*(8), 2753-2759, doi:10.1021/es803025g.
- Zhu, R., Y. Liu, E. Ma, J. Sun, H. Xu, and L. Sun (2009), Greenhouse gas emissions from penguin guanos and ornithogenic soils in coastal Antarctica: Effects of freezing-thawing cycles, *Atmospheric Environment*, *43*(14), 2336-2347.