HAL
open science

Etude du processus d'activation des gouttelettes de nuage : implications en chimie multiphases

Karine Sellegri

To cite this version:

Karine Sellegri. Etude du processus d'activation des gouttelettes de nuage : implications en chimie multiphases. Milieux et Changements globaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002. Français. NNT : . tel-00708514

HAL Id: tel-00708514

https://theses.hal.science/tel-00708514v1

Submitted on 15 Jun 2012

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

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

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
SCIENCES ET GEOGRAPHIE

N° attribué par la bibliothèque
|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

T H E S E

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers

Présentée et soutenue publiquement

par

Karine SELLEGRI

Le 12 septembre 2002

ETUDE DU PROCESSUS D'ACTIVATION DES PARTICULES D'AEROSOL: IMPLICATIONS EN CHIMIE MULTIPHASES

Directeur de thèse : M. Michel LEGRAND

Co-directeur de thèse : M. Paolo LAJ

Composition du jury :

M.	Patrick BAUSSAND	Président
M.	Gilles BERGAMETTI	Rapporteur
Mme	Hélène CACHIER	Rapporteur
M.	Sandro FUZZI	Examinateur
Mme	Andrea Flossmann	Invitée
Mr	Jean-Philippe Putaud	Invité

LaMP – CNRS - Tél (33) 04.73.40.52.79 - Fax (33) 04.73.51.36 - 24, avenue des landais-63177 AUBIERE cedex

Dès qu'on a pensé quelque chose,
penser en quel sens le contraire est vrai
Simone Weil

Remerciements

Merci aux membres du Jury de s'être déplacés jusqu'au cœur de la France, plutôt peu accessible, pour juger mon travail de doctorat, et particulièrement à mes deux rapporteurs pour avoir été rapides, efficaces et perspicaces pendant un mois de juillet caniculaire.

Dans l'avant propos d'un manuscrit de thèse, il est souvent (toujours) de mise de remercier le(la) directeur(directrice) d'avoir accueilli l'auteur dans son laboratoire, le directeur de thèse d'avoir encadré l'auteur dans son travail. Dans mon cas, ces remerciements prennent une dimension plus importante qu'à l'accoutumée. Nadine Chaumerliac et Paolo Laj ont en effet fait preuve d'une sollicitude particulière en acceptant d'accueillir l'étudiante problématique que j'étais lorsque je suis venue frapper à leur porte. Je les remercie vivement de m'avoir intégrée dans leur équipe sans conditions, avec bonne humeur, et surtout sans avoir pris le temps de se rendre compte du caractère peu conciliant (déjà remarqué très tôt par d'autres) dont je fais preuve parfois. J'ai trouvé dans les membres du LaMP le soutien de scientifiques sérieux et compétents, qui n'ont pas terni l'image d'une science pure et désintéressée que l'on peut avoir à travers un regard neuf de débutant.

Toutes ces remarques, et en particulier la dernière s'appliquent également à mon autre directeur de thèse, Michel Legrand, qui m'a renvoyé un exemple d'enjouement scientifique et de brillance intellectuelle, moteurs essentiels dans un travail de doctorat, et m'a tendu la main malgré l'ampleur de son surmenage.

Une partie de mes remerciements vont aux personnes qui m'ont entourée pendant ma première année de thèse au LEPI. Merci à S. Despiau de m'avoir acceptée en DEA pour un stage féerique, qui a sans doute grandement contribué à me donner l'envie de continuer dans la voie de la recherche. Merci à P. Carlier (responsable DEA), Mr. Foster et P. Baussand (du GRECA), F. Resh pour m'avoir permis de repartir à zéro, leur soutien d'une part, et leur compréhension d'autre part m'ont aidée à prendre une décision difficile, que je n'ai jamais regrettée par la suite. Merci à Arnaud, à Justine et aux étudiants du LEPI qui m'ont donné du courage à ce moment là, et qui ont rendu ma première année de thèse au sein de ce laboratoire joyeuse et agréable.

Pour chaque partie de ce manuscrit, j'ai bénéficié d'une aide spécifique, et je tiens donc à remercier (sans ordre particulier), H. Cachier pour les analyses de carbone de la campagne 2000, G. Ghermandi pour les analyses PIXE, Martin Schock pour les analyses DOC, JL Jaffrezo pour la

chromatographie ionique des deux campagnes et JP. Putaud pour les analyses de carbone 2001 (tous les deux pour leur générosité et leur hospitalité), ainsi que Martine DeAngelis pour ses conseils sur les chambres, et son encadrement pour les analyses en chromatographie ionique de la campagne 2000, Elisa pour la gravimétrie et l'échantillonnage des aérosols en 2001, Angela M. pour le prélèvement des impacteurs à brouillard en 2001, Laurent D. pour le prélèvement des chambres à brouillard en 2000, Y Pointin et AM Lanquette pour les rétrotrajectoires, W. Wobrock, Claire S. et Marie M. pour la partie modélisation.

Merci à Lolo et J-Marc pour leur aide précieuse de tous les instants. Lolo est un magicien du tournevis et un homme de cœur. Merci à Cecile Y. pour son aide administrative consciencieuse et efficace, toujours agrémentée d'un sourire.

Merci aux ex-étudiants du LGGE : Susi pour avoir fait des injections (de CI) jusqu'au bout de la nuit, et plus particulièrement Vincent R. pour avoir jeté un regard critique et amusé, mais bienveillant sur mes déboires d'analyseuse en chromatographie ionique, pour avoir répondu à nombre de mes doutes scientifiques, pour sa fidélité et son soutien.

L'esprit de convivialité qui règne au LaMP est imputable à une poignée d'étudiants (ou d'anciens étudiants) d'exception : Mathieu, Nico, Gilles, Céline, Marie, Fanny, Mohammad, Dimitri, Fred S., Maud. Merci à Vincent V. pour le temps qu'il a pris sur son travail de thèse pour résoudre mes problèmes informatiques, merci à Regis D., mon compagnon de « permanence de puy de Dôme » et de « bureau de l'autre coté du couloir » pour avoir écouté mes interrogations, répondu à mes questions d'ordre théorique et pratique, chimique, électronique, dynamique, informatique et même administratives. Florence Peron a non seulement été la co-experimentaliste, auteur d'une partie conséquente des mesures de la campagne 2000, mais aussi une compagne de début de thèse d'une grande valeur.

Et puisqu'il m'est entièrement libre de remplir cette partie du manuscrit sans syntaxe, sans cheminement logique sans tout ce à quoi j'ai du (un peu) me forcer dans la suite, je vais revenir sur la personne à qui je dois des tas de coups à boire pour tout ce qu'il a fait pour moi, tellement que je n'ose plus l'inviter : Paolo Laj. C'est quelqu'un qui mérite toute mon estime, et au moins la médaille qu'il cherche à cacher.

Enfin, je voudrais évoquer les membres de ma famille « élargie » que ce travail a privés de nombreuses heures d'attention et de présence de ma part, à qui je dédis le résultat de ce sacrifice, tout de même.

Table des Matières

Introduction 1

Chapitre 1
Physico-chimie des particules d'aérosol au puy de Dôme 6

Première section
I-1 Etat des connaissances : les aérosols atmosphériques 7

I-1-1 Caractérisation physique 8
I-1-2 Composition chimique 10
I-1-3 Distribution en taille des différentes familles chimiques 20
I-1-4 Quels paramètres de description ? 22
I-1-4-1 Solubilité, Hygroscopicité, tension de surface 22
I-1-4-2 Propriétés optiques 24
I-1-4-3 Volatilité 25
I-1-5 Niveaux de concentrations en troposphère libre 27
I-1-6 Conclusions 28

Deuxième section
I-2 Collecte et méthodes de mesure des aérosols au puy de Dôme 29

29
I-2-1 Méthodes de prélèvement
I-2-1-1 Entrée d'air : le Whole Air Inlet 30
I-2-1-2 Echantillonnage des particules : les impacteurs en cascade basse pression 32
I-2-2 Analyses chimiques et gravimétrie 38
I-2-2-1 Gravimétrie 38
I-2-2-2 Composés ioniques 40
I-2-2-3 Composés carbonés 40
I-2-2-3-1 Carbone organique total et carbone élémentaire/réfractaire 40
I-2-2-3-2 Cohérence des mesures entre les deux campagnes 42
I-2-2-3-4 Carbone organique dissous 42
I-2-2-3 Composés élémentaires (PIXE) 43
I-2-3 Calibration de la prise d'entrée d'air et intercomparaison des mesures 44
I-2-3-1 La prise d'air totale (WAI) 44
I-2-3-2 Intercomparaison des impacteurs en cascade 47
I-2-4 Bilan sur les méthodes expérimentales lors des campagnes PDD2000 et PDD2001 50

Troisième section
I-3 Résultats : Composition chimique des particules d'aérosol au puy de Dôme 52

52
I-3-1 Conditions d'échantillonnage pendant les campagnes 2000 et 2001
I-3-1-1 Apercu des conditions météorologiques 52
I-3-1-2 Origine des masses d'air-Rétrotrajectoires 55
I-3-2 Nature des aérosols en troposphère libre 57
I-3-2-1 Article 1 : Mass Balance of winter time free tropospheric aerosol at the puy de Dôme station (France) 58
I-3-2-2 Résumé des principaux résultats 85
I-3-2-3 Evolution temporelle des concentrations et lien avec les rétrotrajectoires 92
I-3-3 Conclusion : bilan sur l'aérosol au puy de Dôme 96

Chapitre 2
Activation des particules d'aérosol en nuage 98

Première section
II-1 Etat des connaissances 99

99
II-1-1 Noyaux de condensation et taux d'incorporation des aérosols : définitions
II-1-2 Théorie de Khöler 100
II-1-3 Quels aérosols sont CCN ? 102
II-1-3-1 Taux d'incorporation mesurés et simulés en nombre 102
II-1-3-2 Taux d'incorporations mesurés pour différentes espèces chimiques 103
II-1-3-2-1 Soufre et carbone suie 103
II-1-3-2-2 Composés inorganiques 105
II-1-3-2-3 Carbone organique et carbone total 105
II-1-3-4 Influence de l'état de mélange des particules d'aérosol 108
II-1-4 Conclusions 109

Deuxième section
II-2 Méthodes de mesure du taux d'incorporation des particules en nuage 111

112
II-2-1 Stratégie et dispositif expérimental
II-2-2 Séparation des phases interstitielle et résiduelle : principe 117
II-2-2-1 Echantillonnage de la phase interstitielle : le Round Jet Impactor (RJI) 117
II-2-2-2 Echantillonnage de la phase résiduelle : le Counterflow Virtual Impactor (CVI) 118
II-2-3 Calibrations 120
II-2-3-1 Calibration du RJI 120
II-2-3-2 Calibration du CVI 121
II-2-4 Bilan sur les méthodes de mesure des taux d'activation de particules 128

Troisième section
II-3 Résultats : taux d'incorporation mesurés au puy de Dôme 130
131
II-3-1 Article 2 : « Size-dependent scavenging efficiencies of multi-component atmospheric aerosols in cloud
II-3-2 Récapitulatif des résultats présentés dans l'article 2 160
II-3-2-1 Taux d'incorporation des composantes inorganiques et organiques de l'aérosol 160
II-3-2-2 Variables influençant les taux de fractionnement observés 162
II-3-3 Résultats complémentaires 164
II-3-3-1 Relation entre taux d'incorporation et origine des masses d'air 164
II-3-3-2 Taux d'incorporation des composés inorganiques mineurs 165
II-3-4 Discussion sur l'artefact « volatilisation de composés dans les impacteurs en cascade » 167
II-3-5 Conclusions 169

Quatrième section
II-4 Modélisation 171
II-4-1 Le modèle EXMIX 172
II-4-2 Aérosol de composition chimique moyenne au puy de Dôme 173
II-4-2-1 Paramètres d'entrée du modèle 173
II-4-2-1-1 Décomposition en modes log-normaux 173
II-4-2-1-2 Autres paramètres requis pour la description des aérosols 177
II-4-2-1-3 Passage en nombre 179
II-4-2-2 Résultats : Etude par modélisation de l'influence du type de mélange sur l'activation 180
II-4-2-2-1 Cas 1 : Mélange interne 181
II-4-2-2-2 Cas 2 : Mélange externe 182
II-4-2-2-3 Prise en compte de la vitesse de condensation 184
II-4-3 Conditions dynamiques adaptées : Etude de l'échantillon 7 185
II-4-3-1 Données en entrée 185
II-4-3-2 Conditions dynamiques 186
II-4-3-3 Résultats 187
II-4-3-3-1 Cas 1 : Mélange interne 187
II-4-3-3-2 Cas 2 : Mélange externe 188
II-4-4 Conclusions 190

Chapitre 3
Chimie multiphasique 192

Première section
III-1 Etat des connaissances 193
III-1-1 Concentrations atmosphériques mesurées 194
III-1-1-1 Phase gazeuse 194
III-1-1-2 Phase liquide 195
III-1-2 Fractionnement gaz/gouttelettes 197
III-1-3 Réactions dans la phase liquide des gouttelettes et « cloud processing » des différents 204

composés
III-1-4 Contributions particulaire/gaz à la concentration de la gouttelette 207
III-1-5 Conclusions 208

Deuxième section
III-2 Matériel, méthodes et stratégie de prélèvement 209

III-2-1 Dispositif de prélèvement 210
III-2-1-1 Stratégie générale 210
III-2-1-2 Les chambres à nébuliser 211
III-2-1-3 Calibration des chambres à nébuliser 215
III-2-1.4 Echantillonnage de la phase liquide : l'impacteur à brouillard (CDI) 220
III-2-2 Cohérence des mesures par chambre à nébuliser et par impacteur à brouillard 222
III-2-3 Bilan sur les méthodes de mesures 223

Troisième section
III-3 Chimie multiphasique : Résultats 225

II-3-1 Niveaux de concentrations gazeuses au Puy de Dôme 225
II-3-2 Contributions des phases gaz et particulaire à la concentration de la gouttelette de nuage : Article 3 230
III-3-3 Résumé des résultats principaux 258
III-3-3-1 Concentrations des espèces dans les différentes phases du nuage 258
III-3-3-2 Répartition des espèces entre les phases gaz et liquide 260
III-3-3-3 Dégazage des espèces lors de l'évaporation de la gouttelette 261
III-3-3-4 Contributions des phases gaz et particulaires à la concentration de la gouttelette 261
III-3-4 Discussion sur les méthodes de mesure des Taux d'Incorporation de particules 262

Conclusion générale 260

Bibliographie 265

Liste des Figures, liste des Tableaux, liste des Acronymes 286

Introduction

Les nuages recouvrent 50 % de la surface de la terre et représentent environ 7 % du volume de la troposphère (Wayne, 2000), offrant une surface d'échanges et d'interactions ainsi qu'un volume de réaction considérables à la fois pour les composés chimiques atmosphériques mais aussi pour les rayonnements électromagnétiques solaire et tellurique. Le rôle des nuages sur l'évolution de la composition chimique atmosphérique et du climat en général est cependant encore très mal appréhendé et reste une des principales causes d'incertitude dans la quantification des modifications à venir des cycles hydrologiques et de l'évolution climatique.

En effet, les gouttelettes de nuages forment un des milieux les plus concentrés et réactifs de l'atmosphère au sein duquel les échanges aux interfaces air/eau et les réactions en phase aqueuse favorisent la transformation des espèces chimiques et la production d'espèces secondaires, modifiant ainsi leur répartition entre les phases solide et gazeuse de l'atmosphère. Par là même, ces processus influent sur les principaux cycles réactifs atmosphériques et notamment celui de l'hydrogène par un forçage chimique sur les concentrations de radicaux (Lelieveld et Crutzen, 1991*)* et sur les temps de résidence des espèces solubles. Pourtant, ces mécanismes d'incorporation et de transformation des polluants dans la phase aqueuse sont très mal quantifiés, même pour les espèces chimiques les plus classiques. Si certains processus, comme l'oxydation des composés soufrés ou azotés, ont été amplement étudiés au regard des situations de crise comme lors du problème des pluies acides, de nombreuses interrogations subsistent encore notamment sur les cycles de l'azote, des métaux et de la majorité des composés organiques. Des études récentes ont montré que la prise en compte dans les modèles de l'incorporation de certaines espèces dans la phase condensée pouvait réduire leurs concentrations globales dans l'atmosphère de 10 à 90% suivant leur solubilité (modèle global de transport ; Crutzen et Lawrence, 2000). De même, la majeure partie des processus hétérogènes se produisant en surface d'aérosols, de gouttelettes de nuages ou de cristaux de glaces ne sont ni compris, ni par conséquent décrits de manière adéquate dans les modèles de simulation atmosphérique.

D'autre part, en raison de la capacité des gouttelettes à diffuser et absorber le rayonnement solaire et les flux de chaleur latente émis lors des processus de condensation, les nuages jouent un rôle primordial dans le bilan radiatif terrestre. On estime que sur les 30% du rayonnement solaire directement réfléchi par le système Terre-Atmosphère, 65% le sont par la couverture nuageuse. Cette couverture nuageuse absorbe également une fraction significative du rayonnement infra-rouge tellurique qui sera redistribué différemment dans l'atmosphère suivant les propriétés des nuages. Le système climatique est donc extrêmement sensible aux variations, même minimes, des facteurs

physiques ou chimiques pouvant influencer les propriétés radiatives des nuages. Parmi ces facteurs figurent la géométrie du nuage et donc son épaisseur optique et ses caractéristiques microphysiques (spectre en taille des gouttelettes ou des cristaux de glace).

La quantification d'éventuelles modifications des paramètres microphysiques sur le forçage radiatif est très incertaine (0—2.5 W m^{-2}) mais si, globalement, le signe de ce forçage reste indéterminé, il est généralement admis que dans la basse troposphère, elles conduisent à un refroidissement (IPCC, 2001). L'albédo des nuages, déterminé par leur épaisseur optique et par le rayon effectif des gouttelettes (rapport du volume et de la surface) au sommet du nuage, dépend à la fois de facteurs dynamiques et de la concentration des aérosols activés en gouttelettes de nuage. En théorie, une concentration en aérosols importante entraîne une concentration en gouttelettes, une épaisseur optique, ainsi qu'un albédo plus importants (Raga et Jonas, 1993) mais il est difficile de lier les caractéristiques de l'aérosol avec leurs effets sur les propriétés microphysiques des nuages. Une diminution du rayon effectif de gouttelettes plus nombreuses dans les nuages bas (premier effet indirect ou effet « Twomey » ; Twomey, 1997) entraînerait un forçage radiatif global (refroidissement) susceptible de contre-balancer le réchauffement prévu par un doublement de la concentration en CO_2 (IPCC, 2001). Une augmentation du nombre de gouttelettes limiterait également sa capacité à précipiter, augmentant par là même la durée de vie du nuage (second effet indirect). Une augmentation de particules d'aérosols, et en particulier de particules absorbantes, est également susceptible de limiter le refroidissement adiabatique de l'atmosphère et donc la formation du nuage (effet semi-direct ; Ramanathan et al., 2001 et références incluses). Au vu de cette complexité, il n'est pas surprenant que l'incertitude majeure dans l'estimation du forçage radiatif découle de la difficulté à estimer l'impact des activités anthropiques sur la microphysique du nuage tant au niveau global que régional, et à en déterminer les possibles rétroactions positives ou négatives.

Il parait donc essentiel de s'intéresser au mode de formation des gouttelettes de nuage, ainsi qu'à leurs interactions avec les composés gazeux atmosphériques. La prévision du nombre d'aérosols capables de nucléer à sursaturation donnée (nombre de noyaux de condensation nuageuse, ou Cloud Condensation Nuclei (CCN)) est une donnée importante pour le développement de paramétrisations réalistes de microphysique. Ceci implique la possibilité à partir d'un spectre dimensionnel d'aérosol calculé sur la base des sources de particules et de ses transformations dans l'atmosphère de pouvoir déterminer un spectre d'activation des CCN dans différentes conditions environnementales. **Notre étude s'inscrit dans ce contexte en se proposant de contribuer, par une approche axée en grande partie sur des mesures expérimentales in-situ, à une meilleure compréhension des propriétés intrinsèques de l'aérosol favorisant leurs propriétés hygroscopiques, ainsi qu'à une meilleure compréhension du rôle des espèces gazeuses dans le processus d'activation des gouttelettes et sur la modification des propriétés des aérosols après évaporation.**

Pour ce faire, une bonne connaissance des propriétés physiques (spectre en taille) et chimiques des aérosols est nécessaire puisque ces variables agissent en premier lieu sur leur activation en gouttelettes de nuage. Il s'agit là de la première étape de notre travail qui consiste à fournir une caractérisation des propriétés de l'aérosol par le biais d'une fermeture du bilan de masse sur divers types d'aérosols rencontrés en troposphère libre. Ce travail, décrit dans le premier chapitre de cette étude, est articulé autour d'un article (« Mass Balance of winter time free tropospheric aerosol at the puy de Dôme (France) ») soumis à *Journal of Geophysical Research* et qui contribue à une meilleure connaissance de l'aérosol de bruit de fond continental, de ses sources anthropiques et biogéniques et de ses composantes organiques et minérales. Le lecteur trouvera dans ce chapitre, en plus d'une brève étude introductive sur les connaissances actuelles sur les aérosols, une description des méthodes et des conditions d'échantillonnage.

Jusqu'à récemment, l'habilité des aérosols à former des gouttelettes était considérée sur la base de leur contenu en sels inorganiques, d'après la théorie de Köhler (Berg, 1998; Frank, 1997; Martinsson, 1992; Svenningsson, 1997). La présence de composés solubles permet en effet d'abaisser la pression de vapeur saturante et par conséquent de décroître la sursaturation nécessaire à la formation des gouttelettes de nuage. Saxena et al., (1995) ont clairement mis en évidence la présence de composés organiques solubles (ou partiellement solubles) dans l'eau (WSOC) et le rôle de la fraction organique de l'aérosol dans la détermination de leurs propriétés hygroscopiques. Ainsi, la deuxième étape du travail consiste à étudier expérimentalement le comportement des composantes organiques et inorganiques des aérosols en présence de nuage afin de déterminer leurs taux de lessivage. Ces taux seront rapportés à la taille, à la composition chimique, à l'état de mélange des particules (mélange interne, mélange externe). Un effort particulier sera donc porté sur l'établissement d'un lien entre la structure physico-chimique de l'aérosol et son habilité à jouer le rôle de noyau de condensation nuageuse. Ce travail est exposé sous forme d'un deuxième article (« Size-dependent scavenging efficiencies of multi-component atmospheric aerosols in clouds »), également soumis à *Journal of Geophysical Research*. Ce deuxième chapitre sera complété d'une part par une description détaillée des sondes RJI (Round Jet Impactor) et CVI_{LaMP} (Counter-flow Virtual Impactor) à partir desquelles s'est principalement basée cette étude et d'autre part par une brève étude de modélisation en support des résultats obtenus expérimentalement.

Des travaux récents relatifs à l'activation et à la croissance des gouttelettes montrent que certains gaz solubles peuvent modifier les tensions de surface de l'aérosol humide, contribuer à augmenter la fraction hygroscopique des particules ou altérer la vitesse d'évaporation des gouttelettes lors de la disparition du nuage (Shulman et al., 1996; Shulman, 1997; Facchini et al., 2000). Ces composés gazeux peuvent aussi réagir chimiquement dans les gouttelettes, les produits non-volatiles de réactions demeurant en phase particulaire et modifiant ainsi la physico-chimie des aérosols après évaporation du nuage. L'étude de l'influence des espèces gazeuses constitue le troisième chapitre de ce travail. Il est axé sur les transformations chimiques ayant lieu dans les gouttelettes de nuage et

intègre à la fois une étude bibliographique sur les interactions gaz-nuages et une description des techniques de prélèvement spécifiques aux mesures de gaz utilisées dans ce travail. De nouveau, les résultats scientifiques sont présentés sous forme d'un article soumis à Atmospheric Environment (« Contribution of gaseous and particulate species to droplet solute composition »), portant sur la quantification du lessivage des gaz et sur leur comportement lors du processus d'évaporation des gouttelettes, et donc sur leur rôle dans les modifications des propriétés hygroscopiques de l'aérosol lors de son passage dans un cycle nuageux.

L'ensemble des mesures sur lesquelles se base cette étude des interactions gaz/aérosols/nuages est issu de campagnes de mesure en nuages naturels menées au sommet du puy de Dôme (45°75'N, 3°E) pendant les hivers 2000 et 2001 (campagnes PDD2000 et PDD2001). Cette station, propriété de l'Observatoire de Physique du Globe de Clermont–Ferrand (OPGC) est située à une altitude de 1450 m (Figures 1 et 2) au sein de la chaîne des puys, et constitue le premier obstacle de relief pour les vents d'Ouest et de Nord entraînant la formation fréquente de nuages au sommet. L'absence quasi totale de trafic véhiculaire d'Octobre à Mai en fait un site privilégié d'observation de l'atmosphère de bruit de fond au dessus des continents. Les mesures de gaz, d'aérosols et de paramètres météorologiques, effectuées en continu à la station, ainsi que l'équipement spécifique de microphysique des nuages (incluant la soufflerie de recherche), permettent une caractérisation adaptée des processus multiphasiques.

Figures 1 et 2: Vues du puy de Dôme au sein de la chaîne des puys et de la station de mesures de l'OPGC

Les campagnes PDD2000 et PDD2001 succèdent aux campagnes de mesures CIME97 et CIME98, qui se sont également déroulées sur la station de l'OPGC. Les campagnes CIME ont permis de décrire un certain nombre de processus multiphasiques au sein d'un nuage mixte, et particulièrement de documenter, par des mesures in-situ, les interactions entre cristaux de glace et constituants atmosphériques traces (Wobrock et al., 2001). Néanmoins, la chimie de l'aérosol a peu été documentée lors de ces campagnes principalement axées sur le comportement de la phase glace en nuage froid. Notre étude vient donc compléter ce travail en prenant particulièrement en compte à la fois le rôle des aérosols et des gaz pour fournir une description plus exhaustive du système multiphase.

La campagne de mesures de l'hiver 2000 a été principalement axée sur l'échantillonnage des aérosols puisque la mesure simultanée des gaz et phases liquides des gouttelettes n'a été opérationnelle qu'en fin de la campagne. Cette étude a été le cadre de la première utilisation du CVI_{LaMP} au sol et a permis de connaître quels étaient les problèmes et les exigences d'un tel dispositif en matière de temps d'échantillonnage (nécessaire pour permettre l'utilisation d'impacteurs en cascade), de rapidité d'analyses (nécessaire au suivi des résultats) ou d'utilisation à des températures très basses (-10°C). Les informations relatives au montage du CVI, à ses performances et sa validation font partie du travail de doctorat de V. Vocourt (en cours).

A partir des informations recueillies en 2000, nous avons axé la campagne de mesures de l'hiver 2001 sur la détermination de la répartition des aérosols entre phase résiduelle et phase interstitielle. L'analyse quasi-simultanée des échantillons après le prélèvement a permis une orientation souple des expériences, ainsi qu'un dépistage immédiat des éventuelles contaminations, en particulier pour les mesures en chromatographie ionique.

Comme indiqué précédemment, une grande partie des résultats est présentée sous forme d'articles, engendrant parfois une redondance de l'information que ce soit au niveau des études bibliographiques, de la description du matériel ou des méthodes de collecte. Malgré ces inconvénients, une diffusion large des informations issues de ce travail nous a semblé importante. Un résumé des résultats principaux est proposé à la suite de chaque article.

Chapitre 1

Physico-chimie des particules d'aérosol au puy de Dôme

Le temps de vie d'un aérosol particulaire, de l'ordre du jour à la semaine, implique une hétérogénéité spatiale et temporelle de sa distribution en taille et de sa composition chimique. Au delà de l'intérêt que l'on peut porter à la composition de l'aérosol pour son rôle direct dans le bilan radiatif terrestre, sa capacité à agir comme support de formation des gouttelettes de nuage fait de la connaissance de ses propriétés physico-chimiques une donnée essentielle. Le besoin incessant d'information sur la composition chimique de l'aérosol s'explique d'une part par le fait que les bilans chimiques sur la phase aérosol requièrent un éventail de procédés analytiques divers et sont sujets à de larges incertitudes, et d'autre part par le fait que les concentrations et compositions sont si variables dans l'espace et dans le temps que l'utilisation d'une composition « type » peut être très éloignée de la réalité.

Le site du puy de Dôme permet d'étudier l'aérosol de fond en Europe de l'Ouest. Les prélèvements et analyses pendant une grande partie de deux hivers consécutifs nous ont aidé à obtenir une image assez précise de son évolution temporelle, et de sa variabilité. La description de la composition de l'aérosol au sommet du puy de Dôme, étendue à l'atmosphère en troposphère libre pour différents types de masses d'air, sera l'objet de ce chapitre. Elle sera préalablement introduite par un bilan sur les connaissances théoriques et expérimentales sur le sujet.

Première section

I-1 Etat des connaissances : les aérosols atmosphériques en troposphère libre

Le bilan des connaissances sur l'aérosol présenté dans ce travail est particulièrement appliqué à l'étude du comportement des aérosols en nuage et ne devra pas être considéré comme une description exhaustive des propriétés des aérosols. En particulier, nous nous intéresserons à la composition des aérosols qui sera présentée pour des sites du même type que le puy de Dôme. Les

stations de mesures retenues se situent en altitude en Europe. Les sites du Mont Jungfraujoch (3580m, Suisse), du Mont Sonnblick (3106 m, Autriche) du Mont Rax (1644m, Autriche) et du mont Kleiner Feldberg (KF) (825m, Allemagne) seront souvent pris comme références. Les caractéristiques de ces aérosols seront dans un premier temps cadrées par un bref bilan de la composition globale de l'aérosol et des paramètres habituellement employés dans la description de ses propriétés optiques ou hygroscopiques.

I-1-1 Caractérisation physique

Une particule est définie comme toute suspension individuelle solide ou liquide dans un gaz. Un aérosol est une population de particules. L'usage commun du terme « aérosol » ou « particule » (ou particule d'aérosol) dans le contexte de l'atmosphère réfère aux suspensions solides uniquement, les suspensions liquides étant plutôt nommées « gouttelettes ». La taille d'une particule atmosphérique peut varier de quelques manomètres à plusieurs dizaines de micromètres. La caractérisation physique de l'aérosol englobe ici à la fois le nombre, la masse et la distribution dimensionnelle.

Les concentrations représentatives d'environnements urbains, marins, continentaux de fond et de troposphère libre sont données en nombre et en masse dans le *Tableau 1.1.1*. Les concentrations en nombre ou en masse mesurées en troposphère libre sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en atmosphère marine. La concentration massique mesurée est deux fois moins élevée qu'en atmosphère continentale, et 100 fois moins élevées qu'en atmosphère urbaine. Quant aux concentrations en nombre, elle sont inférieures aux concentrations continentales et urbaines de plusieurs ordres de grandeur.

Concentration	**Urbain**	**Continental bruit de fond**	**Marin bruit de fond**	**Troposphère libre**
Nombre (# cm^{-3})	Jusqu'à 10^6	10^3-10^5	300-600	<450
Masse (µg m^{-3})	80-200	20-40	15-30	20

Tableau 1.1.1: Concentrations usuelles en nombre et masse d'aérosols d'après Pruppacher et Klett (1997).

L'aspect multi-modal de l'aérosol dans la troposphère a été mis en évidence par Whitby (1978). Les modes communément rencontrés sont les modes nucléation ou Aitken (centré sur 0.01-0.05µm[1]) et le mode accumulation (centré sur 0.15-0.5 µm) qui constituent le fraction fine de l'aérosol

[1] Diamètres aérodynamiques en masse. Sauf spécification contraire, cette remarque sera également valable dans le reste du manuscrit lorsque la notion de taille d'aérosol sera évoquée.

(<2.5 µm), et le mode grossier (>2.5µm). La délimitation entre le mode fin et le mode grossier n'est pas exactement définie, elle peut également être fixée à 1 µm. Un mode ultra-fin (0.001-0.01 µm) est parfois mesuré quand les conditions environnementales favorisent le processus de nucléation. La répartition de la masse (ou du nombre) d'aérosols entre les différents modes varie suivant le type de masse d'air. Pour un aérosol urbain, la majeure partie du nombre et de la masse particulaires se situent dans la fraction fine, alors que pour un aérosol marin, le mode grossier représente 95 % de la masse totale (mais seulement 5 à 10 % du nombre de particules) (Seinfeld et Pandis, 1998 et références incluses). Les aérosols mesurés en troposphère libre exhibent un spectre massique unimodal situé sur 1 µm. Pour ce type d'aérosol, le mode ultrafin n'est observable qu'en nombre et prend une forme très large englobant les particules plus petites que 0.001 µm aux particules proches de 0.1µm (Jaenicke, 1993). De nombreux auteurs ont observé un comportement bi-modal du mode accumulation (Kerminen and Wexler, 1995 ; Meng and Seinfeld, 1994). Les deux modes formant alors le mode accumulation sont connus en tant que mode condensation et mode gouttelette. Le mode condensation est situé pour des diamètres aérodynamiques entre 0.15-0.3 µm, et le mode gouttelette est situé entre 0.4-0.5 µm. Il existe également une discrimination du mode grossier en un mode marin (entre 3 et 4 µm) et un mode minéral (supérieur à 4 µm) (Ricard et al., in press (a)). La caractérisation chimique du mode ultra-fin reste extrêmement problématique avec les méthodes classiques d'analyse généralement utilisées. L'échantillonnage des particules d'aérosol sur des filtres ou des supports d'impaction limite leur analyse chimique aux gammes de taille pour lesquelles la masse récoltable est suffisante, ce qui n'est pas le cas pour les particules plus petites que 50 nm. Les méthodes d'investigation mises en œuvre dans le cadre de ce travail requièrent classiquement l'échantillonnage d'une certaine masse de particules. Des lors, la fraction en taille étudiée correspondra principalement au mode accumulation et au mode grossier et à une partie seulement du mode d'Aitken. Le nombre d'aérosol contenu dans ce mode, paramètre important pour les phénomènes d'activation, est non négligeable et cette limitation analytique est majeure dans les processus qui nous intéressent.

Si l'on s'intéresse aux processus de formation et transformation, on distingue les aérosols primaires, en général produits mécaniquement, et les aérosols secondaires, issus de la conversion gaz-particules. Une grande partie des particules, dans les gammes de taille sub-microniques, est constituée d'aérosols secondaires. Une population de particules peut se trouver soit en mélange externe (coexistence, pour une taille donnée, de particules de différentes compositions chimiques), soit en mélange interne (mélange de plusieurs espèces au sein d'une même particule). La présence d'un mélange interne témoigne de l'altération de l'aérosol par condensation de composés gazeux sur des aérosols présents de nature chimique différente, par passage de l'aérosol dans un cycle nuageux ou dénotent de sources identiques. Les processus de condensation et de coagulation, parmi les plus efficaces pour produire une augmentation de diamètre des particules, tendent à former des mélanges internes de particules qui sont par conséquent souvent caractéristiques du mode accumulation. En

général, une population de particules n'est jamais totalement présente en mélange interne ou externe et peut être caractérisée par son degré de mélange (Junge, 1963, Winkler, 1973). Notons que la quantification expérimentale du degré de mélange d'une population d'aérosols reste techniquement délicate.

Les distributions en taille typiques de masses d'air classiques (marine, urbaine, continentale) utilisées en modélisation sont souvent issues des travaux de Jaenicke, (1993). L'avantage des distributions de Jaenicke réside dans le fait qu'elles sont décrites comme la superposition de loi log-normales, directement utilisables en entrées de modèles.

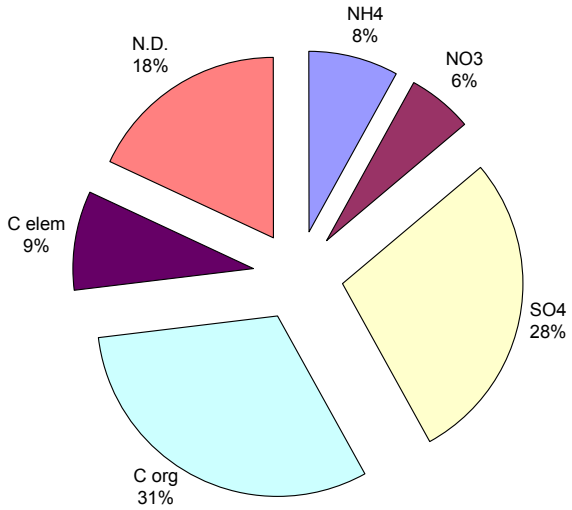
I-1-2 Composition chimique

Les composés chimiques présents sous forme particulaire dans l'atmosphère sont extrêmement nombreux et variés. Les techniques de mesure actuelles ne permettent d'ailleurs l'identification que d'une partie de ses composants. Les travaux de Clain (1995) illustrent tout à fait la difficulté de rendre compte de la composition de l'aérosol puisque des milliers d'espèces chimiques peuvent être identifiées, chacune d'entre elle ne représentant qu'une fraction très limitée de la masse totale particulaire. La spéciation détaillée des espèces particulaires se révélant problématique, la caractérisation de la composition chimique de l'aérosol est généralement décrite d'une part en discernant les composés organiques des composés inorganiques, et d'autre part en tenant compte des propriétés physiques ou chimiques des composés. C'est le sens de la classification proposée par Decesari et al. (2001), permettant une différentiation non plus en fonction des espèces chimiques présentes mais en fonction de la nature des groupes fonctionnels identifiés. Ce genre d'étude reste encore rare et nous nous limiterons ici à l'identification des fractions soluble et insoluble des composés organiques et inorganiques. Cette classification est tout à fait adaptée à la problématique du comportement hygroscopique des aérosols puisque la solubilité est un facteur essentiel pour caractériser l'affinité des composés chimiques avec l'eau. Elle présente l'avantage d'être généralement dictée par les méthodes d'extraction, en particulier pour les composés inorganiques. Nous pourrons ainsi identifier des composés organiques et inorganiques solubles (WSOC-water soluble organic compounds- et WSIC –water soluble inorganic compounds) et des composés organiques et inorganiques insolubles (WISOC-water insoluble organic compounds- et WISIC –water insoluble inorganic compounds). Notons que la description de la composition chimique de l'aérosol présentée ci-dessous est principalement axée sur sa fraction sub-micronique, puisqu'elle constitue la grande majorité du nombre de particules présentes dans l'atmosphère, et représente donc la fraction prépondérante pour quantifier les phénomènes d'activation.

Les travaux d'Heintzenberg, (1989) restent une référence en matière de composition chimique de l'aérosol : la compilation d'un grand nombre de mesures d'aérosols en sites urbains, continentaux non urbains, et zones représentatives d'un bruit de fond atmosphérique, a permis de définir certaines typologies chimiques. Les compositions moyennes issues de ses observations sont représentées Figures 1.1.1a à 1.1.1c, pour la fraction fine de l'aérosol. Les composés inorganiques solubles représentent 30 à 50% de la masse totale particulaire. Le carbone total, composé essentiellement de carbone organique (OC) (Hoffmann, (2000) et références inclues), représente la majorité du reste de la masse d'aérosol.

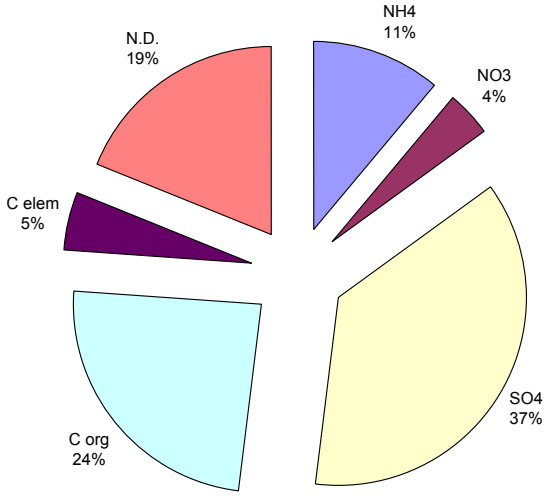
(a) Atmosphère urbaine

Masse totale = 32 $\mu g.m^{-3}$



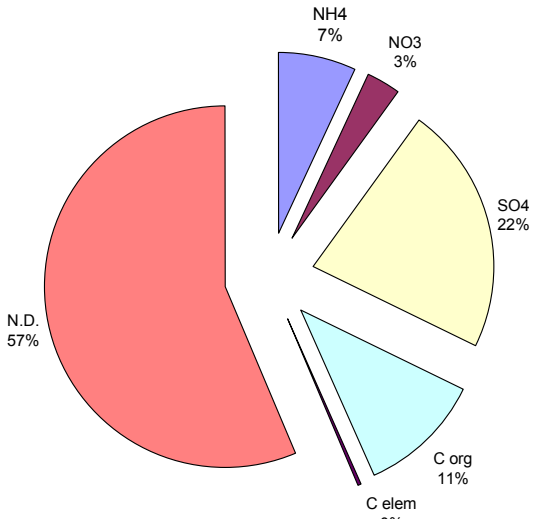
(b) Atmosphère continentale non-urbaine

Masse totale = 15 $\mu g.m^{-3}$



(c) Bruit de fond continental

Masse totale = 4.8 µg.m^{-3}



Figures 1.1.1 a, b et c: Compositions globales pour différents types de sites d'après Heintzenberg, (1989), rassemblée à partir d'une gamme de références allant de 1974 à 1986 .(a) zone urbaine (b) zone non urbaine continentale (c) atmosphère de fond continentale.

On observe sur les figures une augmentation des *concentrations* en carbone organique lorsque l'on considère des sites de plus en plus anthropiques, et également une augmentation de sa *proportion* avec l'augmentation du caractère anthropique des sites, (40, 29 et 11% de la masse totale ou 49, 36 et 25% de la masse déterminée pour les sites urbains, continentaux non urbains, et zones représentatives d'un bruit de fond atmosphérique, respectivement). En moyenne, une part importante de la masse totale reste indéterminée (environ 30%). Cette fraction peut être due à l'incertitude sur la détermination de la masse totale elle-même, à la présence de composés inorganiques insolubles, à la méconnaissance du facteur de proportionnalité entre masse de carbone et masse de l'aérosol organique ou à la présence d'eau. L'importante fraction de composés non déterminés dans les aérosols sub-microniques de régions de bruit de fond peut être attribuée à une distribution en taille des aérosols marins ou crustaux, normalement supermicronique , empiétant dans la gamme de taille étudiée.

Un certain nombre d'études sont venues depuis 1989 compléter ces observations. En particulier, la distinction entre composés solubles et insolubles apporte une indication supplémentaire sur le rôle potentiel de chaque classe de composés en présence d'une phase liquide atmosphérique. Les résultats d'un certain nombre d'études sont compilées dans le *Tableau 1.1.2* qui résume les contributions respectives de chacune des classes de composés. Les pourcentages sont soit calculés par rapport à la masse totale pesée, soit par rapport à la somme des analyses. Les bilans en masse qui rassemblent des mesures de composés inorganiques solubles et insolubles, et de carbone total, ferment le bilan massique par rapport à la masse pesée à 15% près. Néanmoins, certains bilans donnent une

proportion de composés non analysés pouvant aller jusqu'à 40% de la masse totale pesée (Andrews et al., 2000), et d'une manière générale, la fraction de masse indéterminée n'est pas expliquée. Suivant le type de masse d'air, mais également au sein d'une même masse d'air, la proportion de carbone total est très variable, ainsi que l'incertitude sur cette proportion. La proportion de carbone organique est elle aussi, très variable selon les lieux et les auteurs ; d'après Saxena and Hildemann, (1996) elle peut varier de 10 à 65%.

Type masse d'air	**Conc. totale ($\mu g.m^{-3}$)**	**Auteur**	**Composés Inorganiques (%)**		**Composés Organiques (%)**		**Carbone Elément. (%)**	**Masse indét. (%)**
			solubles	**insolubles**	**solubles**	**insolubles**		
Urbaine	38	(1)	60	11[a]	14	7	3	6
	50-60	(2)	50	3	25		5	15
Rurale	24	(1)	52	-	14	13	2	18
		(3)	30		37			
Continent. fond	6	(1)	39	15	36	7	1	-
	23.5-28	(4)	47	5[b]	8		1	39
Marine fond	1	(5)	61	0-8	20		<1	10
Savane	30-80	(6)	28	36[b]	28		2	-
Tropo. libre fond	0.5	(5)	37	2-8	43		1	11
Tropo. libre influence continentale	1	(5)	30	-	43		1	-
	3	(7)	56	n.d[2].	21		17	6

Tableau 1.1.2 : Bilans en masse sur la composition de l'aérosol pour différents types de masse d'air.

(1) Zappoli et al, 1999. Contributions calculées par rapport à la fraction fine de l'aérosol, mesurée par un TEOM Ambient Particulate Monitor.
(2) JP Putaud Bologna (communication personnelle). Valeurs relatives à la fraction fine de l'aérosol. Note : la composition de l'aérosol total est très peu différente de la composition de la fraction fine.
(3) Temesi et al, 2000, contributions à la somme des composés analysés par ELPI.
(4) Andrew et al, 2000, Smoky mountains, fraction fine de l'aérosol, contribution à la gravimétrie
(5) Putaud et al. 2000 fraction fine de l'aérosol, contribution à la gravimétrie
(6) Puxbaum et al. 2000. Contributions à la gravimétrie, taille inférieur à 30 µm
(7) Krivacsy et al 2001, Jungfraujoch. Contributions à la somme des composés analysés.

(a) mesuré en tant que carbone inorganique
(b) mesuré en tant que « soil »

[2] N.d. Non determiné

Les études portant sur la composition globale de l'aérosol différencient rarement la fraction soluble de la fraction insoluble de l'aérosol organique, cet aspect sera abordé dans les sections suivantes. Nous remarquons un désaccord entre les mesures plus récentes et la classification d'Heintzenberg, (1989), dans le sens ou les atmosphères urbaines citées dans le *Tableau 1.1.1* comportent (proportionnellement) en général moins de carbone organique que les atmosphères continentales de fond. Ceci n'est pas imputable à des divergences de méthodologie puisqu'un même auteur (Zappoli et al., 1999), relate des proportions de matière carbonée variant de 25% à 50% de la masse totale sur trois sites différents, le pourcentage le plus important correspondant au site le plus propre. Dans le même sens, Putaud et al. (2000) mesurent une proportion d'espèces carbonées plus importante en troposphère libre qu'en couche limite. Cette dernière remarque pourrait être expliquée par un transport plus efficace de la couche limite vers la troposphère libre des composés carbonés principalement présents sur les plus petites particules. Chaque classe de composés citée ci dessus peut être décrite par sa composition. Nous n'entrerons pas dans le détail de la spéciation de tous les composés présents, mais dresserons une esquisse du type de composés habituellement mesurés, avec un intérêt particulier pour les espèces majoritaires.

Composés inorganiques solubles (WSIC)

Etant aisément extractibles et analysables, ces composés ont longtemps représenté le moyen le plus fréquent de décrire la composition de l'aérosol et ils sont abondamment documentés dans la littérature. Cette fraction est, dans une grande majorité des études, analysée par chromatographie ionique (IC), mais elle peut également être analysée par éléctrophorèse capillaire. En milieu continental, la fraction inorganique fine soluble est dominée par les sels de sulfate d'ammonium et de nitrate d'ammonium. De ces trois composés principaux (sulfate, nitrate, ammonium), le sulfate est prépondérant dans tous les types de masses d'air, le nitrate est le moins concentré, malgré une augmentation de sa proportion dans les masses d'air polluées (Zappoli et al., 1999). Le sulfate anthropique est originaire de l'oxydation de SO_2 gazeux, et il est d'usage de définir le sulfate non marin (nss-SO_4^{2-}) comme indicateur du sulfate d'origine anthropique (le sulfate biogénique marin étant peu important en milieu continental de bruit de fond). Les niveaux de nitrate particulaire sont généralement liés aux concentrations en NO_x, elles-mêmes attribuées aux processus de combustion même si la relation entre NO_x et NO_3^- particulaire est complexe et clairement non linéaire, impliquant des processus d'oxydation et des réactions hétérogènes. L'ammonium est lié à la présence de l'ammoniac (NH_3), pouvant être directement émis par la végétation et les activités agricoles, tendant à l'augmentation depuis l'utilisation accrue d'engrais dans l'agriculture (Asman et al., 1988). Une fois dans l'atmosphère, NH_3 réagit soit avec H_2SO_4, soit avec HNO_3 pour former un aérosol fin , ou condense sur un aérosol sulfaté (Lefer and Talbot, 1999).

En milieu marin, le sel de mer devient le composé inorganique soluble le plus abondant. La masse d'aérosols marins présents dans la fraction fine de l'aérosol est faible mais elle atteint tout de même de 7 à 53 % de la masse totale submicronique (Quinn, 2000). Bien que la présence de Chlore en phase particulaire puisse également être due à la condensation de vapeurs de HCl, d'origine anthropique, on mesure souvent un déficit en chlore par rapport à la concentration attendue si les proportions au sodium dans le sel de mer étaient respectées. Ceci indique que le vieillissement d'un aérosol marin engendre une volatilisation de HCl plutôt qu'une condensation. Les réactions les plus probables pour expliquer ce déficit sont impliquent les acides nitrique ou sulfurique :

$$NaCl + HNO_3 \rightarrow HCl + NaNO_3$$

$$H_2SO_4 + 2NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ HCl$$

Composés inorganiques insolubles (WISIC)

La fraction insoluble des composés inorganiques présents dans les particules d'aérosols (assimilée au terme de poussières minérales) est constituée de carbone inorganique, de poussière minérale et de métaux. Le cas particulier de l'aérosol graphitique sera traité séparément. La classification entre WSIC et WISIC est subjective dans la mesure où une partie des poussières minérales sont susceptibles de se solubiliser au contact d'une phase liquide (Desboeufs et al., 1999). La concentration en poussières minérales est, dans ce travail, déterminée par analyse PIXE (Proton Induced X-ray Emission). Cette analyse donne les concentrations élémentaires pour des numéros atomiques compris entre 20 et 50, les concentrations minérales étant alors calculées comme la somme des composés principaux sous forme d'oxydes Al_2O_3, FeO et SiO_2. D'autres techniques, et en particulier le XRF (X-ray fluorescence) permettent des mesures similaires. Lorsque ces mesures ne sont pas accessibles, la fraction minérale insoluble se déduit d'un bilan de masse pour lequel toutes les autres fractions ont été mesurées, et notamment la masse totale des particules. La masse non détectée (ND) est alors assimilée à la fraction non soluble des espèces d'origine minérale. Zappoli et al. (1999) mesurent cette fraction d'après ces hypothèses dans plusieurs types d'aérosols (pollué, rural et aérosol de fond) et trouvent une fraction variant de 0 à 16% de la masse totale. Ces auteurs détectent également la fraction de carbone inorganique insoluble, estimée à 11 et 15% pour des atmosphères urbaine et continentale de fond respectivement.

Carbone organique soluble (WSOC)

Les méthodes d'analyse du carbone et notamment du carbone organique se basent sur la quantité de CO_2 dégagé par la volatilisation des particules lorsqu'on les élève à des hautes températures en atmosphère contrôlée (Cachier, 2000). La température peut être augmentée soit par

paliers, permettant ainsi de déterminer des classes de volatilité (méthode EGA, Evolved Gas Analysis) ; soit directement à la température maximum considérée. La mesure de la concentration en CO_2 se fait à l'aide de plusieurs types de détecteurs (FID, mesure par coulométrie, etc.).

Le carbone organique soluble (WSOC) est la fraction soluble et ceci peut prêter à confusion car des méthodes d'extraction différentes amènent à des concentrations différentes: les filtres peuvent être soit simplement immergés dans l'eau pendant quelques minutes, soit soumis à une agitation vigoureuse ou bien même plongés dans un bain à ultrasons, changeant ainsi l'efficacité de solubilisation. Certaines espèces de carbone organique sont de plus peu solubles et leur solubilisation dépendra alors du temps d'extraction et de la quantité d'eau utilisée. De plus, une fois les particules extraites, il est d'usage de filtrer l'extrait liquide, mais ce n'est pas systématiquement le cas. Par conséquent, la procédure d'extraction influence les concentrations mesurées. Nous garderons ceci en mémoire dans les comparaisons entre les résultats issus de plusieurs types d'analyses de WSOC et qui montrent une grande variabilité. Plus encore que pour le carbone organique, une normalisation des méthodes devrait être envisagée.

Les études néanmoins s'accordent à montrer que le rapport WSOC/OC est élevé. Saxena et Hildemann (1996) notent que 20 à 30 % des espèces carbonées sont constitués de WSOC pour les zones urbaines et rurales. Les travaux de Novakov et Penner (1993) et Novakov et Corrigan (1996) ont clairement mis en évidence la présence de composés organiques solubles (ou partiellement solubles) dans l'eau (WSOC) dans les aérosols issus de combustion de biomasse. Il est donc probable qu'une grande partie des composés WSOC se retrouvent dans la phase aqueuse atmosphérique (voir Chapitres 2 et 3).

La spéciation du carbone organique soluble peut être envisagée *via* la chromatographie en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse (GC MS). Cette méthode d'analyse fournit le catalogue de plusieurs centaines d'espèces, présentes à des concentrations très faibles et difficiles à identifier dans leur totalité. Au moment où Saxena et Hildemann (1996) publiaient leur article, seuls 5 à 20 % de la fraction soluble des composés organiques étaient identifiés. Cet état de connaissance est encore d'actualité puisque d'après Fuzzi, (2002), la proportion de composés organiques identifiés au niveau moléculaire dans la phase solide ne dépasse pas 20 % du carbone organique soluble.

Parmi ces composés figurent des acides mono- et di-carboxyliques, des carbonyles (aldéhydes, cétone), des alcools, des polyols, des polyglycols, des nitrates organiques, des acides aminés et des groupes polyfonctionnels (Saxena and Hildemann, 1996). Les composés solubles organiques les plus fréquemment identifiés sont des acides (et diacides) carboxyliques, en partie parce qu'ils peuvent être mesurés en chromatographie ionique. En milieu marin, Sempéré et Kawamura (1996) mesurent des proportions de diacides de l'ordre de 3% du carbone organique total (TOC), valeur supérieure à celle mesurée dans la zone urbaine de Tokyo (1%). Parmi les diacides, le plus abondant est souvent

l'acide oxalique dans des atmosphères aussi variées que les atmosphères urbaine et arctique (Sempere et Kawamura, 1996 ; Limbeck et Puxbaum, 2000 ; Kawamura et Sagagushi 1999).

Depuis les travaux de Saxena et Hildemann (1996), un effort considérable a porté sur l'identification de la fraction restante des WSOC, ou sur des méthodes « non explicites » d'analyse telle que celle utilisée par (Facchini et al., 2000 ; Decesari et al., 2001 ; Fuzzi et al., 2001) et qui classent les composés organiques suivant le groupe fonctionnel qui les caractérise. Les trois classes proposées pour décrire de manière complète les WSOC (90% des WSOC) sont (1) les composés neutres ou basiques (2) les acides mono- et di-carboxyliques, et (3) les acides polycarboxyliques. La fraction des WSOC encore inconnue pourrait être constituée de composés polycarbonés (C>40) similaires à des substances humiques. La présence de ces composés a effectivement été identifiée dans des brouillards mais aussi dans les nuages orographiques de la station du puy de Dôme (Facchini et al., 2000). Zappoli et al. (1999) trouvent qu'une forte proportion des WSOC est composée d'espèces macromoléculaires dans la fraction fine de l'aérosol de plusieurs sites (rural, continental de fond et pollué), ces composés macromoléculaires étant probablement issus de la combustion de biomasse (Zappoli et al., 1999, Cachier, 1991, Novakov et Corrigan, 1996). En fait, des composés de masse moléculaire supérieure à 1000 Da (environ 100 g mol^{-1}) ont été trouvés dans les précipitations à hauteur de 35-43% du carbone organique soluble dès 1983 par Likens et al. (1983). Ils ont également été mesurés dans des gouttelettes de brouillard par Fuzzi et Zappoli (1996) et Krivacsy et al. (2000). La présence de ces composés macromoléculaires au sein de la phase liquide confirme leur appartenance à la fraction WSOC, à condition que leur source dans cette phase soit bien particulaire et non gazeuse.

L'identification des composés organiques solubles est donc encore lacunaire. Ceci est dû à la grande variété d'espèces en présence, et l'on s'oriente vers des méthodes pouvant décrire ces composés d'une autre manière que par l'identification systématique de leur nature exacte.

Composés organiques insolubles (WISOC)

La concentration des WISOC est généralement déduite de la différence entre le OC total et le WSOC (mesuré par TOC dans des extraits liquides) (Facchini et al., 1999). Leur spéciation peut être étudiée en utilisant des solvants organiques tel que le toluène ou des mélanges d'acétone/dichloro-méthane sur la fraction non solubilisée dans l'eau. Une partie des composés organiques insolubles identifiés sont des acides carboxyliques aliphatiques, des alcools aliphatiques, des hydrocarbures aliphatiques et des HAP (Facchini et al., 1999). Zappoli et al. (1999) mesurent une contribution importante des composés organiques à la fraction insoluble de l'aérosol variant de 27% (site pollué) à 39% (site de fond). De même que pour les composés organiques solubles, l'identification des espèces en présence est loin d'être exhaustive.

Carbone suie/carbone élémentaire/carbone réfractaire

Le carbone suie/élémentaire se définit en général en fonction de la méthode d'analyse employée pour le mesurer, rendant difficile l'homogénéisation des résultats. Le carbone suie (BC) est mesuré par une méthode optique et défini comme matière obstruant le passage de la lumière à une longueur d'onde donnée (principe de mesure d'un aethalomètre), alors que le carbone élémentaire (EC) est mesuré par les méthodes thermique et défini comme ayant une température de volatilisation élevée. La température fixée pour la détermination du carbone élémentaire est toutefois variable, ainsi que la méthodologie globale pour le mesurer. Par exemple, la concentration en carbone élémentaire peut être déduite en autre par (i) de la fraction restante d'un échantillon laissé pendant 24h à 350°C après acidification afin d'éliminer la fraction de carbone total inorganique, et la fraction totale organique (Zappoli et al., 1999), (ii) mais aussi déduite du dernier palier à 750°C d'une succession de paliers d'élévations de température pendant une à deux minutes chacun (Putaud et al., 2000, ce travail). Il existe également plusieurs méthodes mixtes alliant détermination thermique et optique du carbone élémentaire : Thermal-optical transmission (Pio et al., 1993, Birch and Cary, 1996), Thermo-optical reflectance (Chow et al., 1993). Les appellations de carbone suie et carbone élémentaire sont donc des abus de langage puisque l'on ne connaît pas la nature des composés carbonés analysés mais seulement leurs propriétés optiques ou thermiques. D'une part, le carbone défini comme élémentaire n'est pas obligatoirement élémentaire (i.e. graphitique) et peut comporter des groupes fonctionnels organiques (Jacobson et al., 2000), et ne peut constituer qu'une faible part du carbone suie (Cachier, 1998, et références incluses). Le terme de « carbone réfractaire » est proposé en alternative, afin d'éviter les confusions qui découlent de cet abus de langage (Fuzzi, 2002). L'incertitude sur les concentrations en carbone réfractaire ne se répercute pas sur la mesure en carbone total, puisque seul le départage entre carbone organique et carbone élémentaire/réfractaire est délicat. De plus, cette incertitude ne porte que sur de faibles concentrations en regard de la masse totale de particules : pour la grande majorité des études la contribution du carbone élémentaire est inférieure à 5% de la masse totale (Tableau 1.1.2). La source de carbone suie est essentiellement représentée par les processus de combustion.

Incertitudes sur la mesure des composés carbonés

La présence de très nombreux composés pose des problèmes analytiques encore non résolus, et les incertitudes sur la détermination de la masse de OC sont encore extrêmement élevées (de l'ordre de 50%) [*Huebert*, 2000]. Les principales techniques de mesure utilisées posent encore des problèmes en particulier lors de l'échantillonnage, en raison des artefacts (positifs ou négatifs) des vapeurs organiques adsorbées ou désorbées sur les supports de prélèvement.

D'autres artefacts surgissent en addition de ceux qui peuvent être observés pour les composés inorganiques. Le « charring » est un artefact sur la mesure du carbone effectuée par les méthodes thermales. Il correspond à la carbonisation, et non à la volatilisation, d'une partie du carbone organique qui serait alors mesuré en tant que carbone élémentaire (Chow et al. 1993). Un autre sujet d'incertitude est le facteur de conversion entre carbone organique (OC) et matière organique (OM) :

Le facteur de conversion OC/OM

Les méthodes d'analyse thermique des composés carbonés consistent en une première étape durant laquelle les échantillons sont volatilisés, puis une deuxième durant laquelle le CO_2 issu de la combustion est analysé, et donnent ainsi des concentrations en µg de C. Ainsi, pour l'ensemble des mesures carbonées, nous obtenons une information sur la quantité de carbone présent dans l'échantillon, mais pas sur la nature du composé, ni sur la présence ou non de molécules d'oxygène, azote ou soufre associées. La calcul de la masse des composés carbonés à partir de la masse de carbone doit donc faire intervenir un facteur de conversion (=masse moléculaire/masse de C).

[*Gray et al.*, 1986] suggèrent d'utiliser un facteur de conversion de 1.2 à 1.4. Le facteur de 1.2 est une valeur réaliste seulement si le carbone analysé est saturé et composé de longues chaînes d'hydrocarbure et peu de groupes fonctionnels oxygénés [*Zappoli et al.*, 1999]. Dans le cas du carbone organique dissous, il est plus probable de rencontrer au contraire une grande proportion de composés fortement oxygénés [*Saxena and Hildemann*, 1996]. Les facteurs de conversion propres à chaque composé peuvent aller de valeurs proches de 1 (pour les HAP, par exemple) à des valeurs bien plus élevées : l'acide oxalique ayant, par exemple, un facteur de conversion de 3.7. La gamme de facteurs de conversion mesurés *sur des aérosols naturels* (donc sur des aérosols probablement mixtes) s'étend de 1.2 à 2.0 [*Seinfeld*, 1998], la gamme communément utilisée est de 1.4-1.5 [*Baltensperger*, 2001] mais peut aller jusqu'à des valeurs de 1.8-1.9 [*Temesi et al.*, 2001]. En fait, le facteur de conversion reste une donnée intrinsèque à la composition de l'aérosol, et varie en fonction du lieu d'échantillonnage, de la taille de l'aérosol considéré, etc. C'est pourquoi, dans ce travail, nous déduirons notre propre facteur de conversion de nos bilans en masse.

L'incertitude sur le facteur de conversion OC/OM, sur la quantité de carbone volatilisée lors de son échantillonnage, sur la quantité d'eau qui lui est associée lors de la pesée des particules fait de l'incertitude sur la mesure des composés carbonés la principale source d'erreur lors de la fermeture des bilan en masse. L'étude de Andrews et al. (2000) illustre tout à fait cette observation, puisqu'ils observent sur une vingtaine de bilans en masse tirés de la littérature une anti-corrélation entre la masse indéterminée et la concentration en carbone organique.

Toutefois, sur un même échantillon, une intercalibration analytique de 17 groupes de recherche a montré que les résultats concordaient pour la mesure du carbone total (7-9% d'écart type relatif), mais qu'elle pouvait diverger d'un ordre de grandeur pour le carbone élémentaire et des écarts types relatifs de 37 à 45 % ont été mesurés [*Schmid et al.*, 2001]. L'intercomparaison entre

laboratoires pour la mesure de EC, limitée aux analyses tenant compte du charring, montre que les concentrations moyennes sont abaissées de 16 à 24 % (valeur de la surestimation effective lorsque le charring n'est pas pris en compte), et montrent également que l'écart type sur les résultats sont de 14-24% au lieu de 37-45.5% [*Schmid et al.*, 2001].

I-1-3 Distribution en taille des différentes familles chimiques

Le rôle des aérosols dans les processus climatiques, autant du point de vue radiatif que du point de vue de leurs rôle de CCN, est lié à leur taille, autant, sinon plus, qu'à leur composition chimique. Il est donc important de pouvoir déterminer simultanément ces deux paramètres. Nous avons abordé d'une part les principales caractéristiques granulométriques (mesurées par des compteurs optiques ou des analyseurs de mobilité électrique) et, d'autre part, les propriétés chimiques (déterminées par analyse spécifique des particules sur les filtres). En fait, les techniques permettant la détermination à la fois de la granulométrie et de la composition chimique restent pour l'instant limitées puisque seuls les impacteurs en cascade (dont le principe sera décrit ultérieurement dans la section « méthodes de mesures ») permettent de donner la composition chimique de la particule en fonction de sa taille. D'autres techniques sont en développement, utilisant notamment la spectrométrie de masse, mais outre leur coût, elles pêchent encore pour l'instant au niveau de la représentativité des analyses. En outre, les techniques comme celle basée sur la volatilisation des particules (Volatility Tandem Differential Mobility Analyzer –VTDMA-) donnent uniquement une information indirecte sur la composition chimique.

Dans ces conditions il n'est pas étonnant de constater la rareté de mesures exhaustives (en quantité de masse analysée) et précises (en gammes de taille). En effet, d'une part pour les VTDMA, le lien entre volatilité et composition chimique est réduit aux composés de volatilité connue, et difficile à établir lorsque l'aérosol est constitué d'un mélange complexe. D'autre part, en ce qui concerne les impacteurs en cascade, la description complète de l'aérosol nécessite une méthode d'analyse par famille de composés. Ainsi, il est nécessaire de disposer d'une masse suffisante pour pouvoir effectuer plusieurs analyses sur le même échantillon, ou bien posséder plusieurs instruments de prélèvement identiques, chacun destiné à une analyse spécifique. C'est pourquoi de nombreux bilans de masse ont été entrepris sans discrimination en taille de l'aérosol, ou bien avec une coupure grossière fraction sub-/fraction supermicronique, mais rares sont ceux qui portent sur un spectre détaillé. Les auteurs ayant publié sur ce sujet sont à notre connaissance : Turpin et al. (1997) sur l'aérosol désertique en Arizona (6 classes de taille), Neusub et al. (2000) au Portugal durant ACE 2 (6 classes de taille) et Temesi et al. (2001) en zone rurale sur le site de K-Puzta (Hongrie) (6 classes de taille). Toutefois, les déterminations de distributions en taille pour chaque famille de composés

(inorganique /organique) à l'aide d'impacteurs en cascade se multiplient ces dernières années et montrent une certaine cohérence dans l'appartenance d'un composé à la fraction submicronique ou supermicronique.

En ce qui concerne la fraction inorganique, les distributions en taille sont abondamment documentées. Les composés principaux sulfate-ammonium-nitrate sont des composés essentiellement submicroniques dont le comportement, sur cette gamme de taille, est, pour le sulfate et l'ammonium, soit unimodal soit bimodal (Ricard et al., 2001 et références incluses). Le nitrate peut en revanche avoir une composante supermicronique due à l'intéraction de HNO_3 avec du sel de mer ou des poussières. Les composés minoritaires se retrouvent sur les modes sub- et/ou supermicronique suivant l'origine de leur formation. Le potassium, d'origine marine, de combustion de biomasse ou anthropique, se retrouve, par exemple, dans les deux fractions. Un autre exemple plus surprenant est celui du sodium qui bien que servant de traceur de sel de mer, peut néanmoins posséder une fraction submicronique importante en zone urbaine (Ooki et al., submitted in dec. 2001).

La distribution granulométrique des espèces carbonées est plus variable. On observe un comportement bimodal aussi bien pour le carbone organique que pour le carbone élémentaire à la fois en sites urbains et désertiques (Turpin et al., 1997 ; Chen et al., 1997). Les modes principaux se situent entre 0.2 et 0.3 µm dans la fraction submicronique, et entre 6 et 10 µm pour la fraction supermicronique (Chen et al., 1997). Comme pour les composés inorganiques, plusieurs études ont mis en évidence un comportement bimodal des composés organiques dans la gamme de taille submicronique. L'identification de ces espèces montre, pour ces deux modes, des composés aliphatiques, des carbonyles et des organonitrates avec un premier mode autour de 0.2 µm, et un deuxième autour de 0.5 µm, apparaissant parfois autour de 1µm, notamment en atmosphère urbaine (Pickle et al., 1990 ; Mylonas et al., 1991, Novakov and Penner, 1993). Les acides carboxyliques sont présents dans le mode accumulation et le mode supermicronique .

Les sources de production primaire de composés carbonés émettent des aérosols supermicroniques en ce qui concerne les composés végétaux, des aérosols submicroniques en ce qui concerne la production océanique. Les entités biologiques (microbes, bactéries, virus, pollen) peuvent s'étendre de quelques nm à plusieurs centaines de µm (Jacobson et al., 2000). Les processus de combustion produisent essentiellement un aérosol submicronique.

Le mesure simultanée des distributions en taille des composés inorganiques solubles et des composés organiques carbonés montre, une distribution sur des diamètres plus larges pour le carbone organique que pour les inorganiques dans certains cas , et une distribution sur des diamètres plus larges pour les composés inorganiques comparée aux composés carbonés pour d'autres (Turpin et al, 1997).

I-1-4 Quels paramètres de description ?

Au vu de la complexité de la composition de l'aérosol et des difficultés de prélèvement et d'analyse inhérentes à l'obtention d'une description complète des particules atmosphériques, il est d'un grand intérêt de pouvoir décrire l'aérosol à l'aide de critères simplificateurs. Ces critères doivent être adaptés à l'utilisation qui découle de l'information recherchée. Ainsi, l'utilisation des caractéristiques de l'aérosol dans un modèle de croissance en nuage nécessite sa description en terme de solubilité/hygroscopicité, puis plus précisément en terme de tension de surface, type de mélange, etc. ; au contraire, les caractéristiques recherchées pour prendre en compte l'aérosol dans un bilan radiatif seront des paramètres telle que la fraction de matière absorbante. Nous allons définir quelques caractéristiques physiques pouvant dans certains cas se substituer aux caractéristiques chimiques de l'aérosol.

I-1-4-1 Solubilité, Hygroscopicité, tension de surface

La solubilité relative à différents sels organiques et inorganiques est répertoriées dans le Tableau 1.1.3 extrait de Yu (2000). Il est intéressant de voir que les sels de formate et d'acétate sont plus solubles que les sels de sulfate avec le même cation. Notons ici que la limite entre un sel soluble et un sel insoluble est en général fixée à 1g de soluté/100g H_2O.

Ammonium						*Sodium*						*Potassium*					
NO_3	*Cl*	*SO_4*	*Ace*	*For*	*Ox*	*NO_3*	*Cl*	*SO_4*	*Ace*	*For*	*Ox*	*NO_3*	*Cl*	*SO_4*	*Ace*	*For*	*Ox*
118	*30*	*71*	*148*	*102*	*2.5*	*92*	*36*	*-*	*120*	*97*	*3.7*	*13*	*34*	*12*	*253*	*330*	*29*

Tableau 1.1.3 : Solubilités de différents sels, en g/100 ml d'eau froide.

Les fractions solubles et insolubles de l'aérosol peuvent être mesurées à partir d'échantillons récoltés sur un filtre, que l'on plonge dans un liquide d'extraction, la distribution volumique des particules insolubles en suspension est mesurée par un Coulter multisizer. Eichel et al. (1996) calculent ainsi des fractions solubles par gamme de taille, en calculant le rapport au spectre avant extraction. Eichel et al. (1996) obtiennent trois classes de particules : la première (API) à 10% de fraction soluble, la deuxième (APII) à 50% de fraction soluble et la troisième (APIII) à 90% de fraction soluble. Chacune de ces trois classes de particules a une distribution en taille propre. API et APII se trouvent sur les plus petites particules alors que APIII se trouve sur les particules supérieures à 2µm. Puisque ces types de composés, classés suivant leur solubilité, appartiennent à des tailles de particules différentes, elles forment vraisemblablement un mélange externe de particules. Nous pressentons ici que la détention de cette information (solubilité et type de mélange) permet

probablement de tirer des conclusions plus robustes sur le comportement de ces particules en tant que CCN, qu'une information chimique incomplète (analyse de la fraction inorganique, ou organique).

L'hygroscopicité est la mesure d'affinité d'un composé, ou d'une particule avec l'eau. L'humidité relative (RH) de déliquescence de plusieurs sels (Tableau 1.1.4) donne une idée de leur hygroscopicité. Le parallèle peut être fait avec la solubilité de ces sels donnée dans le paragraphe précédent.

Sel	RH de déliquescence (%)
$(NH_4)_2SO_4$	79.9
$(NH_4)HSO_4$	39
$(NH_4)_3H(SO_4)_2$	69
Na_2SO_4	84.2
NH_4NO_3	61.8
NaCl	75.3
$NaNO_3$	74.3
NaCl-$NaNO_3$	68
KCl	84.2
NaCl-KCl	72.7

Tableau 1.1.4: Humidités relatives (RH) de déliquescence pour différents sels (Tang and Munkelwitz, 1993 ;Tang and Munkelwitz, 1994 ;Tang and Munkelwitz, 1994), d'après Finlayson-Pitts and Pitts, 1986

Nous pouvons voir que, bien que le NaCl soit significativement moins soluble que le $NaNO_3$, leurs points de déliquescence sont très proches.D'autre part, la forme sous laquelle ces sels sont mélangés à d'autres sels a une grande influence sur leur point de déliquescence. Ainsi les sels de $NaNO_3$ et NaCl ont tous deux un point de déliquescence à 75 % d'RH. Un mélange de NaCl et $NaNO_3$ a en revanche une RH de déliquescence de 68%. De même, le type d'association entre sulfate et ammonium influe sur le point de déliquescence du sel. Ainsi, il est possible d'affirmer que la solubilité intrinsèque d'un sel ne suffit pas à écrire la manière dont il peut réagir en présence d'eau ; l'état de mélange de cet aérosol est un facteur extrêmement important à prendre en compte.

Nous nous intéressons particulièrement à la quantité d'eau associée aux particules pour des valeurs d'humidité relative proches de 50%, RH ambiante lors des pesées de particules. Les mesures trouvées dans la littérature pour ce point précis seront abordées dans la section « Méthodes de mesure/ Gravimétrie ».

En pratique, sur des particules réelles, la mesure de l'hygroscopicité par gamme de taille nécessite l'utilisation d'un HTDMA (Humidity Tandem Differential Mobility Analyzer), qui détermine un facteur de grossissement. Le facteur de grossissement est défini comme le rapport entre le diamètre d'une particule hydratée à une humidité relative (RH) donnée et son diamètre à l'état sec (moins de 20% de RH). Nous nous intéresserons plus particulièrement aux facteurs de grossissement des particules dans le cadre de la fermeture d'un bilan en masse. Toutes les études portant sur l'hygroscopicité des particules mesurée à l'aide d'HTDMA mettent en évidence l'existence de particules d'hygroscopicités très différentes. Dans la majeure partie des études, deux modes d'hygroscopicité apparaissent définis comme « plus hygroscopique » et « moins

hygroscopique » (Zhang et al., 1993; Svenningsson et al., 1992 ; Swietlicki, 1999). Au mont Kleiner Feldberg, le mode « plus hygroscopique » contient une fraction soluble de 50% en masse, diminuant à 5% pour le mode « moins hygroscopique » (Svenningsson et al., 1994). D'autres études ont montré une continuité des propriétés hygroscopiques des particules sans pouvoir en identifier clairement les deux modes (Vallée du Pô, Berg et al., 1998). On peut définir un comportement hygroscopique par classe de taille. Le mode grossier est caractérisé, d'après Wells (1996), par une fraction hygroscopique plus importante que le mode fin.

Relier hygroscopicité et composition chimique n'est pas forcément trivial. Par exemple, la condensation de matériel organique à la surface de particules d'aérosols, comme mentionné précédemment, peut modifier ses propriétés hygroscopiques (Facchini et al., 2000 ; Andrews and Larson, 1993 ;Li et al., 1998). De même, certains produits non volatiles de réactions en phase liquide peuvent, après évaporation du nuage, rester en phase particulaire et modifier la physico-chimie des particules et par conséquent, leur hygroscopicité. Ces aspects seront abordés ultérieurement dans le Chapitre 2 consacré aux propriétés des CCN.

La tension de surface est un élément clé dans la paramétrisation de la théorie de nucléation. Elle peut se mesurer à l'aide d'un tensiomètre à bulles (Loglio et al., 1998), par une méthode basée sur la symétrie axiale de la forme des gouttelettes. En fait, la tension de surface pourrait se révéler un paramètre plus judicieux à connaître que la composition chimique complète des particules d'aérosol : si la particule se comporte vis a vis de son environnement comme la composition de sa couche de surface en première approche, alors cette information de tension de surface est plus utile que la proportion de chacun des composés dans la composition totale. On sait à présent que la présence de certains composés organiques peut modifier la tension de surface des aérosols humides (Shulman et al., 1996). Plusieurs auteurs ont mis en évidence la modification de l'aérosol par condensation de gaz à sa surface, durant son transport dans l'atmosphère (Cachier, 1998, et références incluses). Les récents travaux de Facchini et al. (2000) montrent une corrélation entre concentration en WSOC et décroissance de la tension de surface par rapport à l'eau pure. D'autres auteurs mentionnent au contraire une inhibition de l'activation des particules de sels inorganiques par l'addition de surfactants organiques (Li et al., 1998). La relation entre CCN et film de surface sera abordée dans la section « influence de l'état de mélange de l'aérosol » du prochain chapitre.

I-1-4-2 Propriétés optiques

Bien que cet aspect ne relève pas directement de notre travail sur les relations aérosol/nuage, nous avons, dans le présent chapitre, clairement identifié, au puy de Dôme, plusieurs typologies d'aérosols. Il est donc intéressant de comprendre comment ces différentes typologies, différenciées sur la base de leur granulométrie et de leur composition chimique interagissent avec le rayonnement

solaire. Les paramètres caractérisant les propriétés optiques de l'atmosphère sont directement liés, entre autres, à la concentration et à la composition chimique de l'aérosol. On peut calculer un Coefficient de Diffusion et d'Absorption Massiques pour une longueur d'onde donnée λ pour chaque espèce i ($CDM_{i,\lambda}$ et $CAM_{i,\lambda}$). La mesure d'absorption du rayonnement due à un mélange d'aérosols de natures différentes est calculée à partir des coefficients d'absorption massiques de chaque espèce de la manière suivante :

$$\sigma_{ap,\lambda}=\Sigma CAM_i*[i]$$

où [i] est la concentration particulaire de l'espèce i. $\sigma_{ap,\lambda}$ est généralement étroitement lié à la concentration en carbone suie, dont le CAM est très supérieur à celui des autres composés. Par conséquent, ce coefficient d'absorption peut également être dérivé des mesures d'atténuation mesurées par un aéthalomètre dont le principe est basé sur l'atténuation d'un signal à une longueur d'onde donnée provoquée par l'échantillon sur filtre. La quantité de carbone suie n'est pas le seul facteur déterminant dans la détermination du pouvoir absorbant des particules atmosphériques, les propriétés optiques de l'aérosol dépendent de leur forme, de leur taille, et de leur état de mélange avec d'autres composés (Cachier, 1998). D'après Haywood and Shine (1995) et Fuller et al. (1999), le mélange interne du carbone suie avec d'autres espèces non absorbantes telle que le sulfate augmente l'efficacité d'absorption du carbone suie, parce que la particule incluse agit comme une lentille concentrant plus de lumière sur le noyau absorbant. Ceci pourrait faire du carbone suie le deuxième composé le plus important dans le réchauffement global (forçage positif direct) (Jacobson et al. 2000).

De même, pour les propriétés de diffusion, il est possible, soit de calculer un coefficient de diffusion ($\sigma_{sp,\lambda}$) à partir des CDM de chaque espèce, soit de mesurer directement $\sigma_{sp,\lambda}$ à l'aide d'un néphélomètre, sans avoir recours à la connaissance de la composition chimique exacte de l'aérosol.

I-1-4-3 Volatilité

Comme nous l'avons mentionné précédemment, certaines études utilisent la température de volatilisation (que nous désignerons ici sous le terme de volatilité) des composés particulaires pour en déduire leur composition chimique. De nombreux travaux, dont ceux de O'Dowd (1992) and Jennings (1994) portent sur la mesure des températures de volatilisation des aérosols naturels à l'aide de VTDMA. Ainsi, il est théoriquement possible de connaître la composition d'une particule d'aérosol, son degré de mélange, et la façon dont l'aérosol est mélangé (en surface, coalescence de cristaux) à l'aide d'une mesure de volatilité, même si en pratique toutes ces informations sont difficiles à tirer d'une seule mesure. La volatilité est une mesure physique qui peut également donner une information sur le comportement de la particule. Un composé volatile hydrophobe, après avoir subit plusieurs transformations dans l'atmosphère, peut avoir une volatilité amoindrie, ainsi qu'une hygroscopicité augmentée. Le lien entre volatilité et hygroscopicité est une voie peu explorée à ce jour, en raison de la

complexité des instruments nécessaires. Une étude portant sur les particules de carbone organique issues de la combustion de cellulose en laboratoire montre qu'à la source, plus l'aérosol carboné est volatile, plus il est soluble et hygroscopique (Novakov et Penner, 1993; Novakov et Corrigan, 1996). Nous utilisons le principe de volatilité dans nos mesures de carbone organique pour différencier des classes de composés même si cette technique n'est pas directement comparable avec celle du VTDMA.

Sur des aérosols non naturels, plusieurs paramètres *a priori* liés à leur volatilité peuvent être mesurés. Les valeurs de températures de fusion et d'ébullition des sels d'ammonium, sodium et potassium sont donnés dans le Tableau 1.1.5, d'après les travaux de Yu (2000).

		Point de fusion	Point d'ébullition
Ammonium			
	Nitrate	170	210
	Chlore	Subl 340	520
	Sulfate	Se décompose à 235	
	Acetate	114	Se décompose
	Formate	116	Se décompose à 180
	Oxalate	-	-
Sodium			
	Nitrate	307	Se décompose à 380
	Chlore	801	1413
	Sulfate	884	
	Acetate	324	
	Formate	253	Se décompose à 380
	Oxalate		
Potassium			
	Nitrate	334	Se décompose à 400
	Chlore	770	Subl 1500
	Sulfate	558	1689
	Acetate	292	-
	Formate	167.5	Se décompose
	Oxalate		

Tableau 1.1.5 : Températures de fusion et d'ébullition des sels d'ammonium, sodium et potassium.

Les acides monocarboxyliques sont principalement présents dans la phase gazeuse aux températures et pressions atmosphériques usuelles, à cause de leur pression de vapeur élevée, alors que l'acide oxalique est principalement sous forme particulaire. Ces données seront utiles pour évaluer l'éventuelle volatilisation de certains composés lors de leur échantillonnage.

I-1-5 Niveaux de concentrations en troposphère libre

Le *Tableau 1.1.6* donne les concentrations des principaux composés de l'aérosol mesurés sur chacun des sites d'altitude sélectionnés pour comparaison avec le puy de Dôme. Des variations saisonnières sont, dans la littérature, clairement observées pour la plupart de ces sites (non visibles sur le Tableau 1.1.6), autant pour les composés ioniques inorganiques que pour les composés carbonés (Kasper and Puxbaum, 1998, Lavanchy et al., 1999). On trouve généralement des concentrations maximales en été et des concentrations minimales en hiver (Kasper and Puxbaum, 1998). Ces variations sont également observées sur les concentrations en nombre de particules. Elles sont attribuées à des facteurs météorologiques et en particulier au fait que les sites d'altitude sont situés en troposphère libre l'hiver mais subissent des entrées plus importantes en provenance de la couche limite en été, dues à l'augmentation de l'altitude de la couche d'inversion (Baltensperger et al., 1997).

$ng.m^{-3}$		SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	OA	OC		BC-EC
						WSOC	WIOC	
Sonnblick	(1)	750-1900	70-450	190-615				
	(2)				248			
Jungfraujoch	(3)	1070±790	300±140	340±240		630±230	530±200	190±80
	(4a)	740	340	210				
	(4b)	1350	620	240				
Rax	(5)							430-720
GDF	(6)	500-3700						200-800
Kleiner Feldberg	(7)	20-350						100-1000

Tableau 1.1.6: Récapitulatif des niveaux de concentrations particulaires des composés usuels, mesurés sur les sites d'altitude en Europe.(1) Kasper and Puxbaum, (1998) February-March (92/93), (2) Limbeck and Puxbaum 1999 mai97 (3) Krivacsy (2001) été 98 moyennes et écarts types sur huit échantillons(4a) Schwikowski 1995, March 90 (4b) Schwikowski 1995, Saharan dust (5) Hitzenberger (2001) (April99-March00) (6) Great Dun Fell (Angleterre) Gieray 97 spring93 (7) Hallberg94, fall90

On observe également une diminution des concentrations en composés inorganiques, comme le sulfate, en fonction de l'altitude (Preunkert et al., in press). Néanmoins, en hiver ce gradient est inférieur d'un facteur 2 entre des sites tels que Schauinsland (Allemagne), d'altitude similaire au puy de Dôme, et des sites tels que Jungfraujoch et Sonnblick (3500 et 3000 m) (Preunkert et al., in press).

I-1-6 Conclusions

Les bilans en masse descriptifs de la composition chimique de l'aérosol sont récents dans la littérature, et encore sujets à de larges incertitudes, notamment en raison de la difficulté à décrire la fraction carbonée. D'une part, le prélèvement est sujet à une grande quantité d'artefacts tels que l'adsorption et la volatilisation de composés volatils ou semi-volatils sur les collecteurs. D'autre part, les méthodes d'analyse de la partie carbonée de l'aérosol sont encore variées dans leur principe et donnent des résultats qui peuvent différer d'un facteur 3 pour le carbone total et d'un facteur 6 pour le carbone suie (Even et al., 2002, Eurotrac Symposium). Bien que la masse de carbone organique (OC) soit, à présent, assez communément mesurée, la méconnaissance de la nature des composés organiques individuels la composant induit une grande incertitude sur l'évaluation de la quantité de matière organique (OM). De ce fait, il reste difficile de savoir si les bilans en masse sont bouclés ou si la différence entre masse pesée et masse analysée est due à des composés non analysés, ou perdus.

En ce qui concerne les distributions en taille, il en résulte que seules les espèces inorganiques solubles sont assez bien documentées dans les zones marines et urbaines. Peu de distributions en taille sont accessibles pour les sites de bruit fond comme le puy de Dôme. Il n'existe d'ailleurs aucune publication de ce type relative à des sites d'altitude en France. En fait, la caractérisation des différentes typologies d'aérosols se base encore très souvent sur les distributions de Jaenicke (1993) pour les caractéristiques physiques, et sur les travaux de Heintzenberg (1989) pour les caractéristiques chimiques. Peu de travaux relatent de distributions de composés chimiques de manière complète (en variétés de composés) et spécifique (en type de masse d'air et zone d'étude), et le besoin de ce genre d'information est réel pour les modélisateurs.

Notre travail tentera d'apporter une information supplémentaire à cet effort pour comprendre et caractériser les particularités de l'aérosol dans la troposphère libre au dessus du continent Européen. Auparavant, une description des méthodes utilisées pour parvenir à ce résultat s'impose.

Deuxième section

I-2 Collecte et méthodes de mesures des aérosols au puy de Dôme

Le paragraphe précédent nous a permis de discuter des principales caractéristiques physico-chimiques des aérosols en nous focalisant plus particulièrement sur les sites caractéristiques de la troposphère libre. Nous avons donné quelques ordres de grandeur des concentrations atmosphériques pour différents types de masses d'air et pour des sites comparables au site du puy de Dôme et nous avons succintement abordé les méthodes d'analyses les plus communément utilisées. Nous allons à présent aborder les méthodes de prélèvement et d'analyse de la phase particulaire utilisées dans ce travail

I-2-1 Méthodes de Prélèvement

L'échantillonnage des aérosols mené au puy de Dôme pendant les campagnes hivernales 2000 et 2001 a eu pour but de déterminer la distribution en taille des espèces qui les composent, pour différents types de masses d'air. Ces distributions sont obtenues dans des conditions de température et d'humidité relative extérieures variables d'un échantillon à l'autre mais aussi pendant la durée d'un échantillonnage. Or, il est clair, au vu des facteurs de grossissement donnés dans la littérature (de l'ordre de 1.8 pour du sulfate d'ammonium entre 20% et 90% RH), que la taille d'une particule dépend fortement de l'humidité relative ambiante. Il est donc nécessaire de pouvoir contrôler les conditions d'échantillonnage.

I-2-1-1 Entrée d'air: le Whole Air Inlet

L'objectif du WAI est de permettre d'une part un contrôle de l'humidité relative afin de pouvoir comparer les distributions en taille des particules d'aérosol, et d'autre part de pouvoir efficacement échantillonner les gouttelettes de nuage et de les évaporer pour s'affranchir de l'artéfact produit par la formation de nuage à la station. Enfin, la prise d'air doit également pouvoir être utilisée en continu dans des conditions givrantes comme celles rencontrées au puy de Dôme.

L'entrée WAI est située sur le toit de la station de mesure, à 12 m au-dessus du sol. Elle a été construite, dans les ateliers de l'OPGC, à partir des plans des prises d'air utilisées par le laboratoire CMDL-NOAA pour leur réseau de mesure de bruit de fond. Le WAI est représenté schématiquement sur la Figure 1.2.1.

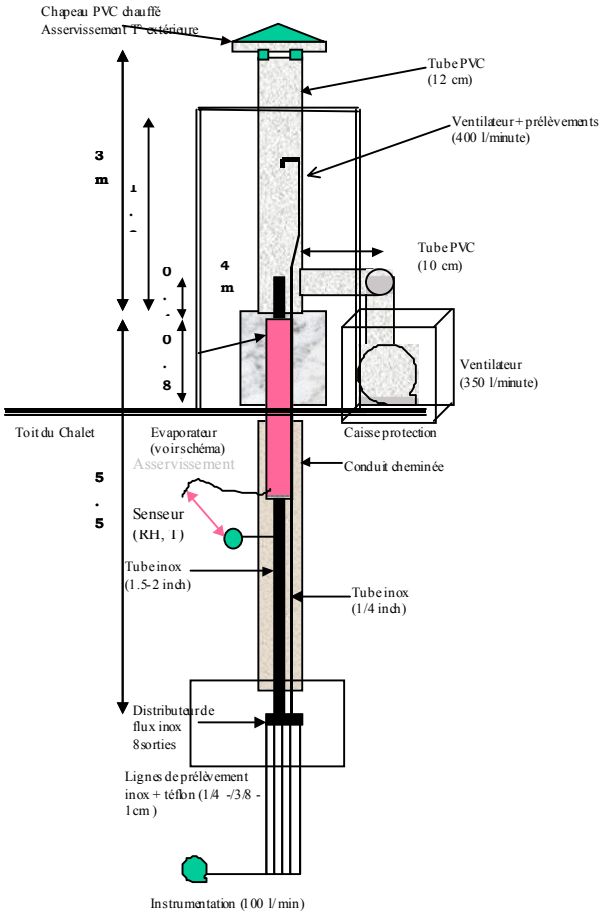


Figure 1.2.1 : Schéma du WAI

La prise d'entrée est constituée d'une tête de prélèvement dégivrée par des résistances de 600W activées dès que la température extérieure s'abaisse en dessous de 5°C. On remarque (*Figure 1.2.2 (a)*) que ce système est efficace même dans des conditions très défavorables. Le chapeau d'entrée est connecté à un conduit en PVC de 12 cm de diamètre et une aspiration de 350 l min^{-1} (450 l min^{-1} en tenant compte du flux de prélèvement) est assurée par une turbine située sur le toit du chalet.

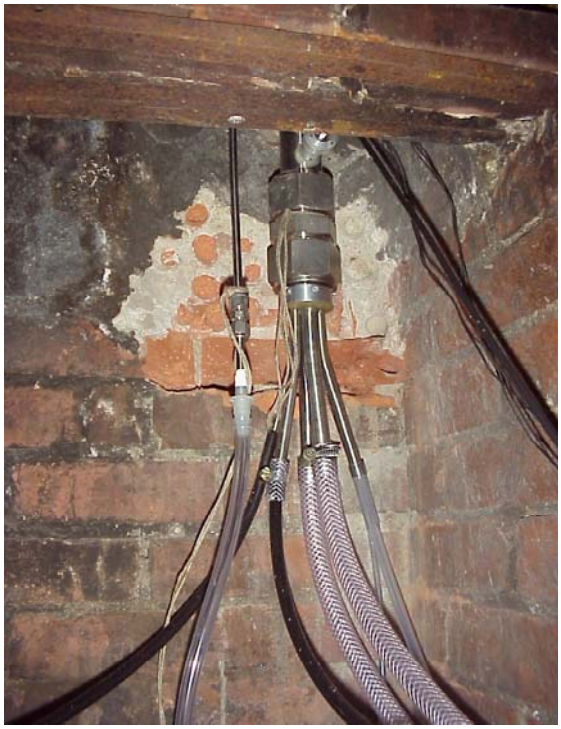
Ce débit et la dimension du tube de prélèvement sont dictés par la nécessité de prendre en compte, pour un échantillonnage efficace des gouttes, la distance d'arrêt de particules de 20 µm dans des conditions de vent supérieures à 10 m s^{-1} (Hinds, 1996). La première campagne de mesure PDD2000 ayant mis en évidence des pertes importantes en conditions de vents forts (Dupuy, thèse en cours), des grilles ont été installées pour abaisser la vitesse du vent horizontal à l'entrée (*Figure 1.2.2 (a)*). Les grilles engendrent un écoulement perturbé, ayant pour conséquence une augmentation de l'efficacité d'échantillonnage des gouttelettes de nuage (Dupuy, thèse en cours). La vitesse d'un vent de 7 m s^{-1} est abaissée à 2 m s^{-1}.

Une prise d'air en acier inoxydable (diamètre extérieur 5 cm) permet un échantillonnage iso-cinétique dans le tube PVC. Le tube inox rejoint la pièce de prélèvement à l'intérieur du chalet *via* l'ancien conduit de cheminée. Ce tube, dans lequel les conditions de flux sont turbulentes pour éviter des dépôts par thermo-phorèse, est équipé d'un évaporateur constitué de résistances chauffantes, sur une longeur d'un mètre environ et permettant de maintenir une humidité relative voisine de 50%. L'humidité est contrôlée par un capteur VAISALA en bas du tube inox.

(a)

Figures 1.2.2: (a) Vue du WAI avec le dégivrage en fonctionnement et les grilles destinées à l'abaissement de la vitesse horizontale du vent (b) Séparateur de flux en sortie du WAI

(b)



Au niveau de la pièce, le flux d'air est divisé par un séparateur dans 6 conduits de différents diamètres permettant, en répartissant astucieusement les prélèvements, d'assurer une certaine iso-cinéticité du flux. Le séparateur de flux est montré sur la *Figure 1.2.2 (b)*. Les longueurs de tubes doivent être minimales pour éviter les phénomènes électrostatiques pour les petites particules, les

phénomènes d'impaction pour les grosses particules et les phénomènes de collage sur les parois des tubes pour les gaz. Nous avons travaillé avec des tubes en téflon pour les gaz et des tubes en silicone pour les particules.

Une calibration du WAI a été effectuée en regard de l'efficacité de collecte des particules et des gaz, et une description succincte des tests et résultats sera présenté ultérieurement (section I.2.3.1).

I-2-1-2 Echantillonnage des particules : les impacteurs en cascade basse pression

Le prélèvement des particules d'aérosols s'est effectué à l'aide d'impacteurs en cascade (Hinds, 1998). Le principe de fonctionnement est le suivant : le flux d'air est amené à des vitesses croissantes à travers une succession d'orifices suivis de plaques d'impactions. Les particules dont l'inertie est grande (particules de grande taille) sont impactées sur les premières plaques rencontrées, alors que les particules de faible inertie sont impactées sur les support situés plus en profondeur dans l'appareil. Ainsi, les particules d'aérosols sont séparées et collectées par gamme de taille décroissante. Quatre types d'impacteurs ont été utilisés lors des deux campagnes de prélèvement : trois impacteurs en cascade basse pression 13 étages (DEKATI) de type ELPI de 10, 20 et 30 l min^{-1}, ainsi qu'un impacteur de type SDI 12 étages de 11 l min^{-1}. Le montage expérimental est visible sur la *Figure 1.2.3*.

Figure 1.2.3: Vue du montage expérimental pour l'échantillonnage des aérosols en aval du WAI a l'aide d'impacteurs en cascade

Deux impacteurs ELPI 20 et 10 l min^{-1} et l'impacteur SDI ont fonctionné simultanément en aval du WAI pendant la campagne 2000, remplacés par deux impacteurs ELPI 20 et 30 l min^{-1} pendant la campagne 2001. Le diamètre pour lequel 50% des particules de cette taille sont impactées sur le support d'impaction de l'étage considéré est appelé diamètre de coupure et noté Dp_{50}. Les particules sont donc selectionnées en fonction, non d'un diamètre réel, mais d'un diamètre aérodynamique correspondant à une particule sphérique de densité 1 g cm^{-3} équivalente, ayant la même vitesse de chute que la particule considérée (Hinds, 1998).

Les diamètres de coupure sont donnés dans le *Tableau 1.2.1*, ainsi que les pressions correspondant aux différents étages. Sur l'étage i, les particules échantillonnées sont de taille comprise

entre le diamètre $Dp_{50}(i)$ et le diamètre $Dp_{50}(i+1)$. Nous avons calculé un diamètre géométrique médian (GMD_i) pour l'ensemble des particules récoltées sur cet étage i d'après la relation suivante:

$$GMD_i = \sqrt{Dp50_i * Dp50_{i+1}}$$

Impacteur	*ELPI 30*	*ELPI 20*	*ELPI 10*	*SDI*
Débit (l/mn)		*18.34*	*9.2*	*11*
Dp50% (µm)				
Etage 1	*0.030*	*0.032*	*0.032*	*0.045*
Etage 2	*0.060*	*0.063*	*0.064*	*0.086*
Etage 3	*0.108*	*0.108*	*0.109*	*0.153*
Etage 4	*0.17*	*0.174*	*0.172*	*0.231*
Etage 5	*0.26*	*0.266*	*0.265*	*0.343*
Etage 6	*0.40*	*0.409*	*0.407*	*0.591*
Etage 7	*0.65*	*0.662*	*0.660*	*0.796*
Etage 8	*1*	*1.030*	*1.030*	*1.060*
Etage 9	*1.6*	*1.670*	*1.660*	*1.660*
Etage 10	*2.5*	*2.54*	*2.54*	*2.68*
Etage 11	*4.4*	*4.12*	*4.11*	*4.08*
Etage 12	*6.8*	*6.87*	*6.91*	*8.39*
Etage 13	*9.97*	*10.6*	*10.5*	

Tableau 1.2.1 : Diamètres de coupure correspondants aux étages des différents impacteurs en cascade utilisés pendant les campagnes 2000 et 2001.

Les approximations sur la taille des particules collectées, inhérentes à l'utilisation des impacteurs en cascade peuvent être dues :

(i) au fait que les diamètres de coupure définis pour chaque étage sont des diamètres aérodynamiques. Les particules de densité très différente de 1 g cm^{-3} peuvent donc avoir un diamètre réel différent du diamètre aérodynamique. De même, les particules de forme très allongée ont une taille assimilée au diamètre d'une sphère.

(ii) à la possibilité de rebonds de particules sur la surface d'impaction engendrant leur échantillonnage sur des étages inférieurs, et donc une sous estimation de leur taille. L'utilisation de graisse est utilisée pour réduire cet artefact. Dans notre cas, nous n'y avons pas eu recours, premièrement parce qu'elle pose des problème dans l'analyse de composés carbonés (Vasilou, 1999), et deuxièmement, parce que nous travaillons à des RH proches de 50% pour lesquelles les particules sont raisonnablement « collantes ». Enfin, la présence de particules minérales (plus sensibles aux phénomènes de rebond) reste limitée. La comparaison des impacteurs ELPI et SDI que nous présenterons par la suite ne montre pas de décalage des pics de distributions dimensionnelles indiquant que le rebond n'est pas favorisé sur un impacteur par rapport à un autre, bien que leur fonctionnement soient différents.

Des artefacts sur la mesure des composés chimiques inhérents à l'utilisation des impacteurs en cascade peuvent être dus :

(i) à la condensation de composés volatiles sur les supports d'impaction ou sur les particules déjà impactées. Cet artefact est peu probable dans un impacteur en cascade du fait des basses pressions créées à l'intérieur de l'appareil.

(ii) à l'évaporation de composés semi-volatiles après leur échantillonnage sous forme particulaire.

En ce qui concerne le nitrate d'ammonium, ten Brinck et al. (2000) mesurent des pertes négligeables pour des températures inférieures à 40°C. Sachant que ces pertes sont supérieures à celles qui pourraient être observée pour un aérosol mixte (sulfate d'ammonium/nitrate d'ammonium), nous pouvons considérer que les artefacts pour les composés inorganiques sont négligeables dans nos conditions d'échantillonnage. En ce qui concerne les pertes de composés organiques, l'échantillonnage sur des supports d'impaction en aluminium élude les problèmes d'absorption sur le support, habituellement observé sur des supports en quartz ou téflon. Les pertes en charge lors de la filtration de particules atmosphériques tendent à favoriser la volatilisation de certains composés (Turpin et al., 2000). Cet artefact est réduit dans les impacteurs qui semblent plus adaptés à la collecte de composés organiques particulaires. En règle générale, les pertes mesurées dans les impacteurs en cascade sont minimales lorsque l'échantillonnage des particules est fait à humidité relative contrôlée autour de 50% (Vasilou et al., 1999), et elles sont inférieures aux pertes observées lors de l'échantillonnage de particules sur des filtres (Zhang et McMurry, 1992; Ricard et al., 2002) .

Protocole de prélèvement d'un échantillon

Les impacteurs sont chargés et déchargés sur site sous une hotte à flux laminaire (classe 100) équipée d'un filtre à charbons actifs. Les supports d'impaction utilisés varient en fonction de l'analyse. Pour les analyses en chromatographie ionique, des supports en Téflon et en Polycarbonate ont été utilisés pendant les campagne 2000 et 2001 respectivement. Les analyses PIXE ont été effectuées après prélèvement sur des supports d'impaction en Polycarbonate ; les analyses de carbone après échantillonnage sur des supports d'impaction en aluminium. Seuls les filtres en téflon et en aluminium sont préalablement conditionnés par un triple lavage dans des bains d'eau ultrapure (18.2 mΩ cm)et de méthanol. Entre deux prélèvements et jusqu'à analyse, les échantillons sont placés dans des boites de Petri plates de type analyslide, scellées et stockées à –8 °C.

Exploitation des spectres

Les différents impacteurs sont destinés à prélever chacun un échantillon prévu pour un type d'analyse spécifique. Pour une taille de particule donnée, la composition chimique complète de cette particule sera connue si l'on parvient à réunir les informations provenant de chaque analyse chimique

correspondant à cette taille précise. Les différents impacteurs utilisés ne possédant pas les même diamètres de coupure, il est donc nécessaire de « lisser » les données discrètes issues des différents impacteurs en cascade. Plusieurs méthodes ont été testées.

La méthode usuelle est la méthode de restitution des concentrations intermédiaires à deux diamètres de coupure à l'aide des courbes d'efficacité d'impaction propres à chaque étage de l'impacteur, par un programme d'inversion. Le programme MICRON (Wolfenbarger et Seinfeld, 1990) nous a été fourni par Risto Hillamo dans une version adaptée à l'inversion des données de l'impacteur SDI d'après la calibration de Maenhaut et al. (1996). Un travail d'adaptation a du être effectué à la suite des campagnes au puy de Dôme pour que ce programme puisse être appliqué aux données issues des impacteurs ELPI, en utilisant les courbes d'efficacité d'impaction issues de la calibration de Marjamäki et al. (2000). Outres ces courbes d'efficacité, les données d'entrée dans le programme sont la pression et la température de prélèvement, ainsi que les concentrations correspondant à chaque étage, assorties d'une estimation de l'incertitude sur ces concentrations. En sortie, le programme fournit un spectre quasi-continu comportant les concentrations correspondant à 90 classes de tailles allant de 40 nm à 20 µm. Un exemple de distributions inversées est donné *Figure 1.2.4*. Il est également possible, sans tenir compte de l'efficacité de chacun des étages, de lisser les spectres par une méthode d'interpolation linéaire entre les Dp_{50} correspondant à deux étages successifs. Nous avons pour cela utilisé la fonction d'interpolation de Matlab « INTERP1 ».

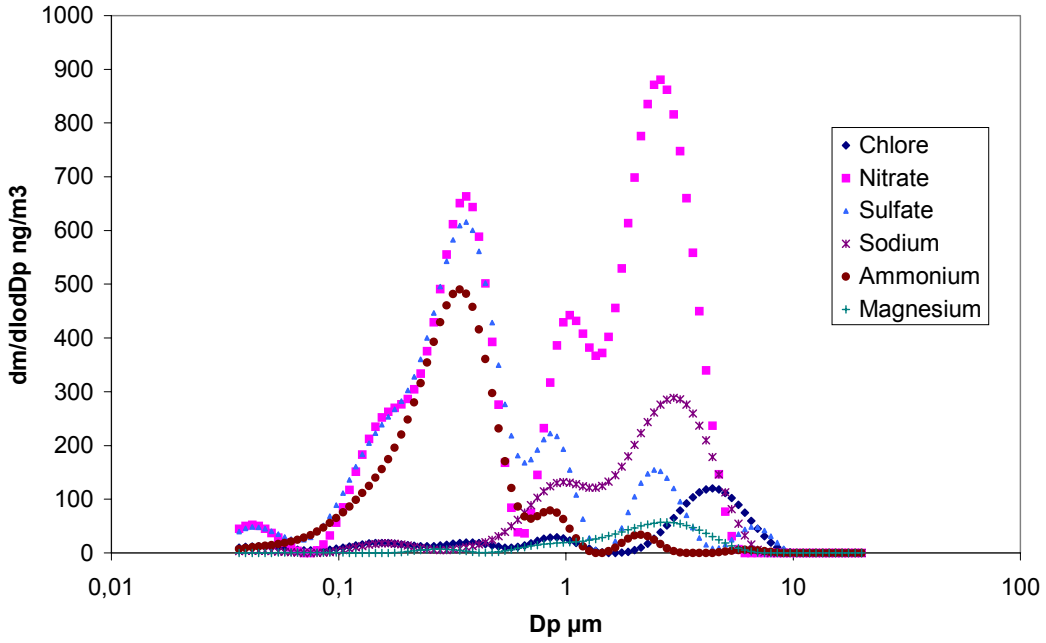


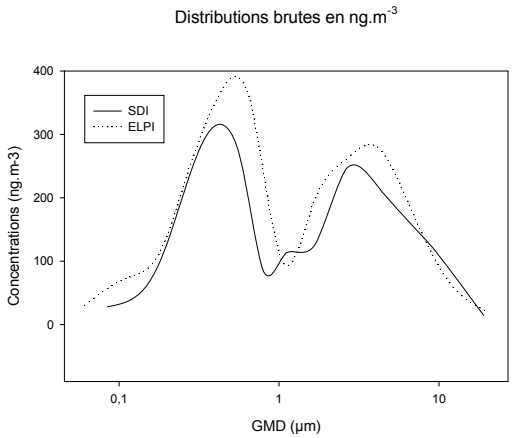
Figure 1.2.4 : Exemple de spectres dimensionnels obtenus par inversion par MICRON sur plusieurs composés. On peut voir que l'inversion donne une image complexe et une grande quantité de modes qui ne sont peut être pas représentatifs de la réalité.

La comparaison des deux méthodes montre que les courbes lissées résultantes sont assez similaires (*Figures 1.2.5 (a) et (b)*). En effet, les courbes d'efficacité d'impaction sont proches des courbes théoriques, leur pente (rapport entre l'efficacité 70% et l'efficacité 30%) étant proche de l'unité puisque comprise entre 1.09 et 1.31 [*Marjamäki et al.*, 2000]. Néanmoins, il existe quelques divergences entre les deux méthodes, notamment pour les faibles concentrations pour lesquelles l'incertitude estimée est grande. Les échantillons de faibles concentrations correspondant fréquemment aux très petites ou très grosses particules (étages extrêmes des impacteurs), il arrive que le programme MICRON crée des modes supplémentaires par rapport à l'interpolation directe des données. Le mode peut être éliminé en augmentant l'incertitude sur la mesure.

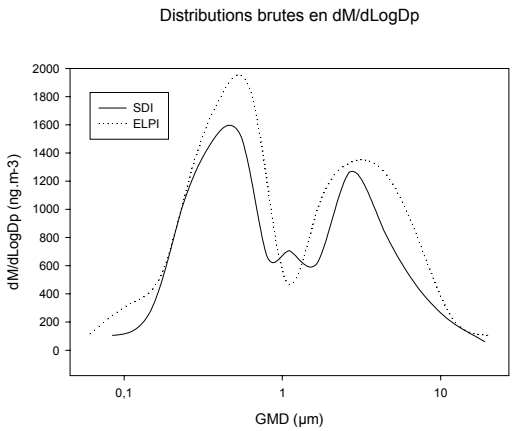
Afin d'évaluer la justesse du traitement des données sur les différents impacteurs, nous avons observé les distributions obtenues en parallèle par SDI et ELPI dont les débits de fonctionnement respectifs et le nombre d'étages sont différents. Ils ont fonctionné dans les mêmes conditions et doivent idéalement permettre de reproduire les même distributions en taille. Les distributions brutes (*Figures 1.2.5 (a) et (c)*) montrent, en amont du traitement des données des concentrations sont très similaires. En théorie, les *Figures 1.2.5 (a) et (c)* devraient être présentées sous forme d'histogrammes puisque l'échantillonnage correspond à des concentrations massiques par classe de taille; nous avons cependant choisi une représentation sous forme de courbes pour faciliter la comparaison des distributions.

En fait, il est d'usage, et mathématiquement plus rigoureux, de représenter les distributions sous forme de courbe lorsque les concentrations massiques ont été normalisées par les largeurs des classes de taille (ou par le logarithme des valeurs normalisées des classes de taille). Ceci est calculé pour passer de concentrations en masse ($ng.m^{-3}$) en dM/dLogDp ($ng.m^{-3}$).

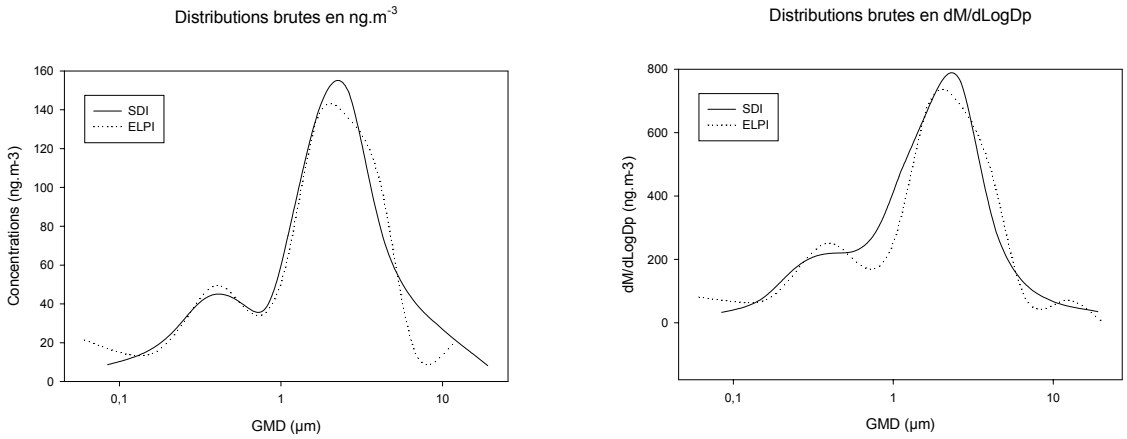
(a)



(b)



(c) (d)

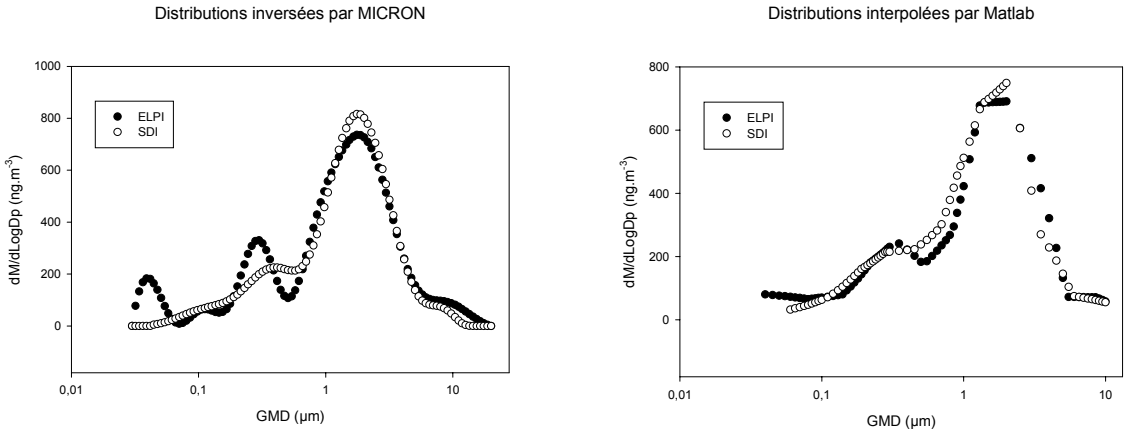


Figures 1.2.5 : Comparaison des données brutes avec le spectre calculé en dM/dLogDp pour (a) et (b) une échantillon de distribution bimodale (c) et (d) un échantillon de distribution supermicronique marquée.

Les spectres, après cette transformation, sont représentés *Figures 1.2.5 (b) et (d)*. Les spectres en ng.m^{-3} et en dM/dLog sont assez proches car les impacteurs sont construits de telle sorte que les gammes de tailles correspondant à chaque étage soient sensiblement de la même largeur logarithmique (augmentation exponentielle des diamètres de coupure) .

Une observation importante peut être tirée de la comparaison des distributions issues des impacteurs ELPI et SDI, après normalisation en dM/dLogDp. La divergence entre les deux impacteurs est équivalente après la transformation des unités, néanmoins un mode supplémentaire apparaît pour la distribution issue de l'impacteur SDI. La conséquence de l'apparition de ce mode est importante dans la phase de lissage des distributions par MICRON.

(a) (b)



Figures 1.2.6 (a) et (b) : Comparaison des données interpolées à l'aide de Matlab avec le spectre issu de l'inversion de données par MICRON pour les impacteurs ELPI20 et SDI pour l'échantillon dont la fraction supermicronique est marquée.

Les *Figures 1.2.6 (a) et (b)* montre les distributions issues des deux impacteurs après inversion des données. MICRON superpose des lois log-normales aux distributions discrètes, ce qui a pour conséquence d'augmenter la divergence entre les résultats des deux impacteurs *(Figure 1.2.7)*.

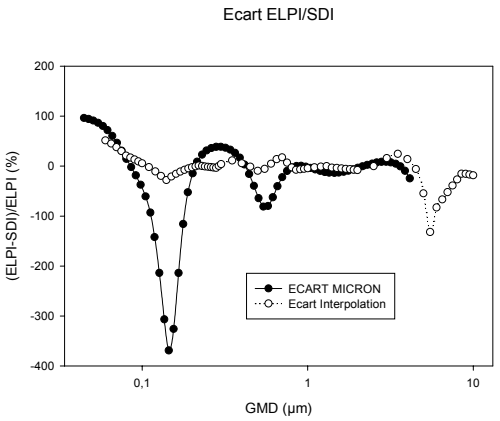


Figure 1.2.7 : Ecart en % obtenus par échantillonnage en aval du WAI par un ELPI 20l.min-1 et un SDI inversion des données par MICRON et par interpolation des données par Matlab.

Dans le but de comparer les résultats de plusieurs impacteurs, il est équivalent de travailler avec les distributions brutes en $ng.m^{-3}$ ou en dM/dLogDp. Toutefois, l'inversion des données est une opération pouvant faire apparaître des pics pour un impacteur et pas pour un autre, les impacteurs ayant échantillonné la même masse d'air (comme le montrent les *Figures 1.2.7*). Les écarts engendrés par l'inversion pourraient alors être difficiles à attribuer à une plus grande incertitude sur la mesure, ou bien à une réelle différence entre les échantillons que nous désirons comparer.

Nous interpolerons donc les valeurs discrètes à l'aide de Matlab, plutôt qu'à l'aide des inversions produites par MICRON. Après lissage, le spectre dimensionnel de l'aérosol peut être caractérisé par la superposition de plusieurs modes de types log-normal. Cette étape est nécessaire pour rendre les données utilisables en entrée de modèles, elle permet de décrire la distribution massique de la composition chimique de manière explicite. Le traitement des distributions en taille de particules en vue de leur utilisation en modélisation sera abordé dans le chapitre 2/section 4.

I-2-2 Analyses Chimiques et gravimétrie

Les échantillons d'aérosols ont été analysés pour connaître à la fois leur masse totale (gravimétrie), leur contenu en ions solubles (chromatographie ionique), en matière carbonée (coulometrie, EGA), et en composés élémentaires (PIXE). De plus, nous avons procédé à quelques analyses de la concentration en matière organique soluble. Les techniques utilisées sont décrites dans les sections suivantes.

I-2-2-1 Gravimétrie

Les supports d'impaction destinés à l'analyse des composés carbonés sont pesés sur une balance Mettler MS01 de sensibilité 0.1 µg dans une salle blanche classe 10000 à température (20°C)

et humidité (50±10% RH) contrôlées. La précision déduite de la pesée d'une dizaine de supports tests est de 0.4 µg.

Une partie de la masse pesée provient de la vapeur d'eau condensée sur le filtre. Pour des mesures gravimétriques effectuées à 33% RH, Quinn et al. (2000) estiment la masse d'eau associée aux sulfates et sels de mer grâce à un modèle (AeRho, Quinn and Coffman, 1998). Nous n'avons pas accès à ce modèle mais pouvons néanmoins calculer approximativement cette masse d'eau à partir des valeurs de facteur de grossissement donnés dans la littérature. En fait, les valeurs les plus courantes de mesures de facteurs de grossissement concernent des aérosols urbains et des grossissement calculés lors du passage entre la taille d'un aérosol sec et cet aérosol à une humidité relative proche de 100%. D'après Svenningsson et al.(1997) et Swietlicki et al.(1999), les facteurs de grossissement mesurés pour des particules échantillonnées à GDF sont de 1.03-1.06 pour les particules du mode « moins hygroscopique », et de 1.34-1.53 pour des particules du mode « plus hygroscopique », entre 20 et 90% de RH. En laboratoire, des particules de NaCl (dont l'hygroscopicité est l'une des plus élévées) ont un facteur de grossissement de 1 jusqu'à des humidités relatives de 70% (Hansson et al., 1998). Hansson et al. (1998) montrent néanmoins qu'il existe un effet d'hysteresis tel que le facteur est supérieur à 1 (proche de 1.5) lorsque l'on fait décroître l'humidité relative, et qu'il ne revient à sa valeur initiale de 1 qu'à partir de 40% de RH. De même, Hämeri et al. (2000) mesurent cet effet d'hysteresis pour des particules de sulfates d'ammonium, avec, pour une humidité relative de 50%, des valeurs de facteur de grossissement proches de 1 pour des RH croissantes, et proches de 1.1 pour des RH décroissantes.

Dans le cas d'une pesée de particules à 50% RH, nous ne pouvons pas savoir sur quel niveau de la courbe d'hysteresis nous nous situons. Nous sommes dans le cas d'un aérosol humide revenu à un état « pseudo sec », donc sur la courbe « RH décroissante » ; toutefois, si les aérosols sont maintenus à cette RH pendant plusieurs heures (ce qui est le cas avant la pesée), l'effet peut être différent de celui observé dans un HTDMA, pour lequel les constantes de temps sont de l'ordre de la minute. Nous nous proposons donc ici d'adopter un facteur de grossissement intermédiaire entre la courbe décroissante et la courbe croissante en RH pour le sulfate d'ammonium. Une valeur de 1.02 paraît convenable. Les valeurs de facteur de grossissement citées ci-dessus, rapports de deux diamètres, doivent, pour être appliquées à des mesures de gravimétrie, être rapportées à des rapports de masse. Pour un facteur de grossissement en diamètre de 1.02, la fraction massique d'eau rapportée à la masse de composés est de l'ordre de 3%. Nous avons choisi cette valeur pour calculer la quantité d'eau pesée à 50% de RH pour toutes les tailles de particules, par soucis de simplicité, et de non déformation du spectre brut.

Les artefacts les plus importants dans la pesée d'échantillons de masse si faible est la présence d'électricité statique, et la perte de portions de supports d'impaction pendant les manipulations. Ces artefacts peuvent mener à des valeurs de blanc négatives. Toutefois, les valeurs aberrantes négatives

dues à l'arrachement d'une partie du support d'impaction lors des diverses manipulations sont facilement décelables par l'amplitude de la valeur (négative) de la mesure qui en résulte.

I-2-2-2 Composés ioniques

Les composés ioniques solubles sont mesurés par chromatographie ionique dans une salle blanche de classe 10 000. Le principe de base de la chromatographie ionique repose sur la rétention sélective de composés dans une colonne échangeuse d'ions. L'analyse se fait par conductivité du flux d'ions chassés de la colonne par un éluent de forte affinité avec la colonne. Les analyseurs utilisés sont des chromatographes de type DIONEX 100 pour les cations et DIONEX 500 pour les anions, équipés d'une colonne CS12 pour les cations et d'une colonne AS11 pour les anions. Pour l'analyse des anions, un gradient d'éluents a été utilisé (H_2O, solutions de NaOH à 2.5 et 100 mM et méthanol). La méthode analytique suivie est identique à celle décrite par, avec une analyse de 25 min. pour les échantillons de la campagne 2000 (Ricard et al., 2002) et une analyse de 13 min. pour la campagne 2001 (Jaffrezo et al., 1998). Les ions analysés sont les suivants : CH_3COO^-, $HCOO^-$, MSA-, Cl^-, NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, Ox^{2-} ($C_2O_4^{2-}$), Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}. Les limites de détection sont données dans l'article 1 pour les deux types de support d'impaction utilisés.

Les échantillons d'impacteurs en cascade sont placés dans 3 ou 5 ml (suivant la concentration supposée) d'eau ultra pure (18.2 MΩ.cm), puis agités fermement pendant une à deux minutes. Les composés ainsi solubilisés sont directement injectés dans les chromatographes.

I-2-2-3 Composés carbonés

I-2-2-3-1 Carbone organique total et carbone élémentaire

Deux méthodes d'analyse différentes ont été utilisées pendant les campagnes 2000 et 2001. Le carbone total a été analysé sur les échantillons de la campagne 2000 par une méthode thermique (combustion des filtres) couplée avec une détection du CO_2 par Coulométrie (Cachier et al., 1989). Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) à Gif/Yvette. En revanche, durant la campagne 2001, le carbone élémentaire et le carbone organique ont été analysés par une méthode thermale évolutive (EGA) (i.e. avec paliers de températures) couplée à un détecteur infrarouge (Putaud, 2000). Les mesures ont été faites au Centre Commun de Recherche (JRC) d'Ispra. Le principe de fonctionnement est décrit en détail dans l'article 1. Brièvement, les échantillons sont portés à des températures croissantes au sein d'un four, et dans des flux de différents gaz (He ou He +O_2) qui transportent vers l'analyseur le CO_2 issu de la volatilisation des espèces carbonées. Les fractions de carbone organique volatilisées à chacune des températures ont les

dénominations suivantes : OC1.1 OC1.2 OC 1.3 OC2.1 et OC2.2 pour des températures de plus en plus élevées, respectivement. Il est évident que les acides organiques, détectés en chromatographie ionique, sont aussi détectés dans l'analyse du OC.

Correction due au « Charring »

Cet artefact a été évalué pour deux séries d'échantillons (14 et 15). Les supports d'impaction ont été coupés en deux, une moitié est laissée pendant 2 heures dans une atmosphère oxydée à 340°C, afin de volatiliser le carbone organique susceptible de se transformer en carbone élémentaire. La différence entre l'analyse de routine pendant laquelle le charring a lieu, et cette analyse pendant laquelle on a volatilisé le carbone organique « charred » ($OC_{charred}$) permet d'évaluer le biais qui est fait sur les concentrations de EC et de OC. Les courbes montrant les distributions en taille des différentes classes de carbone, ainsi que la distribution en taille du carbone organique "charred" calculé sont données *Figure 1.2.8*.

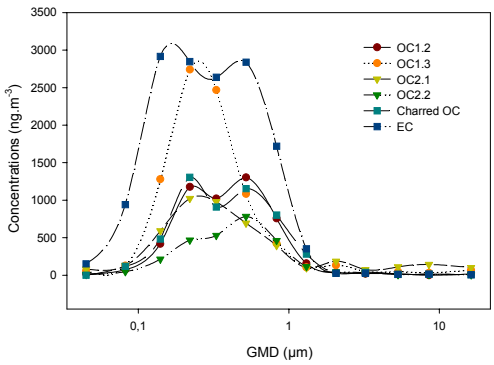


Figure 1.2.8 : Distributions en taille des différentes fractions de carbone organique, du carbone élémentaire et du OC charred, pour un échantillon de la campagne 2001.

Nous nous sommes intéressés à la nature des composés sujets au charring. Puisque le OC « charred » montre une variation de concentration avec la taille des particules, c'est-à-dire une distribution dimensionnelle, nous avons étudié les corrélations, étage par étage, de cette fraction « carbonisée » en rapport avec chacune des fractions de volatilité du OC définie par la méthode EGA (OC 1.2, OC 1.3 …). La meilleure corrélation est obtenue entre $OC_{charred}$ et OC 1.2, semblant indiquer que la fraction OC1.2 est la plus incline à subir le phénomène de carbonisation qui caractérise le charring.

Et puisque la quantité de « $OC_{charred}$ » est proportionnelle à la quantité de OC 1.2, un moyen d'évaluer la quantité de $OC_{charred}$, lorsqu'il ne peut pas être mesuré, est de calculer sa concentration d'après les concentrations en OC 1.2. et de l'ôter aux concentrations de EC. Néanmoins, lorsque les concentrations en EC sont faibles et les concentrations en OC 1.2 élevées, l'erreur sur les [EC], corrigées à partir d'un rapport de proportionnalité « $OC_{charred}$ »/OC1.2 moyen, peut être grande. En fait, on s'aperçoit que « $OC_{charred}$ » et EC sont également corrélées de manière significative (sur 26 points de corrélation R^2 est de 0.94 en forçant la droite de régression à passer par 0, et le rapport « $OC_{charred}$ »/EC=0.282). C'est pourquoi, bien que la démarche soit moins rigoureuse, nous avons

décidé de calculer la quantité de $OC_{charred}$ à partir des concentrations en EC. Ainsi, toutes les concentration ont été corrigées avec les modifications suivantes :

- $OC_{charred}$ =0.282*EC (d'après les échantillons 14 et 15)
- $OC=OC_{mesuré}+OC_{charred}$ calculé
- $BC=BC_{mesuré}-OC_{charred}$ calculé

I-2-2-3-2 Cohérence des mesures de carbone entre les deux campagnes PDD2000 et PDD2001

Les concentrations moyennes en carbone mesurées pendant la campagne 2000 sont du même ordre de grandeur que les concentrations en carbone mesurées pendant la campagne 2001, bien que légèrement inférieures. Les blancs d'analyse ne diffèrent pas suivant la méthode, et il est improbable que la différence de concentrations provienne d'une accumulation (sur 13 étages) d'une éventuelle surestimation d'un des deux blancs moyen.

Une intercomparaison entre la méthode d'analyse du carbone sur les échantillons de la campagne 2000 (méthode LSCE) et la méthode d'analyse du carbone sur les échantillons de la campagne 2001 (méthode JRC) a eu lieu hors du contexte de ce travail, et indique que :

TC(JRC) = 0.92 x TC(LSCE) avec $R^2 = 0.91$

et, BC(JRC) = 0.63 x BC(LSCE) avec $R^2 = 0.66$

Ainsi, les mesures du carbone total sont cohérentes sur les deux campagnes, une incertitude importante demeure sur la concentration en carbone élémentaire.

Par conséquent, nous pouvons conclure à une bonne cohérence des mesures entre les analyses des échantillons de la campagne 2000 et les échantillons de la campagne 2001, permettant la réunion des mesures pour décrire la composition des différentes masses d'air rencontrées pendant ces deux hivers.

I-2-2-3-3 Carbone organique dissous (DOC)

Seulement deux échantillons d'impacteur en cascade ont pu être analysés en carbone dissous. La méthode d'analyse a été développée par Stefen Grielich et Martin Schock de « l'Institut für Umweltphysik » de l'université d'Heidelberg sur la base d'une oxydation UV des échantillons filtrés (Stefan et al., 1996 ; Oppenländer and Gliese, 2000). Un spectromètre d'absorption IR permet la quantification du CO_2 produit après oxydation. Une première membrane permet l'extraction du carbonate inorganique (TIC), une deuxième membrane, 20cm plus loin et après irradiation UV, permet l'extraction du carbone organique (*Figure 1.2.9*). La limite de détection du dispositif, spécialement adaptée pour faire face à des échantillons de très faible concentration, est de 14 ppbC, et elle est principalement liée à la qualité de l'eau d'extraction.

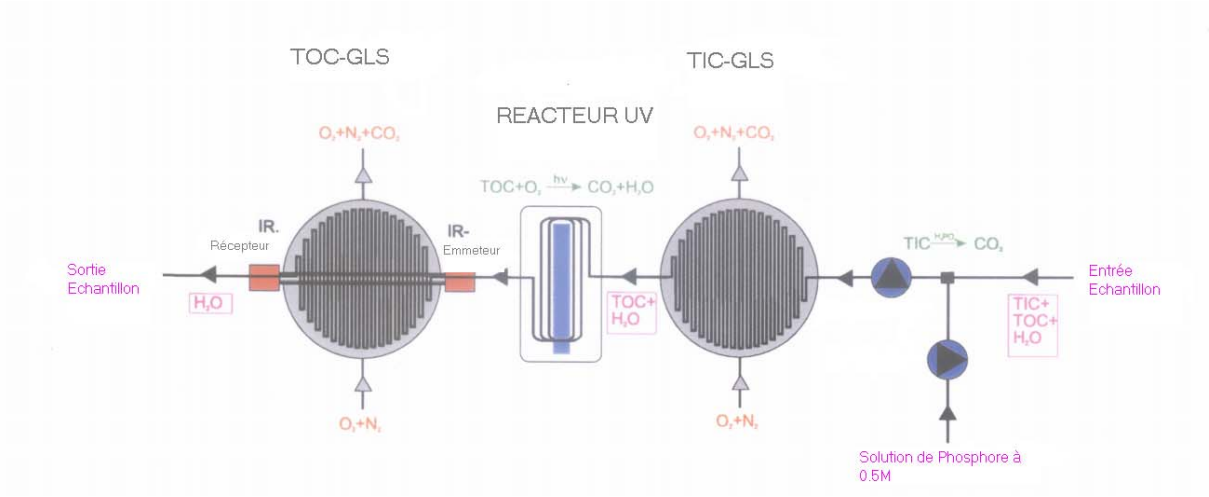
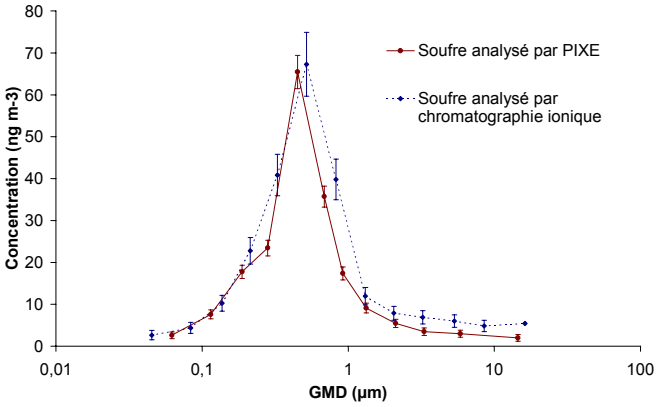


Figure 1.2.9: Schéma du dispositif d'analyse du carbone organique dissous.

I-2-2-3 Composés élémentaires (PIXE)

Les analyses ont été faites par G. Ghermandi à l'université de Modène (Italie). Une description complète de la méthode analytique est présentée dans l'article du chapitre 1, c'est pourquoi aucun développement descriptif supplémentaire ne sera fourni dans ce paragraphe. Notons toutefois que la technique PIXE permet la détermination de la concentration élémentaire à la fois dans les particules solubles et insolubles puisqu'aucune extraction n'est nécessaire. De plus certains éléments sont détectés à la fois en PIXE et en chromatographie ionique. Nous pouvons donc comparer ici les concentrations obtenues par les deux méthodes, afin de vérifier le bon fonctionnement des outils de prélèvement (impacteurs différents), et des méthodes d'analyse (PIXE ou IC). Les concentrations en calcium mesurées en PIXE et par chromatographie ionique sont identiques à 15% près (les concentrations PIXE sont en fait 15% plus faibles que les concentrations en chromatographie ionique). Les deux méthodes d'analyse sont donc en accord si l'on tient compte des d'incertitudes de mesure. Cette information étant peu fiable au vu des très faibles niveaux de concentration du calcium, toujours inférieures à 15 ng m^{-3}, il nous faut comparer des composés présents à des concentrations plus importantes comme, par exemple, le soufre. Le soufre est sous-estimé en chromatographie ionique puisque sa phase insoluble n'est pas mesurée. Le rapport S/Ca dans les minéraux insolubles est de 5% (Wagenbach et al., 1996 ; Preunkert et al., 2001). Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que la fraction de soufre insoluble est faible puisque de l'ordre de 5% de 15 ng/m^{-3} et que le soufre particulaire est principalement présent sous forme de sulfate, ceci étant confirmé des mesures expérimentales (Laj et al., 1997).



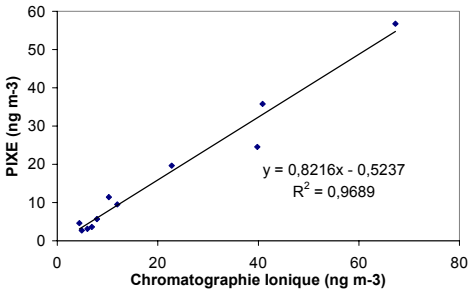


Figure 1.2.11 : Régression linéaire obtenue après interpolation des mesures SDI.

Figure 1.2.10 : Comparaison du spectre dimensionnel du soufre mesuré par chromatographie ionique et par PIXE, moyennes sur 4 échantillons. Les barres d'erreur représentent les erreurs analytiques calculées comme la somme du blanc et d'un pourcentage de la mesure (5 et 10 % pour PIXE et CI respectivement).

Le soufre analysé par Chromatographie ionique et analysé par PIXE peuvent donc être comparés. La différence entre les deux types de mesures (Figure 1.2.10) est, de nouveau, de l'ordre de 15%. La corrélation entre le soufre mesuré par chromatographie ionique et e soufre mesuré par PIXE indique, comme pour le calcium, une légère surestimation de la mesure en CI par rapport au PIXE (cf. équation de corrélation). L'incertitude sur les solutions standards de référence pour la CI, suffit pour expliquer ce décalage, ne remettant toutefois pas en cause la bonne compatibilité entre les deux mesures.

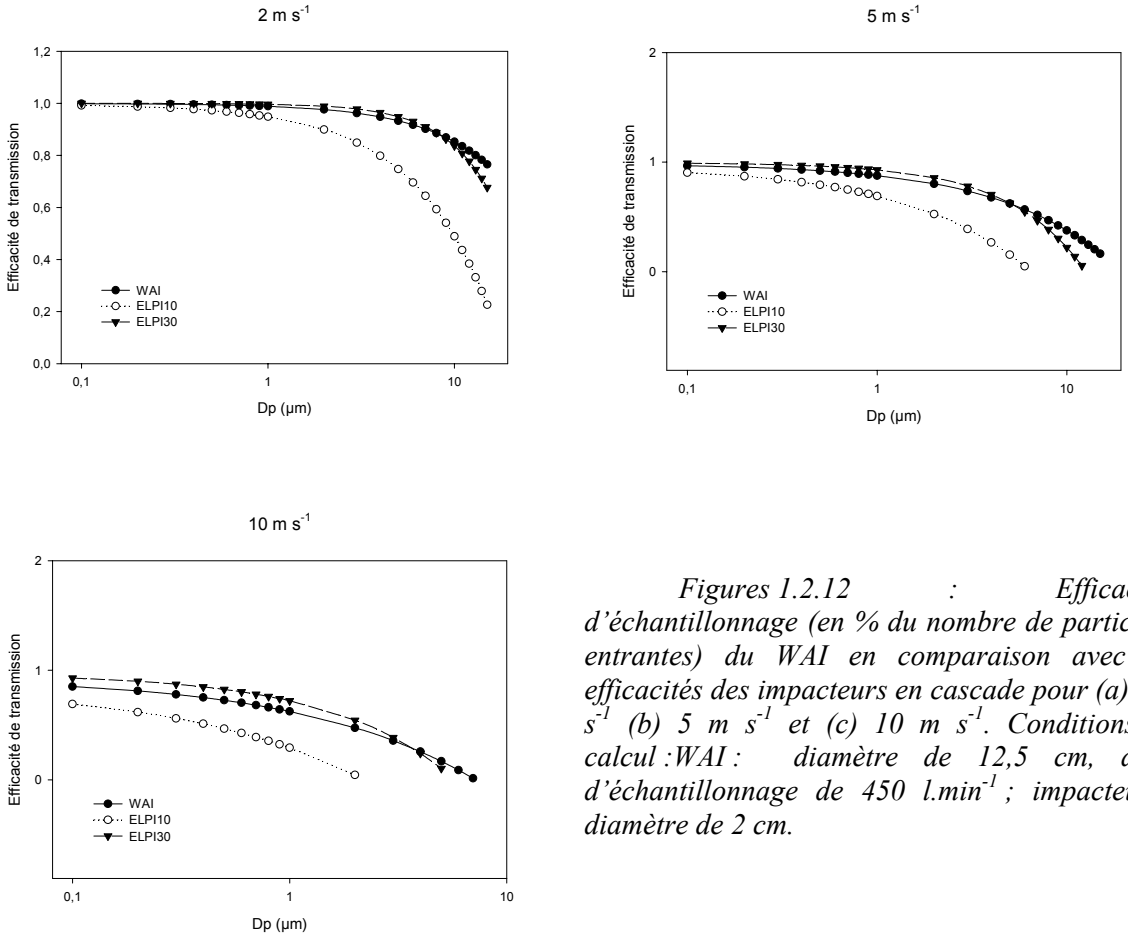
I-2-3 Calibration de la prise d'entrée d'air et intercomparaison des mesures

I-2-3-1 La prise d'air totale (WAI)

Au cours de l'année 2001, la présence de nuage au puy de Dôme a été détectée pendant près de 60% du temps (J.-Marc Pichon, communication personnelle). Le WAI permet l'échantillonnage des aérosols et des gaz en conditions de ciel clair comme en conditions nuageuses. Le prélèvement d'aérosols hors nuage ne pose pas particulièrement de problème dans le dimensionnement des entrées pour des particules inférieures à 2-3 µm. En revanche, l'échantillonnage de gouttelettes de nuage requiert une aspiration perpendiculairement à la direction du vent assez forte pour contraindre les gouttelettes de plus grand diamètre de pénétrer dans le conduit de prélèvement. Les paramètres représentatifs de ces aspects dynamiques sont la distance d'arrêt et le temps de relaxation des

particules. Dans le cadre de ce travail, il est essentiel de connaître l'efficacité d'échantillonnage du WAI, en particulier pour les gouttelettes.

Pour illustrer la difficulté d'échantillonnage des gouttelettes de nuage par des méthodes classiques d'aspiration dans un tube, il est intéressant de comparer l'efficacité de prélèvement d'une particule ou d'une gouttelette d'un diamètre donné par un impacteur seul et par le WAI. Ceci peut être estimé par le calcul suivant les recommandations de Hinds (1986). Les équations utilisées correspondent à une aspiration perpendiculaire au flux d'air porteur et ne tiennent pas compte de la présence du chapeau sur la prise d'entrée. Les résultats sont donnés *Figures 1.2.12* pour des vitesses de vent de 2, 5, et 10 m.s^{-1}, et pour plusieurs types d'impacteurs en cascade (10 et 30 l min^{-1}).



Figures 1.2.12 : Efficacités d'échantillonnage (en % du nombre de particules entrantes) du WAI en comparaison avec les efficacités des impacteurs en cascade pour (a) 2 m s^{-1} (b) 5 m s^{-1} et (c) 10 m s^{-1}. Conditions de calcul :WAI : diamètre de 12,5 cm, débit d'échantillonnage de 450 l.min^{-1} ; impacteurs : diamètre de 2 cm.

Ces figures illustre parfaitement la difficulté rencontrée pour l'échantillonnage de gouttelettes (10-20 µm) puisque, par vent fort, l'efficacité de pénétration dans la tête d'entrée est extrêmement faible. Dans la réalité, la présence du chapeau doit être prise en compte mais ceci demanderait une modélisation beaucoup plus poussée. Une simulation des vitesses dans le WAI a été faite avec le logiciel FLUENT par Jérôme Rieu (2001) montrant que la présence du chapeau permet une accélération des vitesses dans le conduit et donc favorise l'efficacité de prélèvement.

Le WAI est toujours plus efficace qu'un impacteur pour l'échantillonnage des particules, notamment pour les gouttelettes. Ceci est dû à la conjonction d'une vitesse de prélèvement élevée et d'un diamètre de tube plus important. Des vitesses de vent de 5, 10 et 15 $m.s^{-1}$ abaissées par la présence des grilles « coupe vent », correspondent donc à des vitesses en entrée du WAI choisies pour les calculs de l'ordre de 2, 5 et 10 $m\ s^{-1}$.

Une calibration du WAI a été réalisée sur le terrain par R. Dupuy (thèse en préparation) par plusieurs méthodes adaptées à chaque condition d'échantillonnage.

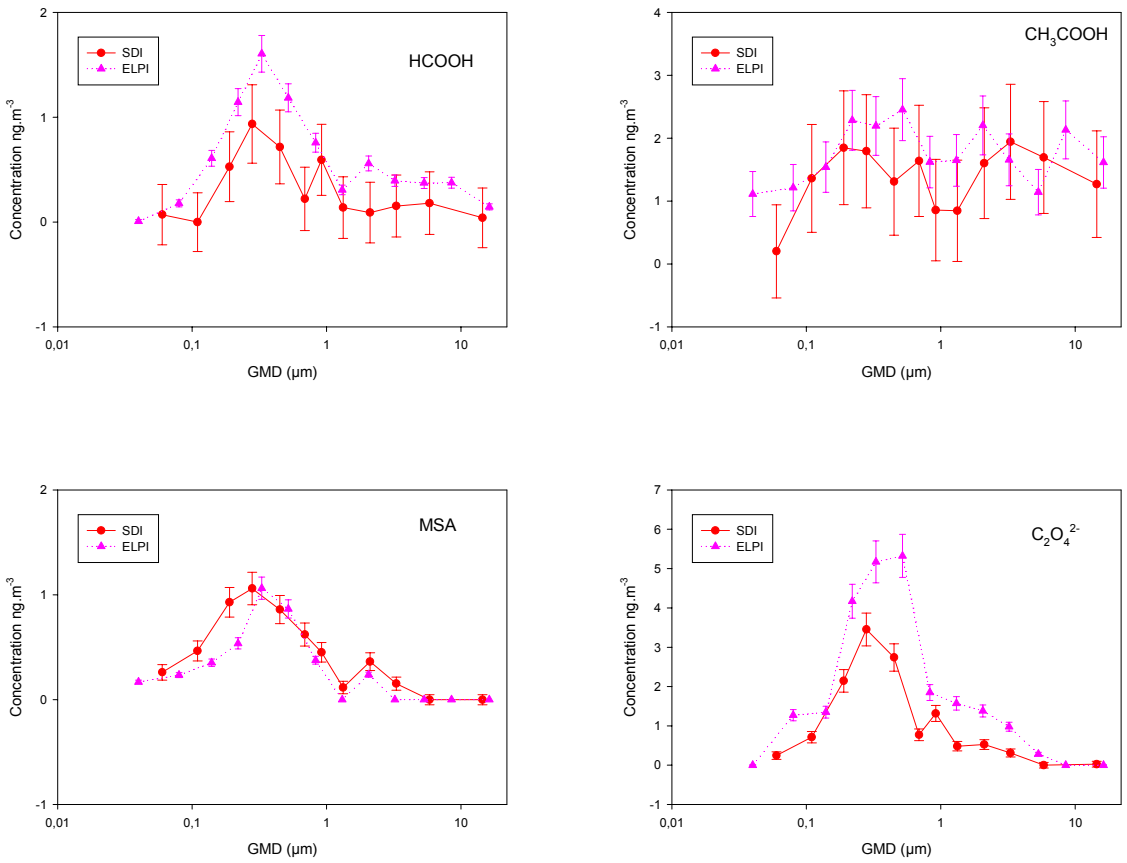
- En conditions de ciel clair la calibration a été effectuée à l'aide de deux compteurs de particules placés à l'entrée (CPC TSI 301) et à la sortie (CPC TSI 3022) du WAI, mesurant chacun le nombre total de particules supérieures à 10 nm . Les résultats montrent que dans ces conditions de ciel clair les pertes sont nulles.
- En présence d'un nuage, les CPC ne sont plus utilisables. La comparaison de la quantité d'eau contenue dans le nuage mesurée par Fast Forward Scattering Spectrometer Probe (FSSP-100) (section II-2) avec la quantité d'eau présente sous forme de vapeur mesurée en aval du WAI (capteur d'humidité relative de type Vaisala), permet alors d'évaluer les pertes dans la tête de prélèvement. Lors des tests effectués en 2000, la comparaison montre que les pertes peuvent atteindre des valeurs ponctuelles > 50 % suivant la vitesse du vent, la présence de conditions givrantes ou le volume d'air échantillonné en aval du conduit. La mise en place d'un système de chauffage de l'entrée du WAI pendant la campagne 2001 a permis de s'affranchir des problèmes de givrage pouvant obstruer le passage du conduit. La mise en place d'un grillage de protection a également permis une diminution de la vitesse du vent à l'entrée du conduit. De fait, lors de la campagne 2001, une efficacité de transmission de la masse totale d'eau liquide sous forme de gouttelettes (principalement présente au sein des très grosses gouttelettes) a pu être mesurée comme proche de 100 %, même pour des échantillons collectés par vent fort et par conditions givrantes. Ce calcul a pu être fait sur la majorité des événements nuageux, nous permettant d'écarter les échantillons montrant une efficacité médiocre (ce fut le cas pour un événement du 02/03/01).
- De plus, les mesures en continu de BC (aethalomètre) et du nombre et de la dimension des particules (CPC et compteur optique) à la station depuis l'installation du WAI ne montrent aucun changement significatif (perte en nombre par exemple) entre les périodes nuageuses et les périodes de ciel clair.

Les résultats de ces divers tests indiquent que la majorité des particules sont correctement échantillonnées et seules les gouttelettes de nuage >20 mm sont susceptibles, dans certaines conditions, de ne pas être échantillonnées efficacement. Ces gouttelettes sont en général formées par des aérosols de grande dimension et il est clair, comme nous allons l'expliquer dans le chapitre 2,

qu'un artefact peut affecter les grosses particules. Dans ce chapitre, nous devrons garder en mémoire le fait que les concentrations en aérosol supermicronique peuvent être sous-estimées.

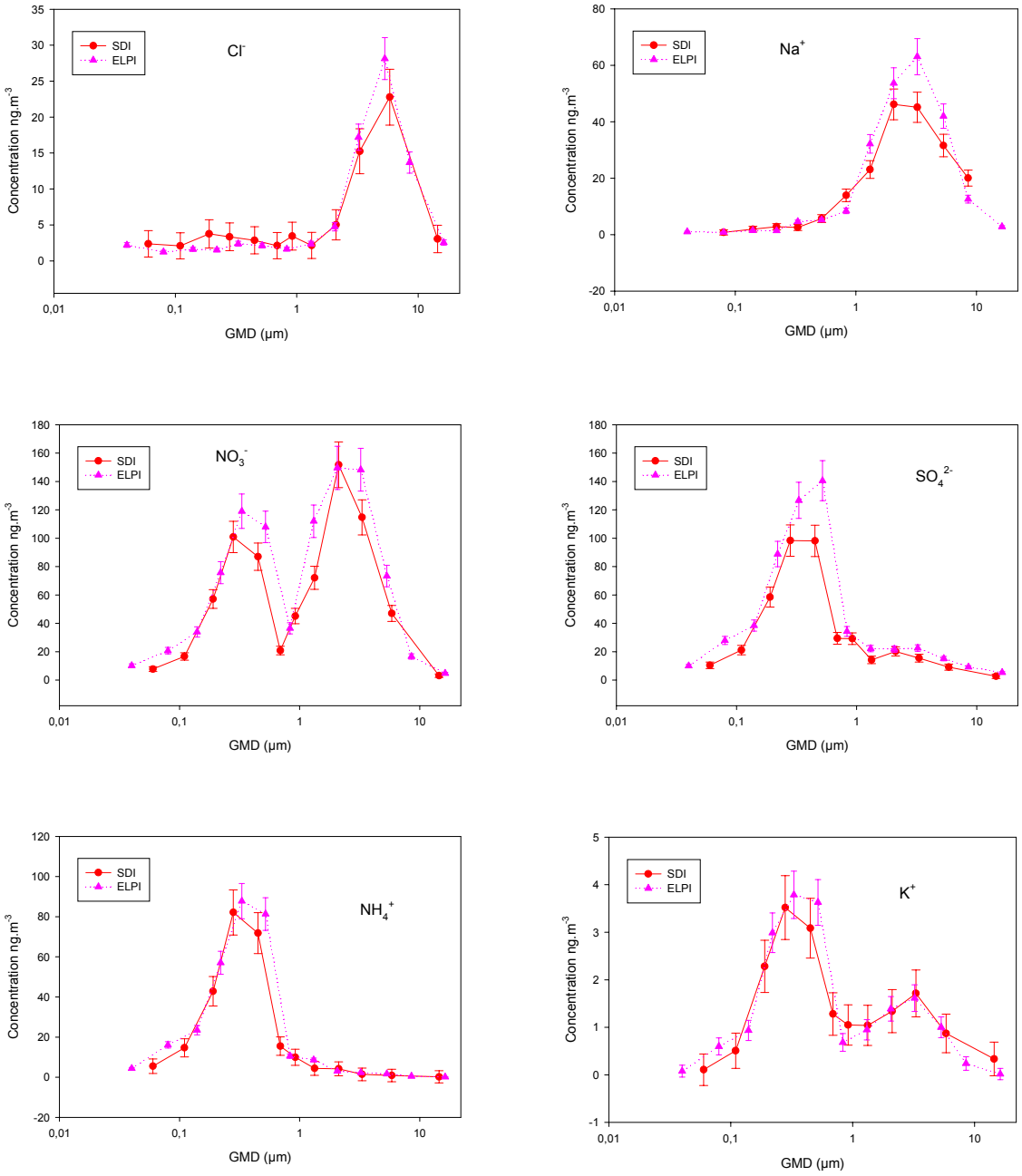
I-2-3-2 Intercomparaison des impacteurs en cascade

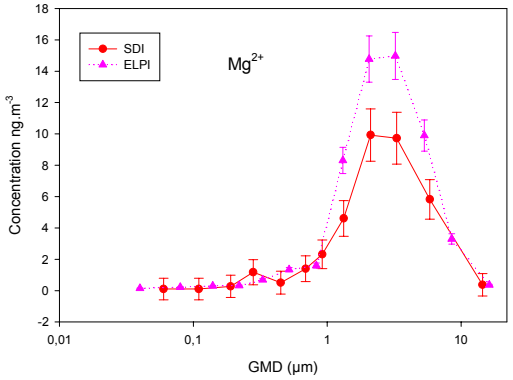
L'utilisation simultanée de plusieurs impacteurs en cascade demande de s'assurer qu'ils échantillonnent la même masse d'air avec la même efficacité. Une intercomparaison a, à cet effet, été effectuée entre un impacteur ELPI 20l min^{-1} 13 étages et l'impacteur SDI 12 étages. Les résultats de la comparaison sont représentés pour chaque composé ionique analysé sur les *Figures 1.2.13.* Les différences observées entre les deux impacteurs peuvent être dues d'une part à la différence de géométrie des impacteurs utilisés, d'autre part à l'incertitude sur l'analyse. Les deux impacteurs ont été chargés de supports d'impaction en polycarbonate.

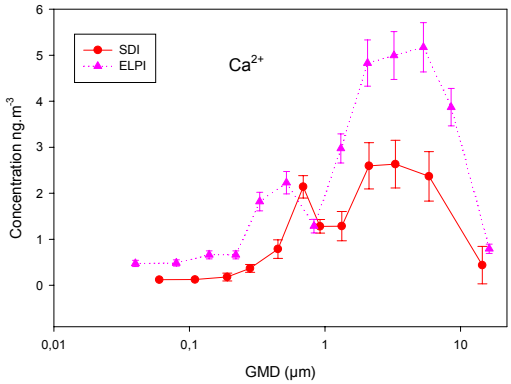


Figures 1.2.13a : Comparaison des résultats obtenus par échantillonnage en aval du WAI par un ELPI 20l.min-1 et un SDI pour les acides organiques mesurés en chromatographie ionique. Les barres d'incertitude correspondent à une erreur de 10% sur l'analyse incrémentée de l'écart type sur les blancs .

Les concentrations mesurées sur les échantillons collectés avec l'impacteur ELPI sont supérieures aux concentrations mesurées sur les échantillons collectés avec l'impacteur SDI pour tous les composés sauf pour MSA^-.







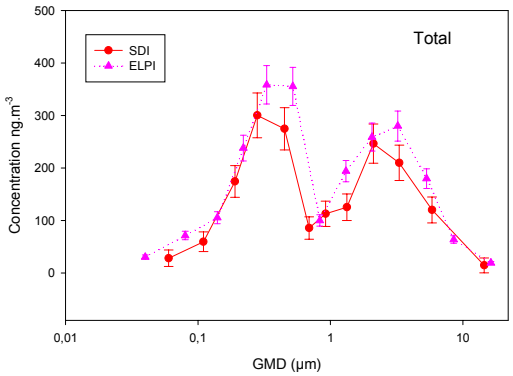


Figure 1.2.13b : Comparaison des résultats obtenus par échantillonnage en aval du WAI par un ELPI 20 l min^{-1} et un SDI pour les composés inorganiques mesurés par chromatographie ionique. Les supports d'impaction sont en polycarbonate sur les deux impacteurs. Les barres d'incertitude correspondent à une erreur de 10% sur l'analyse incrémentée de l'écart type sur les blancs .

Les caractéristiques des droites de régression (ELPI/SDI) sont données *Tableau 1.2.2*, confirmant cette information.

Espèce Chimique	R^2	Y_o	a
CH_3COO^-	0.03	1.2	0.4
$HCOO^-$	0.93	0.17	1.58
MSA^-	0.81	-0.08	0.92
$C_2O_4^{2-}$	0.87	0.32	1.62
Cl^-	0.94	-1.69	1.24
Na^+	0.94	-2.6	1.3
NO_3^-	0.88	3.5	1.15
SO_4^{2-}	0.93	-1.2	1.42
NH_4^+	0.97	12.7	1.40
K^+	0.91	-0.34	1.27
Mg^{2+}	0.96	-0.51	1.57
Ca^{2+}	0.86	0.33	1.76
Total	0.87	-6.62	1.28

Tableau 1.2.2: Coefficients relatifs aux droites de regressions de type ELPI= a*SDI + Y_o *pour chaque composé chimique.*

Nous constatons également à l'aide des données de ce tableau que les correlations sont bonnes pour tous les composés sauf l'acide acétique. Sur la somme des composés analysés, la divergence totale sur tous les étages est de l'ordre de 15%. Les divergences observées sont maximales (environ 50 %) pour les concentrations proches des concentrations minimales, et pour lesquelles les erreurs associées sont les plus fortes (*Figures 1.2.13a et 1.2.13b*). On vérifie d'ailleurs que les divergences sont maximales pour les composés présents en faibles concentrations tels que CH_3COO^-, $HCOO^-$, $C_2O_4^{2-}$, Mg^{2+} ou Ca^{2+}.

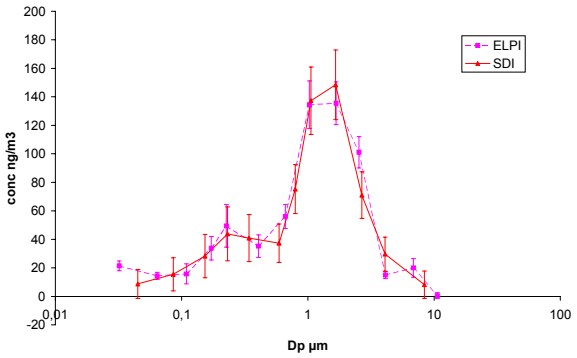


Figure 1.2.14 : idem que pour la figure 1.2.13 (Total) avec des supports d'impaction différents entre les deux impacteurs.

La comparaison des distributions obtenues par échantillonnage des aérosols à l'aide d'un impacteur ELPI et un impacteur SDI, chargés respectivement avec des supports d'impaction différents (polycarbonate pour le SDI et Téflon pour le ELPI) donne également un très bon accord entre les deux mesures (*ELPI=0.996*SDI–1.3* ; R^2=0.94). Mises à part les divergences de blancs de mesure, la nature des supports n'influence pas l'impaction des particules (plus ou moins de rebonds, ou plus ou moins d'absorption de composés gazeux). Nous pouvons donc conclure que l'utilisation de différents impacteurs n'affecte pas la fiabilité d'un bilan de masse de l'aérosol. Au regard de cette section, il nous apparaît cependant illusoire de vouloir fermer ce bilan de masse avec une précision inférieure à 15% de la masse totale.

I-2-4 Bilan sur les méthodes expérimentales utilisées durant les campagnes PDD2000 et PDD2001

La mise en place de plusieurs impacteurs en cascade en aval d'une entrée d'air à température et humidité relative contrôlées va nous permettre d'échantillonner les aérosols de manière complète et précise sur un site d'altitude représentatif de la troposphère libre. Le dispositif expérimental, le principe de prélèvement et les techniques d'analyses ont été présentées. Bien que le dispositif et les analyses de carbone aient varié entre les campagnes PDD2000 et PDD2001, nous avons pu vérifier que les mesures issues des deux hivers étaient cohérentes. La calibration de l'entrée d'air et des impacteurs en cascade a permis d'évaluer les pertes et les artefacts présents dans chacune des étapes de l'échantillonnage. Le WAI permet un échantillonnage en ciel clair comme en nuage de l'aérosol, avec des pertes limitées par la mise en place d'un système abaissant les artefacts engendrés lors de vents forts et de températures négatives. Les concentrations trouvées après échantillonnage sur

différents impacteurs sont en accord dans la limite des incertitudes analytiques (±15%). L'utilisation de supports d'impaction de natures différentes n'engendre pas d'artefacts divergents, hormis les différences de concentration des blancs analytiques. La confrontation des composés chimiques communs aux deux méthodes d'analyse PIXE et chromatographie ionique montre (i) que les analyses sont cohérentes à 15% près sur les concentrations totales (ii) et que les distributions en taille sont équivalentes.

Ayant donc observé une bonne cohérence entre les différents impacteurs en cascade et procédé à une validation indépendante des mesures chimiques, nous pouvons à présent discuter les résultats des mesures de concentrations d'aérosols pour les différents types de masses d'air rencontrées sur le site du puy de Dôme.

Troisième section

I-3 Résultats : Composition chimique des particules d'aérosol au puy de Dôme

I-3-1 Conditions d'échantillonnage pendant les campagnes 2000 et 2001

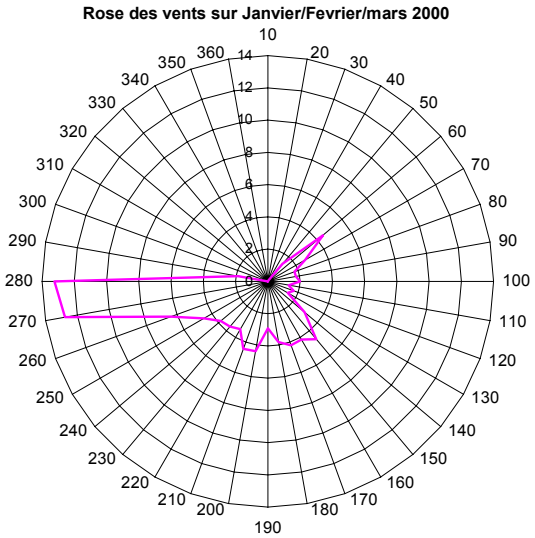
Une description complète de l'ensemble des échantillonnages d'aérosols menés pendant les hivers 2000 et 2001, ainsi que les différents types d'impacteurs utilisés et les analyses chimiques effectuées se trouvent *Tableau AI-1* de l'article 1.

I-3-1-1 Aperçu des conditions météorologiques durant les campagnes

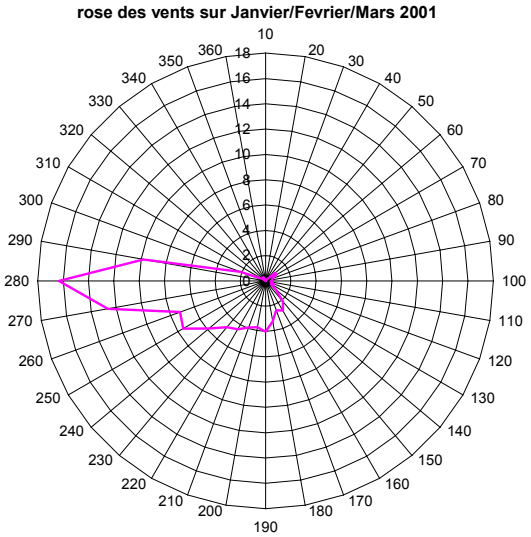
Les mesures des paramètres météorologiques permettent de donner un aperçu des conditions dans lesquelles se sont déroulés les prélèvements d'aérosols. La vitesse et la direction du vent, ainsi que les températures calculées sur les mois d'hiver correspondant aux campagnes 2000 et 2001 (janvier/février/mars 2000 et Février 2001) sont présentées *Figures 1.3.1 et 1.3.2* sur lesquelles figurent également les statistiques sur les mois de janvier/février/mars 2001.

Lors des hivers 2000 et 2001, les vents ont le plus fréquemment été d'ouest (38% des vents ont une direction comprise entre 270 et 290°), avec des vents de sud plus fréquents que des vents de nord. La vitesse du vent est, en moyenne, assez élevée, puisque lorsqu'elle n'est pas nulle, le mode le plus fréquent est de 10-12.5 m s^{-1}, ce qui engendre plusieurs problèmes d'échantillonnage, notamment pour les grosses gouttelettes de nuage (voir section 2). Les vents ont été généralement moins forts pendant l'hiver 2000, le pourcentage de vents dont la vitesse est inférieure à 3 m s^{-1} étant plus important (45%).

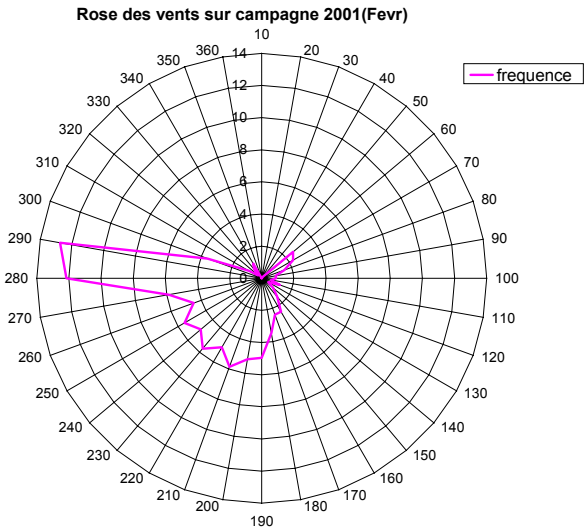
(a)



(b)

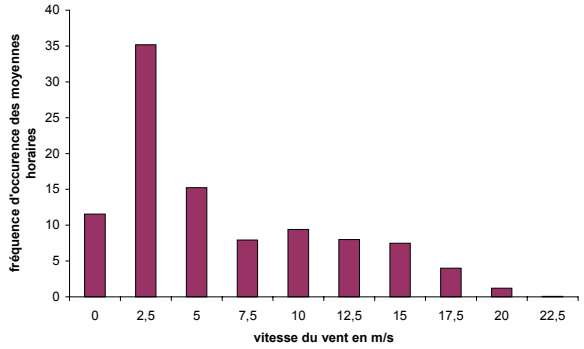


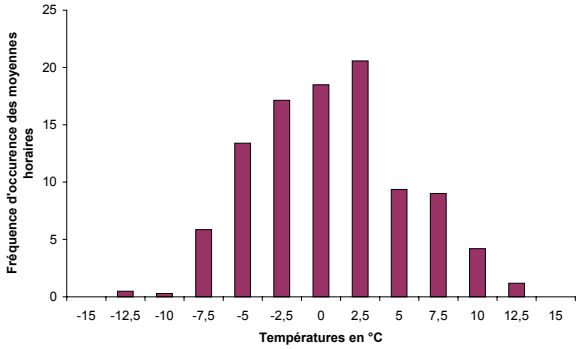
(c)



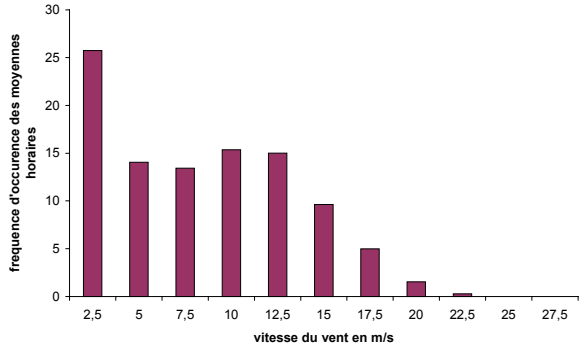
Figures 1.3.1 : Roses des vents calculées sur des moyennes horaires, fréquence en pourcentage pour (a) Janvier/Février/Mars 2000 (campagne 2000) (b) pour Janvier/Février/Mars 2001 et (c) Février 2001 (campagne 2001)

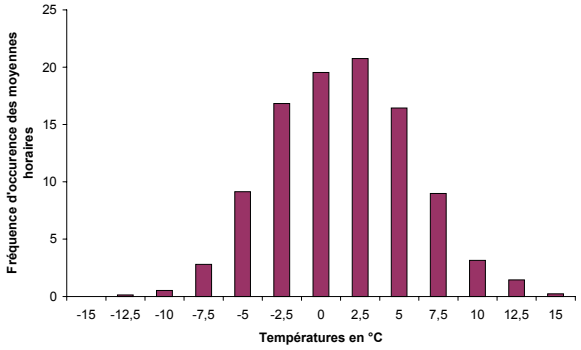
(a) Janvier/Février/Mars 2000



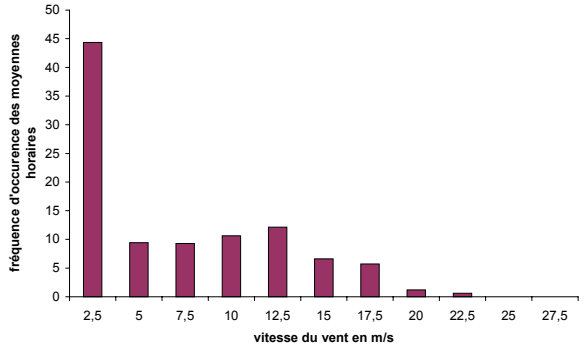


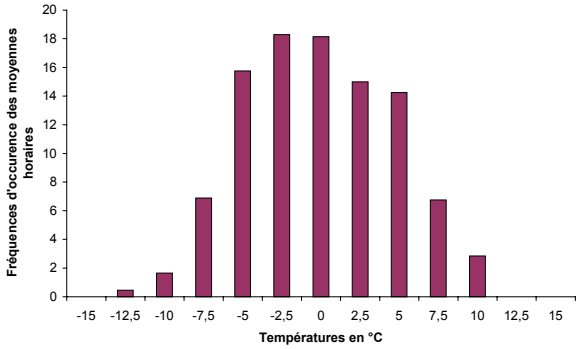
(b) Janvier/Février/Mars 2001





(c) Février 2001





Figures 1.3.2 : Histogrammes de fréquence des vitesses de vent et histogrammes de fréquence des températures calculées sur des moyennes horaires, en pourcentage d'occurrence pour (a) Janvier/Février/Mars 2000 (campagne 2000) (b) pour Janvier/Février/Mars 2001 et (c) Février 2001 (campagne 2001)

Notons que la présence du complexe TDF au sommet du puy de Dôme et la position même du chalet font que la mesure des vents de nord peut être biaisée et apparaître en vent d'ouest. L'utilisation de retro-trajectoires est nécessaire pour évaluer la provenance réelle des masses d'air dans ces conditions. Les températures sont proches de 0°C pour les deux hivers.

Aucune différence notable entre la campagne 2000 et la campagne 2001 n'a pu être détectée Lors du mois de Février 2001 (sur lequel porte la campagne 2001), les vents ont été plus faibles que sur l'ensemble de l'hiver 2001 avec des vents de sud plus fréquents, ce qui les rend très similaires à ceux rencontrés lors de l'ensemble de la campagne 2000. Les températures sont un peu plus froides (centrées sur –2.5°C). Ceci aura des conséquences sur la nature de l'échantillonnage des gouttelettes de nuage.

La pression moyenne au sommet du puy de Dôme est de 850 hPa. Ceci a toujours été pris en compte dans le fonctionnement des appareils et le calcul des débits de prélèvement. Néanmoins, les valeurs de concentration seront toujours données dans les conditions du puy de Dôme et non STP (pression et température standard).

Des modélisations centrées sur le puy de Dôme ont permis de comprendre l'origine verticale des flux arrivant à la station (Wobrock et al., 2001, Geremy, 1999). Le puy de Dôme est une barrière 2D étendue du nord au sud , et l'écoulement au dessus du puy de Dôme peut être différent selon la provenance des masses d'air. Les travaux de Geremy (1999) fournissent la simulation numérique de l'écoulement tridimensionnel pour plusieurs cas de figures. L'écoulement n'est pas simple et l'étude de la dispersion d'un traceur inerte permet de constater que l'origine des masses d'airs échantillonnées au sommet du puy de Dôme est très variable en fonction des conditions météorologiques.

Néanmoins, nous constatons que les concentrations en nombre de particules mesurées pendant les campagnes 2000 et 2001 varient entre 450 et 2500 $\#.cm^{-3}$ (R. Dupuy, thèse en cours). Ces valeurs peuvent correspondre à des masses d'air de la troposphère libre à tendance maritime pour la limite basse, et continentale pour la limite haute (*Tableau 2.3.1, chapitre 2*). L'absence de variations journalières des concentrations particulaires indiquent que la couche de mélange, plus basse que le sommet du puy de Dôme la nuit, ne remonte pas jusqu'au sommet pendant la journée. Ceci a été récemment confirmé par des comparaisons de mesures d'O_3 entre les différents sites d'altitude en France (R. Delmas, communication personnelle). Ces résultats montrent donc clairement que l'atmosphère au puy de Dôme est, durant l'hiver au moins, représentative de la troposphère libre continentale et peu influencée par des masses d'air locales.

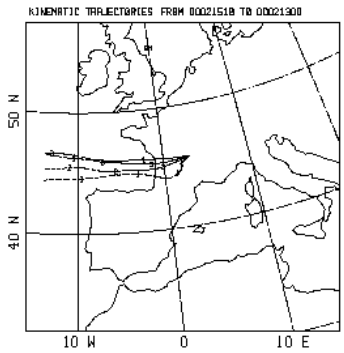
I-3-1-2 Origine des masses d'air- Rétrotrajectoires

Les *Figures 1.3.3* représentent les origines types observées pendant les campagnes de mesures 2000-2001. Les rétrotrajectoires cinétiques sont calculées à partir des données météorologiques fournies par le réseau européen READING sur la zone de (35°N-56°N, 15°W-25°E), avec une précision de 0.5° et obtenues toutes les six heures. Les interpolations sont linéaires pour le temps, bi-dimensionnelles spatialement sur 4 sommets de la maille, et logarithmiques verticalement entre deux niveaux de pression standards pour le calcul des vitesses verticales. Les rétrotrajectoires sont calculées

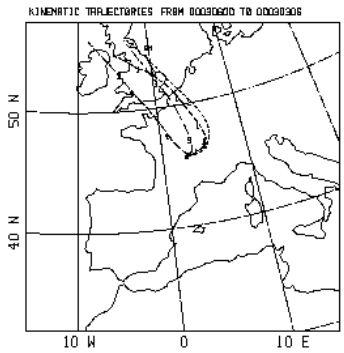
sur une période de trois jours pour une altitude de 850 hPa. Une étude à plusieurs niveaux de pression (1000, 950, 850, 700 hPa) a été faite pour la campagne 2000, elle a révélé qu'à partir de 950 hPa les trajectoires étaient similaires dans 83% des cas. Néanmoins, la comparaison des rétrotrajectoires à 1000 hPa avec les rétrotrajectoires de 950 hPa et plus haut montre que les rétrotrajectoires à 1000 hPa diffèrent des autres altitudes dans plus de 87% des cas. Nous avons émis l'hypothèse que les masses d'air parvenant au sommet du puy de Dôme étaient plus proches des trajectoires des masses d'air à 950 et 850 hPa que des trajectoires au sol.

Les masses d'air échantillonnées au puy de Dôme ont, pour une grande partie d'entre elles, transité sur l'océan Atlantique (Trajectoire 1, 15/02 18h). Une fraction importante des masses d'air est également originaire du nord de l'Europe (Trajectoire 2, 06/03 00h). Enfin, quelques masses d'air ont la particularité d'avoir passé plus de 48 heures au dessus des surfaces continentales en particulier celles arrivant au puy de Dôme par vents faibles (Trajectoire 3, 28/02, 00h). Les origines orientales sont en revanche extrêmement rares (Trajectoire 4, évènement 14).

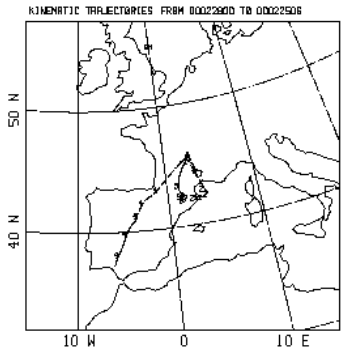
Trajectoire 1



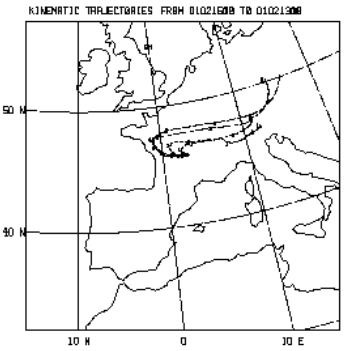
Trajectoire 2



Trajectoire 3



Trajectoire 4



Figures 1.3.3 : Rétrotrajectoitres types calculées sur les masses d'air échantillonnées au sommet du puy de Dôme

I-3-2 Nature des aérosols en troposphère libre

I-3-2-1 Article 1 : Mass Balance of winter time free Tropospheric aerosol at the Puy de Dôme station (France)

Mass balance of free tropospheric aerosol at the Puy de Dôme (France) in winter

K. Sellegri[1], P. Laj[1], F. Peron[1], R. Dupuy[1], M. Legrand[2], S. Preunkert[2], J-P. Putaud[3], H. Cachier[4], and G. Ghermandi[5]

(1) Laboratoire de Météorologie Physique,CNRS, Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais, 63 177 Aubière cedex, France

(2) Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, 54 rue Molière, 38402 St Martin d'Hères cedex, France

(3) Joint Research center, TP 460 I-21020 ISPRA (Va), Italy

(4) Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CNRS, Bat. 12, Avenue de la Terrasse, 91 198 Gif sur Yvette Cedex, France

(5) Dept. Ingegneria Meccanica e Civile, Università di Modena e Reggio Emilia, Via Vignolese 905, 41100- Modena, Italy

Abstract

The size segregated chemical composition of aerosols was investigated during winters 2000 and 2001 at Puy de Dôme (1465 m above sea level, France), a site most of time located in the free troposphere. Aerosols have been sampled using low pressure cascade impactors and analyzed for inorganic (Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) and organic ($HCOO^-$, CH_3COO^- and $C_2O_4^{2-}$) ions, organic and elemental carbon (OC and EC), insoluble dust and total mass. Under cloudy conditions, the sampling includes interstitial aerosol as well as residue of evaporated cloud droplets. Aerosols (and residues of cloud droplets) were sampled in different air masses which can be classified into 3 different categories according to their aerosol load and composition: background continental (BG), anthropogenic continental (ANT) and specific events (EV) that include advection of Saharan dust and upward transport from the polluted bounday layer to the site. On the basis of the presence or not of coarse sea-salt particles, a further classification permits to distinguish air masses having been exposed or not to ocean. A closed mass balance is achieved on submicron ranges (mean departure of 18.5 %) for the 3 main air mass categories providing a reliable description of main aerosol types in the west European free troposphere. The total aerosol mass is close to 2.7 ±0.6 µg m^{-3} in BG, 5.3 ±1.0 µg m^{-3} in ANT and 15 to 22 µg m^{-3} in EV air masses. The aerosol mass distribution generally exhibits 2

submicron modes (Acc1 at 0.2 ± 0.1 µm and Acc2 at 0.5 ± 0.2 µm geometric mean diameter (GMD) and a supermicron mode (2 ± 1 µm). Aerosols exhibit a high degree of external mixing with carbonaceous (EC and OC) and ionic species associated to Acc1 and Acc2. Concentrations of light carboxylates and mineral dust never exceed 4% of the total content of analyzed compounds, except for a Saharan dust event during which the contribution of insoluble dust reaches 26% of the total aerosol mass. Depending on sampled air mass, bulk water-soluble inorganic species and carbonaceous material account for 25-70% and 15-60% of the total mass, respectively. The OC fraction is higher in air masses with low aerosol load (53%, 32%, and 22% for BG, ANT and EV, respectively). Conversely, the EC fraction is enhanced from 4% in BG to 10% in ANT and 14% in EV. The inorganic fraction is more abundant in EV (55%) and ANT (60%) than in BG (40%) air masses as a result of enhanced nitrate and to a lesser extend sulfate and ammonium levels.

1- Introduction

Aerosol particles have both a direct effect on climate by reflecting and absorbing short-wave solar radiation and an indirect effect by influencing the optical properties and the lifetime of clouds. The uncertainty in quantifying both indirect and direct aerosol radiative forcing limits our ability to predict future surface temperature changes and to unambiguously detect a greenhouse warming signal. At present, the global mean radiative forcing due to anthropogenic aerosol particles (direct + indirect effects) is estimated between -0.3 and -3.5 Wm^{-2}, which must be compared with the present day forcing by greenhouse gases of +2.0 to +2.8 Wm^{-2} [*IPCC*, 2000]. The aerosol (direct + indirect) forcing is therefore similar, but of opposite sign, to that due to greenhouse gases. However, because this forcing is spatially and temporally heterogeneous, it is a very complex scientific issue to quantify its effects at the global and local scales. A good knowledge of the aerosol properties from different areas of the world would clearly help regarding this issue.

Regions under the influence of several aerosol sources are of great interest because very few information exist to characterize and unambiguously predict the degree of mixing of an aerosol population. The way different aerosol species are mixed in individual particles can, in fact, affect their optical and hygroscopic properties [*Heintzenberg and Covert*, 1990 ; *Jacobson et al.*, 2000]. To date, estimates of aerosol radiative forcing derive from atmospheric radiation models that assume externally mixed aerosols and that are sometimes based only on a simplified sulfate aerosol. This assumption has significant impacts on the calculated radiative properties by changing the single-scattering albedo that is generally higher for internal mixtures of aerosols as respect to external mixtures. This assumption is, however, only valid for very specific areas and often not adequat in places influenced by several aerosol sources where non-sulfate aerosol components account for a large fraction of the mass and have very different optical properties. In fact, direct evidences of

internal mixtures between soot and sulfate have been published for different areas of the world [*Posfai et al.*, 1998 ; *Buseck and Posfai*, 1999].

Not only the state of mixing affects optical properties but also the particle phase and shape since many thermodynamic factors, and in particular the deliquescent relative humidity, are largely dependent upon its chemical composition. Therefore, the determination of aerosol chemical and physical properties in frontier regions is of great importance in understanding the effect of atmospheric particles in climate. Recent modeling includes now a more accurate description of the aerosol properties but additional measurements of aerosol components are needed to validate the use of different aerosol categories in different areas.

The evolution of polluted air masses advected into the marine atmosphere has been investigated during several field campaigns such as FETCH in Mediterranen sea [*Sellegri et al.*, 2001], ACE-2 in Atlantic ocean [*Putaud et al.*, 2000 ; *Novakov*, 2000] or INDOEX in Indian ocean [*Reiner et al.*, 2001]. Less data, however, are available on evolution of marine air masses transported inland and their interaction with primary and secondary anthropogenic and biogenic species. In Europe, background aerosol properties start to be documented for extended periods at several sites representative of marine, free tropospheric, rural and urban conditions. Long-term series are available at Mace Head representative for marine aerosol [*Jennings*, 1997], Jungfraujoch [*Lavanchy et al.*, 1999] and Sonnblick [*Hitzenberger et al.*, 2000] for free troposphere, and rural sites in Finland [*Ricard et al.*, in press] but less information from remote regions of western Europe are available.

The free troposphere over western Europe is of interest as it can be considered as a mixing zone between marine air masses entering the European continent and air masses of continental origin, influenced or not by anthropogenic activities. The goal of this paper is therefore to provide information on the chemical and physical properties of aerosols in this area. Such a characterization will require, among others, an accurate determination of the chemical nature of particles including a size-dependent mass concentration of aerosol single components. We here present aerosol data gained at the Puy de Dôme station, located center of France at 400 km from the ocean and exposed to polluted air masses from Northern Europe. Because clouds are often present at the site, these measurements are part of a more integrated approach to characterize the nucleating properties of the different aerosol types [*Sellegri et al.*, this volume ; *Sellegri et al.*, submitted]. The objective of the present study is to determine the physical and chemical properties of the major aerosol types in the free troposphere of western Europe in winter-spring. This was done in winters 2000 and 2001 by investigating mass closure and inorganic/organic partitioning in different aerosol types.

2. Site and sampling characteristics

2.1. Site characteristics

The experimental station is located at the summit of Puy de Dôme (48°N, 2°E). Meteorological parameters including wind speed and direction, temperature, pressure, relative humidity, and radiation (global, UV, and diffuse), gases (O_3, NO_x, SO_2, CO_2) and black carbon (BC) are monitored throughout the year. From October to April, access to the site is restricted to authorized persons, cars being stopped 5 km before the summit at 850 m elevation. A small military base is located north of the station, but fuel combustibles are exclusively used during storm winter events. Winter temperatures typically vary from -10 to +10 °C and westerly and northerly winds are frequent although periods of southern winds can occasionally take place. Despite its relatively low elevation, long-term records of gases and meteorological parameters indicate that in winter the site is mainly located in the free troposphere. That will be confirmed by the comparison of aerosol load and composition we made with other sites located at higher elevation in the Alps (Jungfraujoch, Sonnblick, Zugspitze) in sections 4 and 6.

Data discussed in this paper are based on samplings achieved during 2 winter campaigns: from January to March 2000 and from February to March 2001. During the 2 campaigns, a complete set of aerosol (condensation nuclei counters, cloud condensation nuclei counters, filters, low pressure impactors), cloud (size distribution, liquid water content), and gases (mist chambers) instrumentation was deployed at the site. Here, we will restrict our discussion to measurements related to the size segregated aerosol composition. Table A1.1 summarizes achieved analyses and weather conditions (per cent of cloudiness and meteorological regime) encountered during sampling.

2.2. Particle samplings

Since clouds very often envelop the site, the aerosol sampling use a whole air inlet (WAI) which ensures efficient sampling of both cloud droplets and interstitial aerosols. WAI samples air at 12 m above the ground through a heated inlet that avoids ice formation. Air is sucked into a 12 cm-diameter PVC tube at a flow rate 30 m^3 h^{-1}, subsequently sub-sampled inside the PVC tube with a 5 cm-diameter stainless steel tube (flow rate of 3 m^3 h^{-1}) ensuring iso-kinetic sub-sampling. The stainless-steel section of the inlet is equipped with a heated section to evaporate cloud droplets and maintain relative humidity of sampled air at ~50% RH. Interstitial aerosols and evaporated cloud residues are sampled simultaneously at constant RH and can be compared in size regardless of the environmental conditions. Temperature never exceeded 25°C to avoid aerosol volatilization. Wind velocity around the inlet head is lowered by a wind-shield. The sampled air is then iso-kinetically divided into 6 sampling lines for BC (aethalometer), cascade impactors, bulk filters (2 lines), CCN chamber, CN counter and mist chambers (2 lines).

Run #	Date	Cloudiness on site (%)	Duration	Impactor type	Analyses performed	Air mass origin (time on land)
1		85	67h30	ELPI10/ ELPI20 SDI	IC $ECOC_{(a)}$	
2	15-18/02/00	100	65h40	ELPI10 ELPI20	IC $ECOC_{(a)}$	W (oceanic) (10)
3	18-21/02/00	65	67h30	ELPI10/ ELPI20	IC $ECOC_{(a)}$	Mixed N/W (12)
4	21-22/02/00	0	26h	ELPI10/ ELPI20	IC $ECOC_{(a)}$	N (Polar) (24)
5	22-24/02/00	40	40h	ELPI10/ ELPI20 SDI	IC PIXE $ECOC_{(a)}$	W/N (36)
7	25-28/02/00	20	65h	ELPI10/ ELPI20 SDI	IC PIXE $ECOC_{(a)}$	W-SW (20)
8	28/02-01/03	90	50h	ELPI10/ ELPI20 SDI	IC PIXE $ECOC_{(a)}$	S/W (60/6)
9	01-03/03/00	100	41h30	ELPI10/ ELPI20	IC $ECOC_{(a)}$	NW/W (10)
10	04-06/03/00	50	43h10	ELPI10/ ELPI20	IC $ECOC_{(a)}$	N (England) (32)
11	13-15/03/00	25	43h	ELPI10 SDI ELPI20	IC PIXE $ECOC_{(a)}$	N (Europe)/W (24)
12	08-09/02/01	100	18h45	ELPI20	IC	N (Europe)/W (24)
13	12-14/02/01	100	29h15	ELPI30 ELPI20	Mass IC $OCEC_{(b)}$	Variable (40)
14	15-16/02/01	0	20h	ELPI30 ELPI20	Mass IC $OCEC_{(b)}$	E (continent) (72)
15	16-17/02/01	90	20h	ELPI30 ELPI20	Mass IC $OCEC_{(b)}$	N/E (continent) (72)
16	17-18/02/01	100	21h20	ELPI30 ELPI20	Mass IC	NE (continent) (56)
17	19-20/02/01	20	20h50	ELPI30 ELPI20	Mass IC $OCEC_{(b)}$	N (Europe) (45)
18	22-23/02/01	100	21h10	ELPI30 ELPI20	Mass IC	NW (30)
19	23-24/02/01	100	9h05	ELPI30 ELPI20	Mass IC $OCEC_{(b)}$	NW (36)
20	28/02-01/03	100	25h50	ELPI10 ELPI30	Mass IC $OCEC_{(b)}$	W/N (12)

Table A1.1: Experimental conditions of sampling during field campaigns PDD2000 and PDD2001

The WAI has been calibrated under clear sky conditions by running 2 particle counters inside and outside the inlet. Departures of less than a few percents were observed even when strong wind speeds (>15 m s^{-1}) took place. Under cloudy conditions, the calibration is performed by comparing the cloud liquid water content measured by a Particle Volume Monitor (PVM-100 Gerber) and the LWC calculated from relative humidity in the inlet and outside temperatures. Both data set show a good agreement except under high wind speeds (>15 m s^{-1}) and severe cloudy freezing conditions (temperature <-6°C). The overall sampling efficiency for large particles varies from 50 to 90% mostly due to inadequate sampling of large cloud droplets. Since cloud formation occurs frequently during winter-spring, care will be taken interpreting data on particles larger than a few microns.

Particles are sampled using cascade impactors. Three 13 stages ELPI impactors were run at 10 L min^{-1}, 20 L min^{-1} and 30 L min^{-1}, respectively, and a 12 stages SDI impactor at 11 L min^{-1}. 50% cut-off diameters of impactors range from 0.03 to 10.6 µm for the ELPI impactors, and from 0.045 to 8.6 µm for the SDI impactor. Cut-off diameters of the 2 impactors being not identical, comparison was done by running them with either identical or different substrates (see below). With respect to analytical uncertainties of chemical determinations the comparison between the 2 impactors indicates little differences between concentrations observed on the same size range, the disagreement being maximum for species like formate, acetate and potassium which are present at low levels on first and last impactor stages. The disagreement is less than 15% on the bulk concentration.

Employed impaction substrates were different depending on investigated chemical species. In order to minimize blank values in particular for organic matter, none of these substrates was coated with grease as commonly used to prevent from bouncing of particles. Bouncing is maximum for large and dry particles [*Hinds*, 1998], thus as sampling is performed at relatively high RH imposed in the WAI (typically 50%), it should remain limited in the submicron ranges. Note that the use of uncoated impaction substrates would limit gas absorption.

Teflon filters (Nuclepore, 0.2 µm pore size) were used for ion chromatographic analysis in 2000, polycarbonate filters (Nuclepore) for PIXE and ion chromatography in 2001. Aluminium foils used for OC, EC and gravimetric measurements were washed with ultrapure water and methanol and then dried under a class 100 laminar flow bench.

Impactor substrates were loaded and unloaded in the field under a clean air bench equipped with an active charcoal filter to limit contamination by HNO_3 or NH_3 vapors. Samples are stored in individual air-tighted petri dishes (Analyslides®) and kept frozen until analyses. Blanks are performed on a regular basis throughout the campaign (typically 1 blank for each impactor run) by loading and unloading a substrate using the same procedure as for real samples. All concentrations given in this paper have been corrected for blank levels.

3. Analyses

With the aim to provide a comprehensive chemical study of the different aerosol population present at Puy de Dôme in winter analysis include total aerosol mass, ionic species, EC and OC, and elemental species.

3.1 Total mass of aerosol

Gravimetric measurements are performed using a MSO1 Mettler microbalance placed in a class 10 000 clean room where constant relative humidity (50 ± 10%) and temperature (20°C) are maintained. The balance sensitivity is 0.1 µg and an accuracy of 0.4 µg is found by repeated weighting of the same filter. Aluminum foils were used for black and organic carbon analyses after gravimetric measurements. A mean blank value obtained by performing measurements of 10 aluminum foil blank is slightly negative (0.29 µg) possibly due to electrostatic effects and micro-loss of foil material during handling. From that we estimate a detection limit close to 0.4 µg leading to a mean uncertainty lower than 7% for particles between 0.14 to 0.8 µm diameter, 15% for particles smaller than 0.14 µm and 30% for particles larger than 0.8 µm (because they represent lass mass). Estimates of the influence of water present on filter was done by applying a typical growth factor of particles. Most hygroscopic particles (sea salt) show growth factors close to 1 up to 70% and close to 1.5 with decreasing RH from dry state to 50% due to hysterisis [*Hansson et al.*, 1998]. Ammonium sulfate particles have growth factors of 1 with increasing RH and 1.1 for decreasing RH [*Hämeri*, 2000]. Because we do not know what growth factor is associated to carbonaceous material, and in order to avoid overestimating the amount of water associated with the particles, an intermediate growth factor of 1.02 was chosen regardless of size. Since gravimetric determinations have been only performed in 2001 when supermicron particles were rarely detected, the expected larger artifact due to hygroscopic growth of coarse sea-salt particles will be limited.

3.2. Ion chromatography

Filter extraction and IC analyses are performed inside a clean room (class 10 000). Polycarbonate filters were extracted with ultrapure water and Teflon filters with a 10% mixture of methanol/Milli-Q water (18.2 µS). The extracted liquid is analyzed by ion chromatography using a DIONEX 100 chromatograph equipped with a CS12 column for cations, and a DIONEX 500 chromatograph with an AS11 column for anions. Analyzed species are CH_3COO^-, $HCOO^-$, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ (oxalate here abbreviated Ox), Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} using working conditions detailed in *[Ricard et al.,* in press*]*. Atmospheric detection limits taken as mean blank plus one standard deviation calculated for an averaged air sampled volume of 25 m^3 are reported in Table 2. The accuracy of IC is typically 10% for samples well above detection limit and ~50% for samples close to detection limits.

3.3. Carbon analysis

Aluminum substrates were analyzed for carbon after gravimetric analyses (only done in 2001). In 2000, measurements were done using the analytical protocol described by *[Cachier et al.,* 1989*]*. After removal of carbonate, samples are left at 340°C during 2 hours under pure oxygen. EC and TC (Total Carbon, TC = OC + EC) are then determined on aliquots of the same substrate by coulometric titration using a Ströhlein Coulomat 702C analyzer, with a precision close to 10% [*Ruellan et al.*, 2000]. In this study, only TC has been determined.

Using the protocol described by *[Putaud et al.,* 2000*]*, EC and OC were determined on 2001 samples by using a thermal method where samples are exposed to increasing temperature in an O_2 content controlled carrier gas. Carbon matter is volatilized and decomposed into a carbon-containing gas, further converted into CO_2 over a CeO_2/CuO catalyst maintained at 900°C. CO_2 is detected by a non-dispersive infrared analyzer. The analytical method applied to 2001 samples slightly differs from the method used by [*Putaud et al.*, 2000] during ACE-2 in the following steps: samples are heated at a rate of 600°C per minute from 80 to 100, 110 to 220, 220 to 330°C in a He-O_2 80:20 mixture leading to 3 separate peaks labeled OC1.1, OC1.2 and OC1.3 (Organic Carbon). Then it is heated with the same gradient from 330 to 440, and from 440 to 650°C in pure He (to limit charring) leading to 2 separate peaks labeled OC2.1 and OC2.2. Finally, oxygen is mixed to helium again with a mixing ratio of 10% at 650°C then the temperature is raised to 750°C. The two peaks observed during this step are defined as EC1 and EC2 (Black Carbon). One source of error in carbon analysis is charring of OC into EC as reported by *[Chow et al.,* 1993*]*. Organic carbon charring has been evaluated on 2 PDD samples by analyzing one half of each impactor stage after exposure to an oxidized atmosphere at 340°C. The difference between the routine analysis and the 340°C analysis represents the amount of charred OC and is dependent on particle size. We found that charred OC is well correlated to EC level (R^2 is 0.94 for 26 points) On this basis a correction was applied to all samples for which charring has not been investigated.

Blank levels per impaction substrate are 1.57 ± 0.17 and 1.62 ± 0.36 µg C in 2000 and 2001 samples, respectively. The precision given by *[Putaud et al.,* 2000*]* is better than ± 8% for TC and the accuracy derived from intercalibration is ~20% for TC and 60% for BC. For the purpose of this paper, only EC and OC level will be discussed, speciation of OC into different volatility classes being discussed elsewhere [*Sellegri et al.*, this volume].

Several previous studies have pointed out possible artefact due to sticking of organic vapors onto filters during sampling *[McDow and Hnutzicker*, 1990 ; *Turpin et al.,* 1994]. The use of impactor would minimize such a sampling artifact *[Turpin et al., 1997 , Saxena and Hildemann, 1996]* since organic vapors condense less easily on impactor substrates than on filters. Conversely, examination of the size-segregated aerosol composition may help to identify the occurrence of such a phenomenon

since for a purely aerosol derived species we can expect a distinct mass distribution with size. Among all investigated chemical species only some carboxylates (formate and acetate in contrast to oxalate) and the most volatile fraction of OC (OC1.1) exhibit no variation of concentrations with size. Their concentrations being close to detection limits we cannot however conclude to an artifact resulting from sticking of these organic gases onto impactor stages.

3.4. Particle Induced X-ray Emissions (PIXE)

Elemental species have been measured by PIXE analysis following analytical procedures developped at the University of Modena. The incident particles are protons accelerated to 1.8 MeV by a Van de Graaf accelerator at the National Laboratory at Legnaro (Padova, Italy). To obtain an homogeneous circular beam spot at the target, the beam is diffused through a Ni foil (450 μm cm^{-2}) then carbon collimators pick off the central part of the beam (~1.5 cm diameter). The Si (Li) detector (the same type used in the microPIXE set up) is placed at 135° from the beam in front the target. Under these conditions the X-ray attenuation in the target is also limited. A 50 μm mylar absorbers with a central hole (pare to the 7.5% of the total area) was placed in front of the detector during aerosol analysis to partly attenuate the low energy X-ray intense emissions. The PIXE measurement of sample was performed with a diffused beam, collimated to produce a 1,77 cm^2 spot (i.e. irradiated sample area) on the target. Each run stopped after collection of 16 μC of charge on the target during exposition to the proton beam, with current of about 12 nA. Blank targets (Nuclepore membrane) were measured under the same conditions. The software used for PIXE spectra analysis and element concentration evaluation is GUPIX 4 which also estimate errors (typically <15%) and detection limits tens to 0.1 ng m^{-3} (Table 2).

Analyzed species are Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, V, Ti, Fe, V, and Mn. For the purpose of this study, we focus on aluminum, iron, and silicon which dominate the analyzed mass with this method, and S which can be compared to sulfate ion chromatograph data. The insoluble crustal contribution is defined as the sum of Al_2O_3, FeO, SiO_2, as they are the most significant compounds found in the continental crust [*Weast*, 1984] ; they will be referred as “dust” in the following. Detection limits per impactor stage calculated as the mean detection limit for all analyzed runs and a mean sampled air volume of 25 m^3 are reported in Table 2.

Comparison between IC and PIXE measurements have been performed for Sulfur. On average we find a reasonable good agreement between elemental sulfur and sulfur derived from sulfate IC measurements (mean 15%). For calcium which is very likely present in a soluble form (gypsum and $CaCO_3$), PIXE data are, again, 15% lower than ion chromatography data. That remains however consistent given the uncertainties of the 2 methods for low calcium levels encountered at this site.

ng m^{-3}/stage	Ace	For	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ox	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Polycarb.	1.7	0.8	3.7	1.7	2.63	0.23	2.2	0.87	0.63	1.42	5.35
Teflon	1.78	0.17	0.45	2.91	0.27	0.08	0.36	0.04	0.35	0.02	0.24

ng.m^{-3} per stage	OCEC	EC	Al	Si	S	Fe
d.l.	67	5.9	9.3	0.6	1.1	0.1

Table A1.2. *Detection limits of the analyzed species calculated for a typical 20h/26m3 sample, per impactor stage, as blank concentrations + standard deviation.*

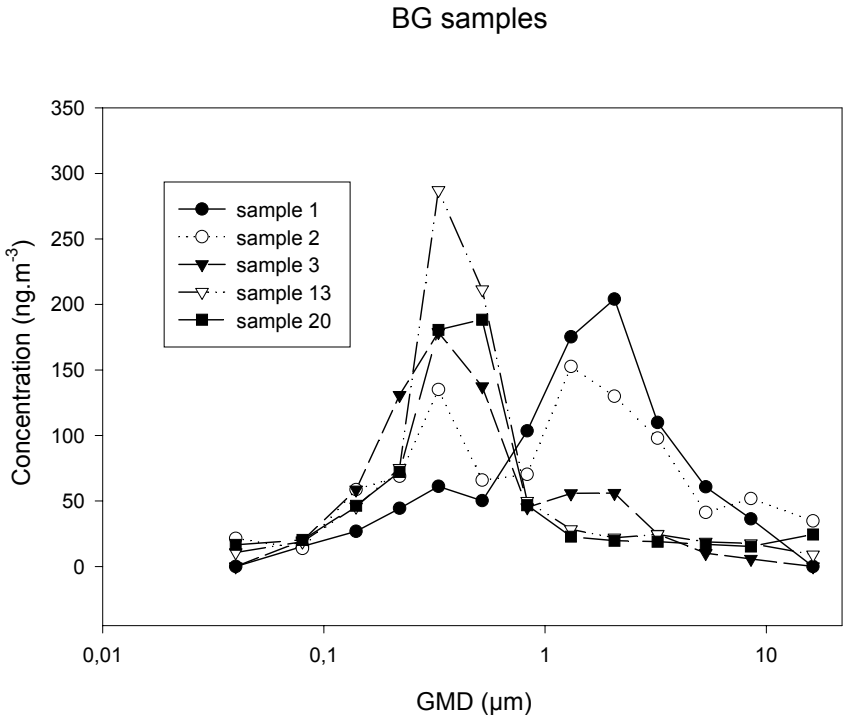
4. Aerosol types at Puy de Dôme

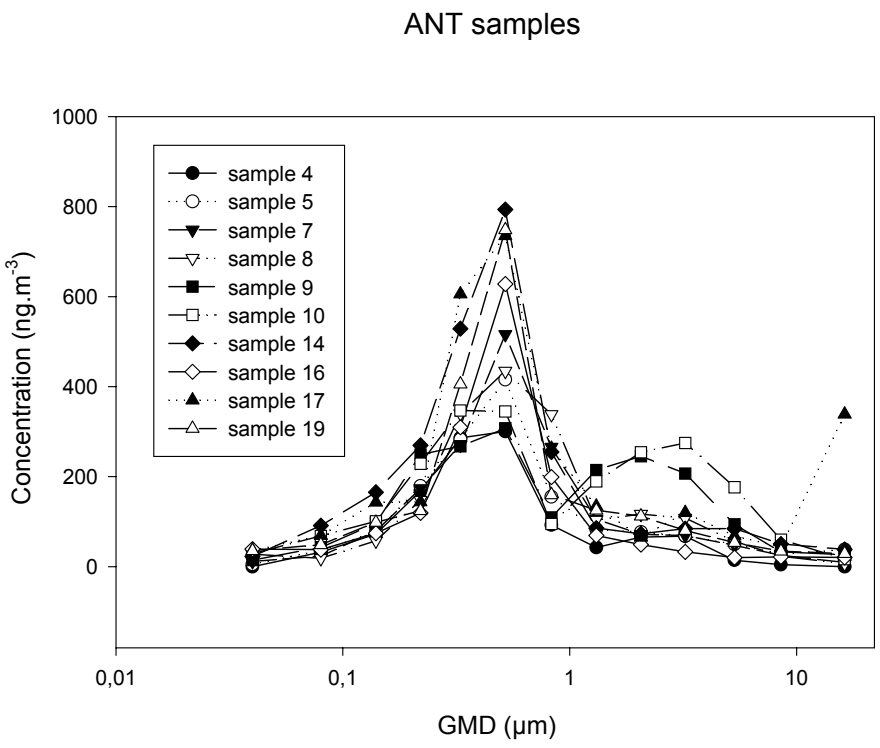
Chemical analyses and gravimetric data are reported in Table 3. In order to identify the different aerosol types that reached PDD during the 2 winter seasons, we first examine the sum of inorganic ions which have been investigated in all samples (Table 3). The median value of the sum of ions is close to 1530 ng m^{-3} (with 730 and 1950 ng m^{-3} for 25ile and 75 ile, respectively). Sulfate, nitrate and ammonium represent together 80% of the sum of ionic species. Based on that, we performed a first clustering of samples into 2 different classes, "background free tropospheric aerosols " (denoted BG) characterized by ionic content lower than 1 µg m^{-3} (runs 1, 2, 3, 13, 18, and 20, see Table 3) and " anthropogenic influenced free tropospheric aerosols " (denoted ANT) whose the ionic content ranges between 1 and 2.2 µg m^{-3} (runs 4, 5, 7, 8, 9, 10, 14, 16, 17 and 19, see Table 3). Runs 11 and 15 (7.6 and 10.9 µg m^{-3}, respectively) clearly display from this classification and will be designed as " Event " (EV). Based on the ionic species load this classification is consistent with the total mass derived from gravimetric analyses for 2001, the total mass of aerosol ranging from 1.9 to 3.4 µg m^{-3} for BG, 3.9 to 6.1 µg m^{-3} for ANT and 22 µg.m^{-3} for EV.

A further classification can be proposed from the examination of the aerosol mass size distribution of ionic species reported in Figure 1 for BG, ANT and the two EV samples. In each class of samples, some clearly exhibit a bimodal (sub and supermicron) distribution and others a mono modal distribution dominated by the submicron mode. When present the supermicron mode is mainly made of Na and Cl (see the case of samples 1 and 2 for BG and samples 9 and 10 for ANT reported in Figures 1a and 1b, respectively, and corresponding sodium level higher than 100 ng m^{-3} in Table 3) or nitrate (see sample 15 reported in Figure 1c for which the nitrate level is close to 5 µg m^{-3}, Table 3). That suggests the final classification into BG, ANT and EV with the presence (BGM, ANTM and EVM) or absence (BGC, ANTC and EVC) of marine input summarized in Figure 2.

The sum of quantified (organic and inorganic) species concentrations or when available the total mass derived from gravimetric analysis indicates total aerosol mass in the range of 2 to 6 µg m^{-3} with exceptional high values for sample 11 (14 µg m^{-3}) and sample 15 (close to 20 µg m^{-3}) (Table 3). Discarding the case of sample 11 which as discussed below can be attributed to a long-range

transported Saharan dust input reaching the site, the total aerosol mass of sample 15 falls in the range of levels usually characterizing the boundary layer (from 8 to 37 µg m^{-3} for instance in Chicago for instance, *[Offenberg and Baker, 2000]*, 20 µg m^{-3} in a rural Hungarian site, *[Temesi et al., 2001]*. The total aerosol mass of 2 to 6 µg m^{-3} seen for BG and ANT samples are consistent with typical remote levels reported by *[Heintzenberg, 1989]* (4.8 µg m^{-3}). More specifically the total aerosol mass at PDD is comparable to total mass observed at higher elevation sites located in the Alps (3.1±1.7) at Jungfraujoch at 3250 asl in Switzerland, [*Krivacsy et al.*, 2001].





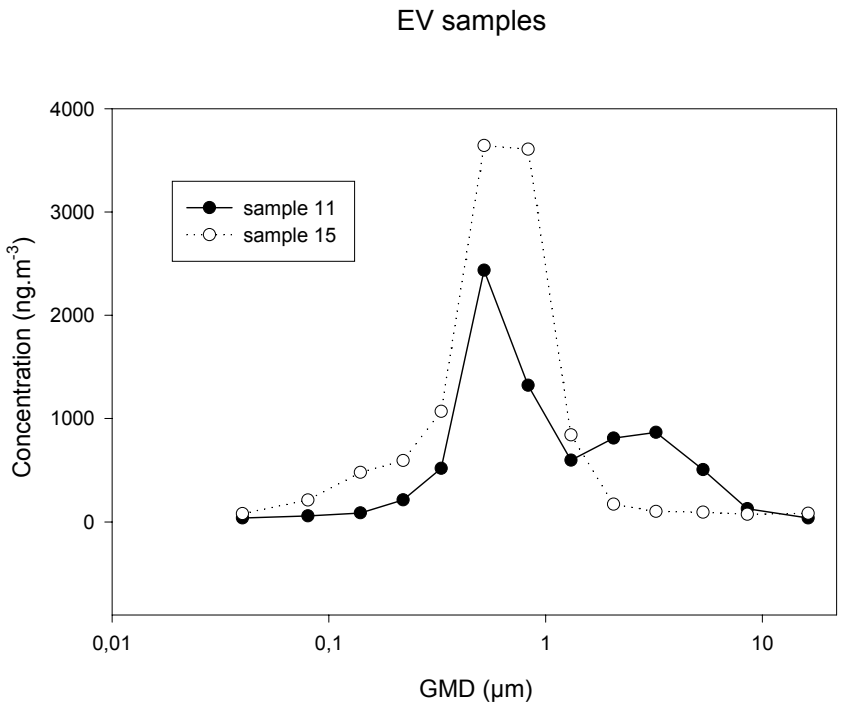


Figure A1.1. Mass size distributions of inorganic components for BG (a), ANT (b) and EV samples.

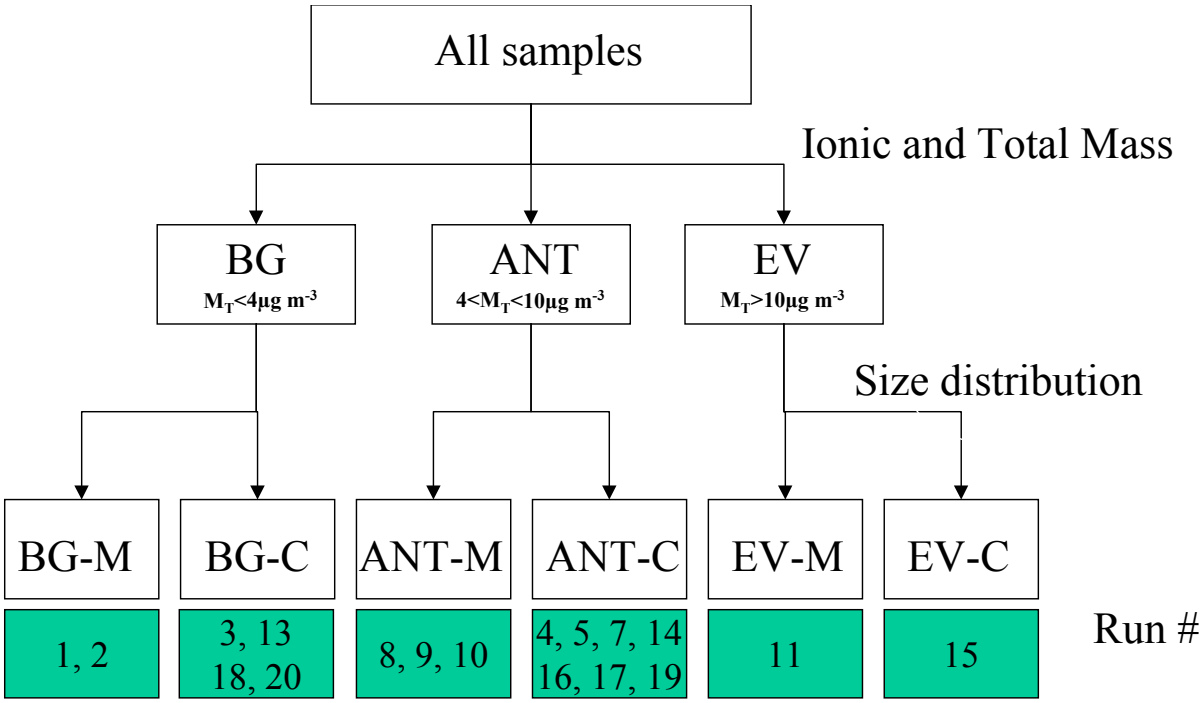


Figure A1.2. Winter type aerosol classification.

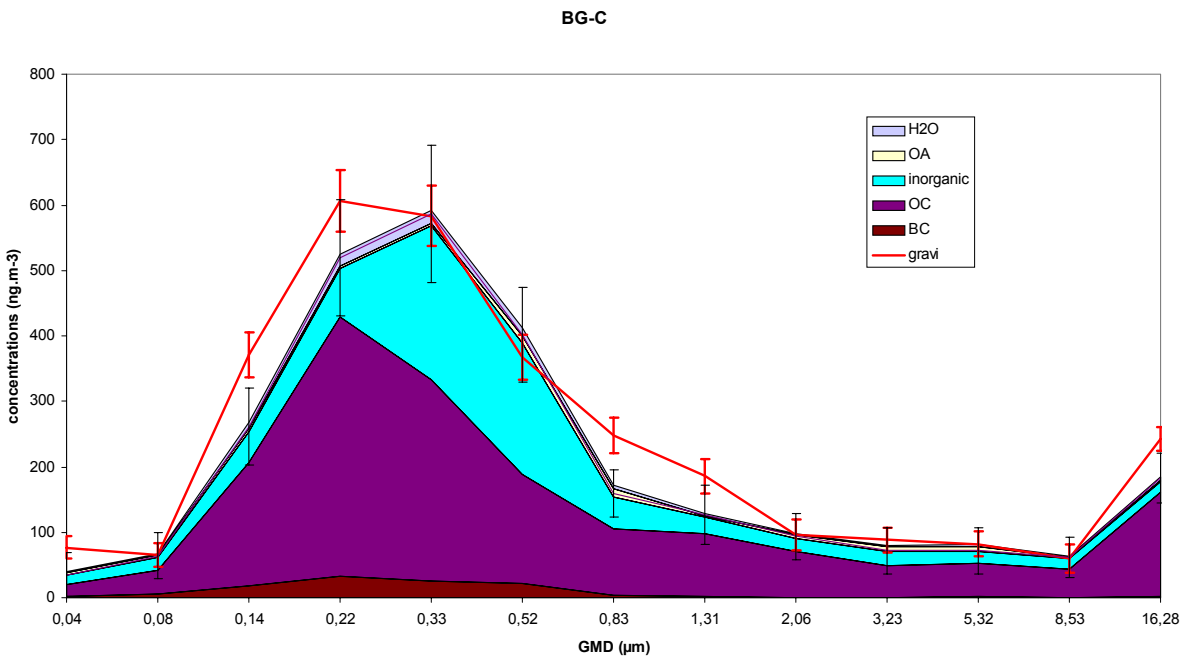
5. Aerosol Mass closure

Analyses including gravimetric data, inorganic ions, EC, and BC are available for samples 13, 15, 17, 19 and 20 that correspond to BG (samples 13 and 20), ANT (samples 17 and 19) and EV (sample 15). For these samples, a mass closure can be examined by comparing gravimetric and chemical analyses (see Figure 3). That requires to evaluate the amount of water present on filters, the amount of insoluble dust not investigated by ion chromatography, as well as the knowledge of the conversion factor between organic matter and organic carbon mass. Sampling has been performed at 50% RH, we have applied a growth factor of 1.02 (see section 3.1). That leads to a mass of H_2O that is approximately 3% of total mass. The dust contribution can be derived from PIXE data available on samples 5, 7, 8, 9, and 11. Based on Si, Al, and Fe levels we have calculated total mass of dust as the sum of Al_2O_3, SiO_2, and FeO (see section 3.4). The ratio between dust and total inorganic concentrations calculated for every size fraction is always lower than 6.5% except for samples 11 that clearly originates from the advection of Saharan air masses to Europe as suggested by the red-looking aspect of corresponding impaction substrates. Based on this value of 6.5% and using the total amount of inorganic species, we have estimated the dust contribution for samples 13, 17, 19, and 20.

ng m^{-3}	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**	**mean**	**std. Dev.**	**median**	**25 ile**	**75 ile**
$HCOO^-$	8	0	3	0	24	0	23	18	8	42	8	29	35	16	15	17	7	19	14	12	15	6	20
Cl^-	399	131	49	0	0	0	40	192	81	45	16	15	0	12,1	39	0	75	0	56	92	18	0	56
NO_3^-	88	195	92	419	734	623	421	506	909	4413	191	579	4757	519	397	198	800	207	821	1278	420	197	651
SO_4^{2-}	161	134	399	446	601	742	736	796	563	1789	292	975	4066	728	1089	156	722	323	765	850	582	315	756
Ox	0	5	9	10	48	175	34	105	23	70	14	40	144	19	8	16	26	16	39	47	18	12	42
Na^+	268	108	51	51		30	105	194	229	186	20	24	149	33	88	3,6	117	23	90	78	51	24	133
NH_4^+	38	42	142	247	72	215	422	148	297	712	120	253	1535	292	513	106	329	131	293	330	209	117	305
K^+	9	4	5	13	16	29	26	26	18	104	4	22	95	10	23	4	10	2	21	27	12	5	24
Mg^{2+}	65	25	9	7	2	3	10	14	56	37	2	117	118	9,1	0	19	0	0	25	36	9	2	28
Ca^{2+}	13	6	0	5	15	16	27	19	30	325	2	47	230	15	23	32	0	0	40	81	15	4	28
sum inorg	976	477	739	1182	1443	1658	1777	1893	2129	7577	645	1919	10846	1612	2201	500	2056	688	2080	2502	1527	726	1953
OA. Ceq	10	5	5	3	23	48	20	56	8	65	7	26	138	12	43	9	12	12	26	31	12	8	30
Al_2O_3					78	45	88	63		1515									358	579	78	63	88
SiO_2					67	78	51	11		2977									637	1170	67	51	78
FeO					49	23	6	1		401									96	153	23	6	49
ECOC	1110	1520	870	1820	1300	1220	1100	650	236	1800	2030	2900	8060		2140		1720	1565	1878	1710	1543	1108	1873
EC											110	722	2900		725		275	125	810	969	499	163	724
OC											1930	2176	5160		1410		1445	1445	2261	1328	1688	1445	2115
sum. [(a)] **(µg m^{-3})**				3.0	2.95	3.04	3.04	2.66		14.3	2.7	4.82	18.9	1.61	4.34	0.50	3.78	2.25	4.85	4.98	3.02	2.67	4.2
Gravim. (µg m^{-3})											3.4		22.0	3.9	6.10	1.94	5.89	2.75	6.56	6.46	3.86	3.07	6.0

Table A3. Bulk concentrations of analyzed species. Note that while ECOC mean concentration is calculated on all samples, EC/OC discrimination is only .available PDD2001 samples. (a) Polyinorganics +OCEC+dust.

As seen in Figure A1.3, when a OM/OC conversion factor of 1 is assumed, the difference between calculated (ion + dust + EC + OC) and measured (gravimetry) total aerosol mass corrected from water total mass is of 21% for particles belonging to the first accumulation mode (GMD of 0.2 µm) and 19% for the second accumulation mode (GMD of 0.5 µm). The OC/OM conversion factor required to close the mass balance varies from 1.2 at 0.30 µm GMD to 2.5 and 4 for particles of 0.08 µm GMD and 0.8 µm GMD[1], respectively. Conversion factors found in the litterature are usually of 1.2 for water insoluble OC and 1.4 for water soluble OC [*Zappoli et al.*, 1999], although recent estimations suggest that values of 1.3 and 3.2 are more accurate [*Turpin and Lim*, 2001] for water insoluble OC and water soluble OC. Applying a value of 1.2 found on impactor stages containing a high carbonaceous aerosol load (~ 0.33 µm), we obtain a mass closure achieved within 18.5 % of the total mass (6, 20, and 7.5 % for BG, ANT and EV, respectively). The higher departures in ANT air masses would suggest the presence of a larger fraction of water soluble OC there. The disagreement between gravimetric and chemical determination masses is also higher for coarse particles suggesting an higher OM/OC ratio for these particles but the higher uncertainty on measurements prevents to conclude. Anyway, we can conclude that submicron particles in the free troposphere are well described by ion and carbonaceous analyses.



[1] Geometric Mean Diameters (GMD), calculated for each impactor stage (i) from the cut-off diameter Dp_i as GMD_i = square roots(Dp_i * Dp_i +1) (Hinds 1998).

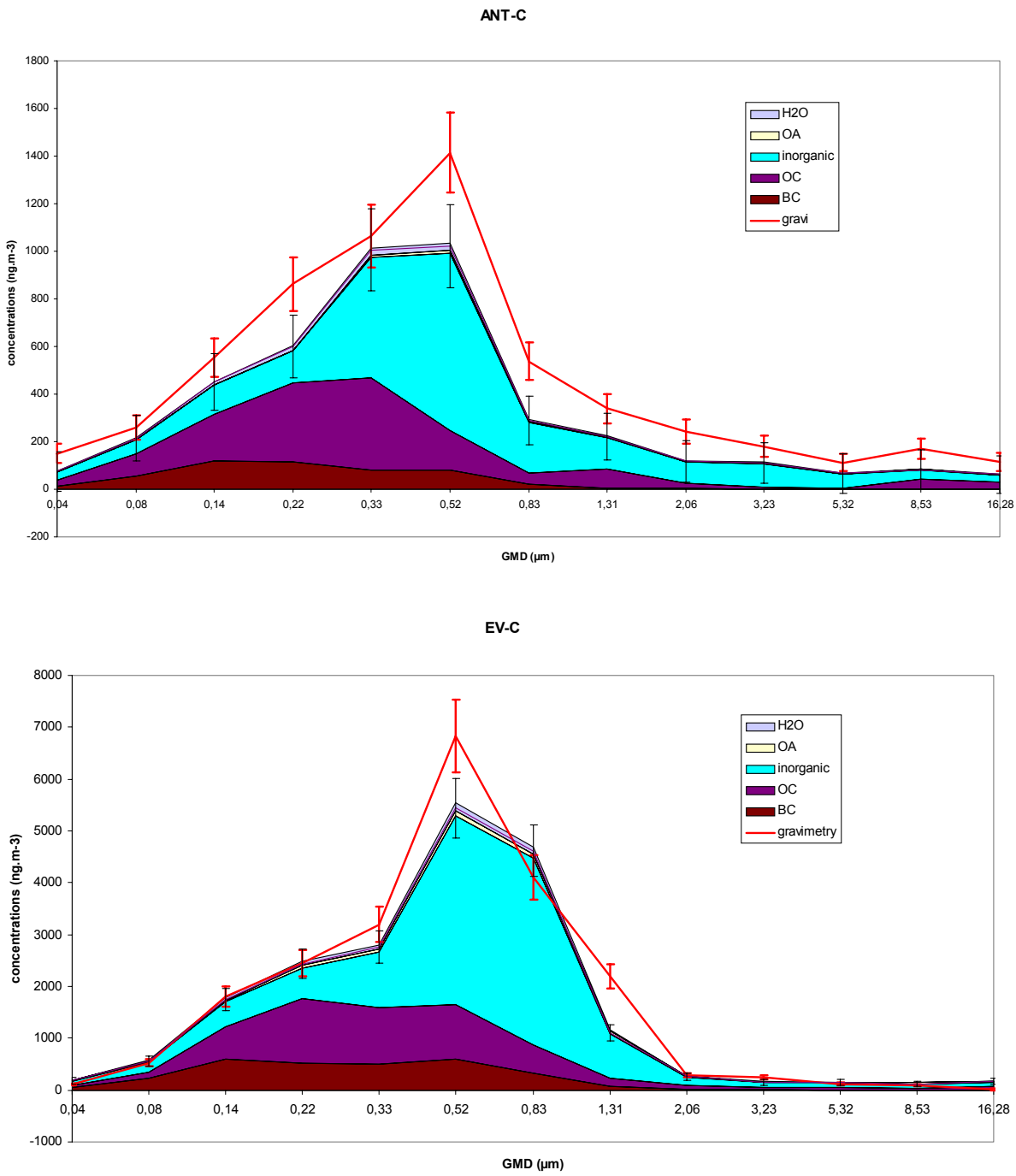


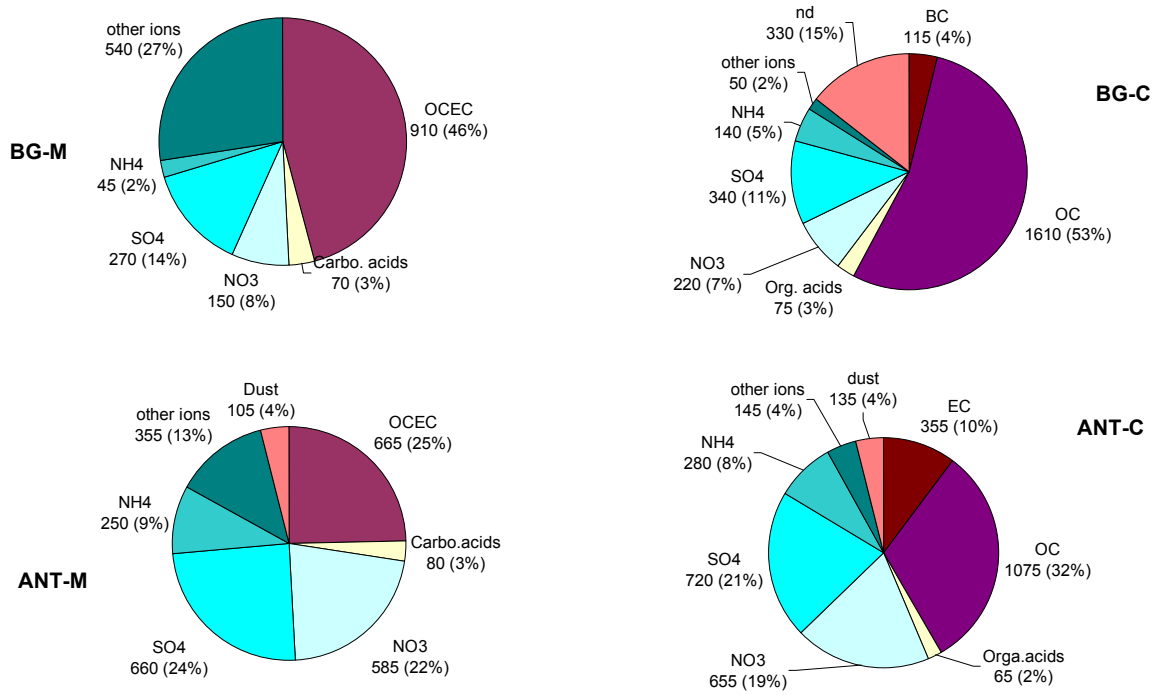
Figure A1.3. Mass closure of mass size distributions for BG (a), ANT (b) and EV samples. Note that OC and BC are reported as ng m^{-3} of C.

Achieved size segregated mass closure of aerosols present over continents is uncommon in literature. Achieving a mass closure on 4 size fractions during ACE-2 in Portugal reached 98% agreement between chemical and gravimetric mass for particles between 0.05 and 3.5 µm [*NeusüB et al.*, 2000]. Such a good agreement was due to a very low carbonaceous contribution (~6%) and consequently a small impact of the employed OC to OM conversion factor. *[Putaud et al., 2000]* found agreement between mass concentration derived from chemical measurements and calculated from the number

size distribution within 45% for the marine boundary layer and within 75% for the free troposphere. *[Temesi et al., 2001]* recently achieved a size segregated mass balance in rural atmosphere by measuring ion and total carbon concentrations along with total number concentrations. They found a significant portion of unaccounted mass (22%) after water content correction and applying a OM/OC conversion factor of 1.8. The discrepancy was at least partly attributed to assumptions made in calculating the mass concentration from number concentration according to which particles have unit density.

6. Chemical signature of the different air masses

In this section we discuss main chemical characteristics of different aerosols encountered at PDD in winter. That will be done in the light of the respective contributions of EC, OC, ionic (inorganic and carboxylates) species, and mineral dust to the total aerosol mass reported in Figures 4. The contribution of each aerosol component is calculated as its ratio to the sum of inorganic, dust (when available) and carbonaceous contents. The non identified (nd) fraction is calculated from the weighted mass (corrected for H_2O contribution) when gravimetry data were available. We will also examine the size distribution of each aerosol components (inorganic, carboxylates, carbonaceous, and dust) as reported in Figures 5-8 (see also Table A1.4).



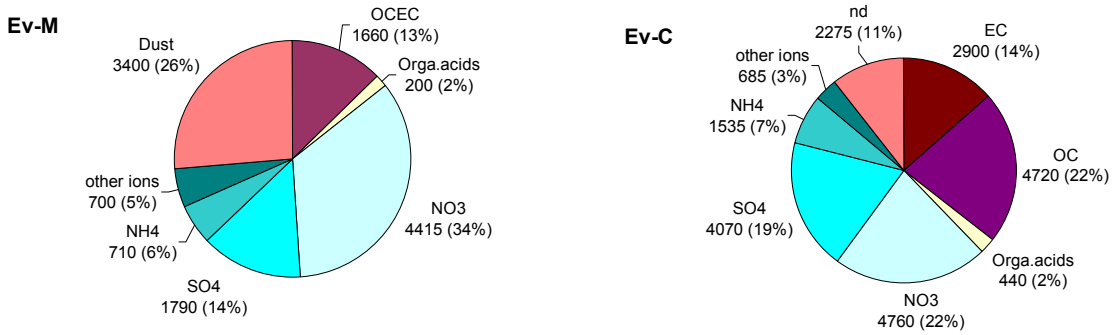


Figure A1.4. Bulk aerosol composition (in ng m^{-3}) for the 6 different types of aerosols (see text). Numbers under parenthesis correspond to percentages of total mass.Calculation derivesfrom (BGM) samples 1 and 2; (BGC): samples 13 and 20 (sample 18 shows the same inorganic/gravi ration); (ANTM): samples 8, 9 and 10 (dust has been estimated for sample 10 from its fraction in samples 8 and 9); (ANTC) : samples 4, 5, 7, 14, 17 and 19 (EC/OC has been determined from samples 14, 17 and 19, duxt has been calculated from samples 5 and 7).

6.1. Inorganic species

As already mentionned in section 4, the sum of inorganic ions is dominated by ammonium, sulfate and nitrate with a mean concentration of SO_4^{2-} + NO_3^- + NH_4^+ ranging from 0.465 µg m^{-3} for BGM, 0.7 µg m^{-3} for BGC, 1.5 µg m^{-3} for ANTM and ANTC, reaching 10.5 µg m^{-3} for ANTC. These BG and ANT values are in the range of those observed at the high alpine site of Sonnblick (Austria) where monthly averaged winter concentrations for the sum of sulfate, nitrate and ammonium vary from 0.5 to 3 µg m^{-3} from January to March 1992-1993 [*Kasper and Puxbaum*, 1998].

Sulfate which represents 35 ± 7% of inorganic ion mass varies from 0.3 µg m^{-3} in BG to 0.7 µg m^{-3} in ANT, EVM and EVC samples exhibiting sulfate levels higher than 1.8 µg m^{-3}. Except for BGM samples characterized by relatively high sea-salt contents and for which sea-salt sulfate accounts for 20 to 40% of total sulfate, sulfate is mainly (> 90%) present as non-sea-salt sulfate. In EVM sample which contains Saharan dust a part of sulfate may be present as gypsum. A S/Ca mass ratio of 0.15 (i.e. a sulfate to calcium ratio of 0.44) is observed with PIXE analysis at 2 µm in EVM. Note that this value is consistent with the mean one proposed by *Wagenbach et al.* [1996] and *Preunkert et al.* [2001] for Saharan dust plumes reaching the Alps (0.59). Using the value of 0.15 and referring to the calcium content of EVC (325 ng m^{-3}, Table 3), we calculate that only 8% of sulfate would be related to the presence of gypsum there. BG and ANT air masses at PDD exhibit sulfate levels which are slightly lower than the monthly average sulfate levels at Sonnblick (0.75 to 1.9 µg m^{-3} in February and March 1992-1993, *Kasper and Puxbaum* [1998]) and at Schwainsland (1205 m asl, black forest in Germany) (2 µg m^{-3} in winter 1991-1993, see *Preunkert et al.* [2001]). A Part of this difference is likely due to the decrease of SO_2 emissions that have taken place from 1980 to present as a result of improvement in the quality of fuel and emissions abatements. Note also that as predicted by model

simulations (see *Barth et al.* [2000] for instance) we can expect lower anthropogenic sulfate levels in the western flank of Europe than in more central site like Sonnblick.

Nitrate concentrations vary from 0.18 µg m^{-3} in BG to 0.62 µg m^{-3} in ANT, EV samples exhibiting levels higher than 4 µg m^{-3}. On average, nitrate is the second major contributor to the ionic mass for BG and ANT (28 ± 8%) and the first one for EV (49 ± 9%). The mean nitrate level in BG and ANT at PDD is of the same order of magnitude than the mean particulate nitrate level observed at Sonnblick (0.07 and 0.5 µg m^{-3} for February and March 1992-1993, *Kasper and Puxbaum* [1998]) (note that in contrast to sulfate no major change of nitrate is expected between 1992-1993 and present-day due to an absence of reduction in NO emissions). With 4.4 µg m^{-3} nitrate levels in EVC are similar to the EVM one. Such a high level of nitrate in EVC suggests a strong neutralization of calcite present in the saharan material during its transport to the site as already noticed by *Maupetit and Delmas* [1994].

Finally, with levels ranging from 0.1 µg m^{-3} in BG to 0.26 µg m^{-3} in ANT, ammonium at PDD is comparable to the situation at Sonnblick with concentrations of 0.2 and 0.6 µg m^{-3} in February and March 1992-1993 [*Kasper and Puxbaum,* 1998]. Its contribution to the ionic mass remains close to 15 ± 5%.

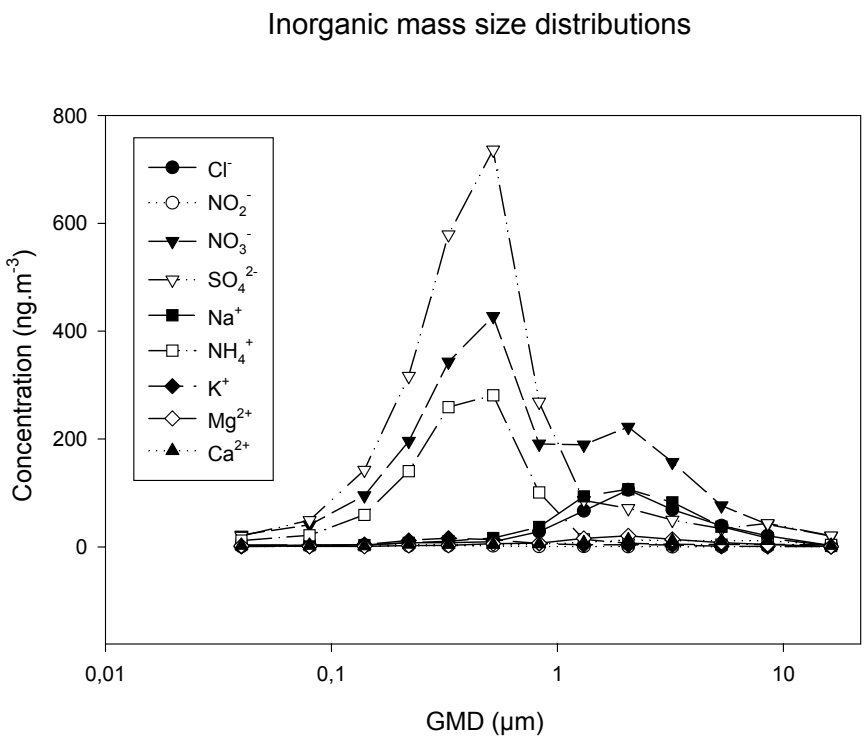


Figure A1.5. Mass distribution for inorganic ions for all analyzed samples.

As shown in Figure A1.5, sulfate and ammonium are present in the submicron mode located on particles ranging from 0.3 to 0.8 µm GMD (Acc2 mode). The GMD of Acc2 varies from 0.3 µm to 0.83 µm depending on event. This difference cannot be caused by changing RH in the inlet since RH

is controlled around 50% and aerosol growth does not take place in low pressure impactor [*Howell et al.*, 1999]. In the literature, the accumulation mode has sometime been split into condensation mode (0.25-0.35 µm) resulting from growth by condensation and droplet mode (0.5-0.8 µm) resulting from aqueous growth of the condensation mode *[Kerminen and Wexler, 1995* ; *Meng and Seinfeld, 1994]*. According to these definitions, samples 3 and 4 exhibit a dominant condensation mode while 5 to 8 a dominant droplet mode. Interestingly, we found no significant differences in the chemical composition of the Acc2.

In contrast to sulfate and ammonium, nitrate is present both in the accumulation and the coarse particle modes. Some samples are bimodal while others only show either an accumulation or a coarse mode. For winter 2000 characterized most of time by marine influence we observe that nitrate is bimodal in 80% of samples. Reversely, the bimodality of nitrate has not been observed in 2001 predominantly influenced by continental air masses. The apportionment of nitrate between sub- and supermicron modes is variable (sub to total ratio ranging from 63 to 96%) with an higher proportion of submicron nitrate for continental samples (ANTC and EVC).

Stage to stage correlation on submicron stages of impactor is better between nss-SO_4^{2-} and NH_4^+ (R^2 = 0.9) than between NO_3^- and NH_4^+, suggesting a favored formation of ammonium sulfate (or bisulfate) over ammonium nitrate. BG samples generally show an ammonium to sulfate slope lower than unit whereas for ANT samples a slope closer to unit or more is observed (mean NH_4^+/nss-SO_4^{2-} 0.8 for BG samples, and 1.15 for ANT samples). For the high ammonium containing samples, we found a correlation coefficient R^2 of 0.65 between the excess of ammonium (NH_4^+ - $NH_4^+{}_{\text{associated to SO4}}$) and submicron nitrate. That suggests the occurrence of either reaction between HNO_3 and NH_3 or reaction of HO_2 on NO_2 producing gaseous HNO_4 which is rather highly soluble in water [*Warneck*, 2000].

The concentration of other ions (Na^+, Cl^-, Mg^{2+}, K^+, Ca^{2+}) reported in Figure 4 range from 0.05 to 0.5 µg m^{-3} in BGC to BGM, from 0.15 to 0.35 µg m^{-3} in ANTC to ANTM, and is close to 0.7 µg m^{-3} in EV. Sodium and chloride dominate the mass of these ions in BGM and ANT (88 and 79%, respectively) and represent ~60% in BGC and ANTC. They are both located in a supermicron mode (Figure 5). Sodium levels at PDD are in general lower than those observed at Sonnblick which are most of time below 0.03 µg m^{-3} [*Kasper and Puxbaum,* 1998] and in the order of 0.01 to 0.1 µg m^{-3} in the mid troposphere at Mona Loa [*Parrington and Zoller*, 1984]. In their study of precipitation at Col du Dôme (4250 m asl, French Alps) *Legrand et al.* [2002] pointed out the complexity to distinguish the fraction of sodium related to sea-salt and the one associated with dust in continental atmosphere, particularly in summer when calcium levels are 3 times higher than sodium ones. Considering samples in which sodium levels largely exceed calcium ones (BGM and ANTM, see Table 3) and for which we can assume a negligible impact of dust on sodium, we calculate a chloride loss of 20% in BGM and 67% in ANTM. This increase of chloride loss from BG to ANT is likely resulting from

interaction between sea-salt and acidic species. Examination of the mass size distribution of chloride loss versus nitrate and sulfate (not shown) clearly indicates that nitrate is the major ion causing the chloride volatilization. On a few ANT samples, chloride is shifted towards larger particles (> 4µm) while sodium and nitrate stay on sea-salt mode (1-3 µm). That suggests that HCl produced by interaction of sea-salt with nitric acid or by other non-marine origin have condensed onto larger crustal particles.

The main fraction of potassium, magnesium and calcium present in supermicron range are of marine origin in BGM, as suggested the potassium, magnesium and calcium to sodium ratios (0.03, 0.2, and 0.035, respectively) close to seawater composition seen in sample 1 for instance. In other air masses, the non-sea-salt fraction of the three cations is significant, non-sea-salt calcium and magnesium levels varying from 0.08 (BGC) to 0.017 µg m^{-3} (ANT) and from 0.05 (BGC) to 0.010 µg m^{-3} (ANT), respectively. Being present in supermicron range generally centered at 5.8 µm GMD, the non-sea-salt fractions of calcium and magnesium are likely of crustal origins. Note that there is clearly a high degree of external mixing between between sea-salt and mineral dust.

The non-sea-salt potassium level varies from 0.03 to 0.016 µg m^{-3} in BGC and ANT, respectively. In contrast to calcium and magnesium, the non-sea-salt fraction of potassium is still present in submicron modes indicating the existence of a non-crustal and non-marine source for this species. The non-sea-salt fractions of calcium and magnesium are both two times higher in BGC than in ANT whereas the non-sea-salt potassium fraction is 5 times higher in ANT than in BGC, supporting the assumption of an anthropogenic source of potassium.

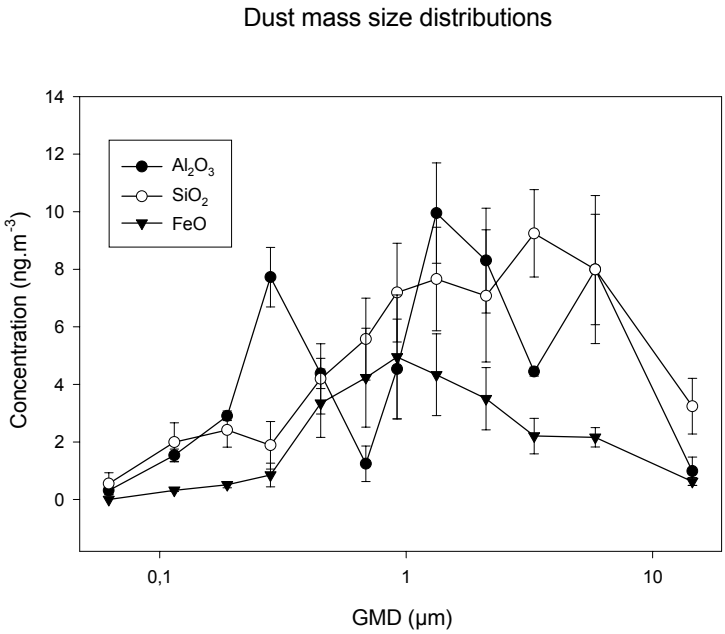


Figure A1.6. Dust mass size distributions for all analyzed sample but sample EV-C (samples 5, 7, 8 and 10).

The mass size distribution of dust reported in Figure 6. Submicron Al and Si is observed, rather located on the Acc1 mode than on the Acc2 mode ; thus they may not be found as Al_2O_3 and SiO_2 in this size range. Several supermicron modes are necessary to describe the mineral distribution. FeO is located around 1 µm diameter particles while Al_2O_3 and SiO_2 have a common mode at 1.3 µm GMD, Al_2O_3 has another peak at 6 µm GMD while SiO_2 is at 3 µm. These differences may be due to a change of the densities of the mineral assemblages. The campaign was characterized by a remarkable Saharan dust episode on February 12th (sample 11 in Table 3, denoted EVM). The yellow-brownish dust deposits on impaction substrates and the high mineral fraction (23% of the total mass) are uniquivocal evidences for a Saharan dust event. In contrast to what is commonly observed in PDD samples, in this sample the coarse mode is dominant (52%, Table 4). Mineral concentrations are 20 to 30 times higher than in other samples, major components being silicon, aluminum and sulfur. These outstanding concentrations have already been observed during another Saharan dust event at the Jungfraujoch [*Schwikowski et al.*, 1995]. The mass size distribution of this sample is characterized by 2 modes, all species except sulfur having a main mode located at 2µm. Sulfur is on sub-micron particles (0.45µm) along with a secondary mode for Mg, K, Na, Cl, and Zn. Significant stage to stage correlations are found for Si, Al and Fe with Si/Al and Fe/Al ratios of 2.21 and 0.5, respectively. These values are very close to the ratio of 2.03 and 0.39 measured at Jungfraujoch during a Saharan dust event [Schwikowsky et al., 1995]. According to [*Bergametti et al.*, 1989], such low values are found to be typical for Saharan dust particles with sources regions in Algeria, Tunisia, and Libya, compared to regions in Morocco, wester Algeria, and further south. Note here that despite a very high mass loading EVC does not show large concentration of dust indicators such as Ca^{2+} and has a different origin than the Saharan region. This interesting event will be discussed in the next section.

6.2 Organic species

Total carbon (TC) levels calculated from the sum of all impactor stages are similar in 2000 and 2001 although the analytical method differs (section 2). 90% of concentrations range between 0.5 and 2.9 µg m^{-3}. Such levels are usually found in rural, marine or remote sites *[Chow et al., 1996* ; *Turpin et al., 1997]* and are far lower than typical concentrations observed in urban areas where they often exceed 25 µg m^{-3} *[Nunes and Pio, 1993 ; Chen et al., 1997]*. The highest TC concentration is found in the EVC sample (8.1 µg m^{-3}). With 4.7, 4.0, and 1.5 µg m^{-3} of sulfate, nitrate and ammonium, this sample also exhibits the highest load of inorganic ions suggesting a strong anthropogenic input.

Except in EVC sample which contains 2.9 µg m^{-3} of EC and 5.1 µg m^{-3} of OC, OC and EC levels (only determined in 2001) range from 1.2 to 2.2 µg m^{-3} and 0.11 to 0.72 µg m^{-3}, respectively. Winter concentrations of BC measured by aethalometer at the site are close to 0.2 µg m^{-3}. EC levels at PDD are therefore similar to those recently measured at Mount Rax (1205 m asl, Austria) (0.43 and

0.73 µg.m^{-3} in 1999 and 2000, [*Hitzenberger et al.*, 2001] and higher than BC levels of 0.007-0.104 µg m^{-3} found at Sonnblick [*Nyeki et al.*, 1998]. If confirmed such a difference would suggest a shorter atmospheric lifetime of BC with respect to inorganic species such as sulfate for which levels were comparable between PDD and Sonnblick (see section 6.1). Note however that at Sonnblick there is a significant level of SO_2 in February and March 1992-1992 (8.5 and 15 nmol m^{-3}, [*Kasper and Puxbaum*, 1998]).

While some authors reported similar EC/OC ratio whatever the considered regions and seasons *[Novakov, 2000* ; *Offenberg and Baker, 2000]*, PDD samples exhibits a large variability (from 0.06 to 0.56 with a mean value of 0.3). The mean PDD value is close to the averaged value of 0.22 reported at Mount Rax [*Fuzzi*, 2000]. The lowest value seen at PDD is close to the one measured at remote sites on fine aerosols (0.09) by *Turpin et al.* [1997] and at remote sites (0.03) by *[Heintzenberg, 1989]*. *[Chen et al., 1997]* measured mean EC/OC ratios of 0.71 and 1.53 for urban and rural sites, respectively. At PDD, highest EC/OC ratios are found for heavily loaded samples corresponding to north-eastern transport (samples 15 and 17, table 3) belonging to EVC and ANTC classes. Conversely, the lowest ratio is seen in samples 13 and 20 (BGC) corresponding to western transport. These changes are mainly due to higher EC levels in ANTC (0.57 µg m^{-3}) than in BGC (0.115 µg m^{-3}) whereas similar OC levels are present (~1.6 µg m^{-3}) in the 2 types of air masses (Table 3). Note that the increase of EC by a factor of 5 between BGC and ANTC is larger than the increase of sulfate (a factor of 2) confirming a shorter atmospheric lifetime for EC compared to sulfate. Since primary organic aerosols are likely depleted faster than EC after emissions [*Nunes and Pio*, 1993], the lack of OC decrease from BGC to ANTC would imply a secondary production of organic aerosol during the transport.

On average, 80% of the total carbon is present below 0.5µm (Figure 7). 90% of OC is smaller than 2µm, predominantly present in Acc1 with sometimes a secondary mode at 1.3 µm GMD. This is in agreement with many studies indicating OC associated to the fine particle fraction [*Temesi et al.*, 2001]; [*Chen et al.*, 1997]; [*Nunes and Pio*, 1993] and for which a bimodal distribution was also reported by [*Offenberg and Baker*, 2000].

The mass distribution of EC is also bimodal with a first mode similar to the OC one (at 0.2µm, Acc1) and a second one at 0.5 µm (Acc2). The mass size distribution of EC at PDD therefore differs from that reported by [*Offenberg and Baker*, 2000] in over-water and rural samples showing a single mode centered between 0.45 and 1.4 µm GMD. A secondary mode is often found at larger particle sizes (>12 µm) in urban areas [*Offenberg and Baker*, 2000]. The presence of EC in the Acc2 mode suggests an internal mixing with inorganic species. In fact, EC of the Acc2 mode behaves, in cloud, in a similar way to the very soluble inorganic species [*Sellegri et al.*, this volume], which might be attributed to its alteration by inorganics.

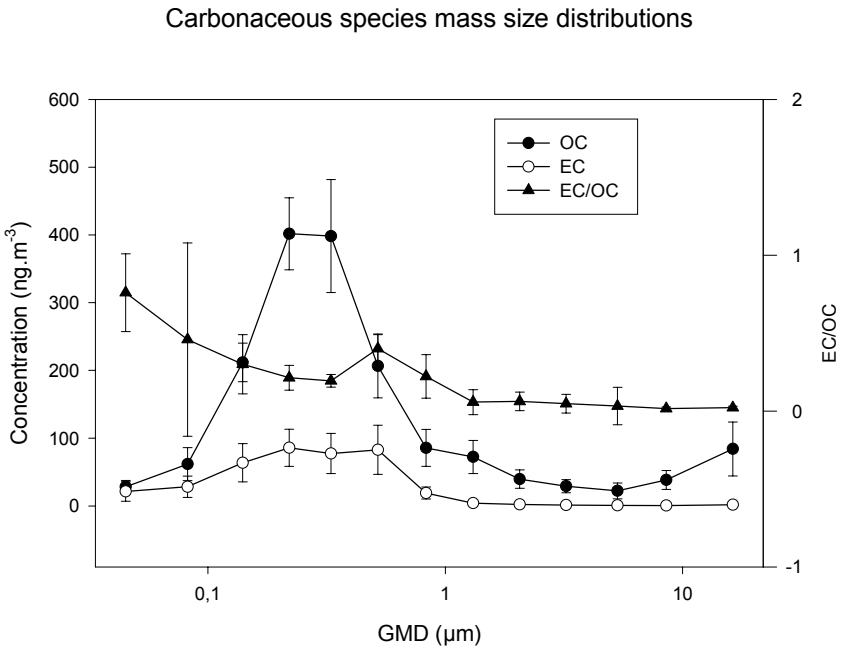
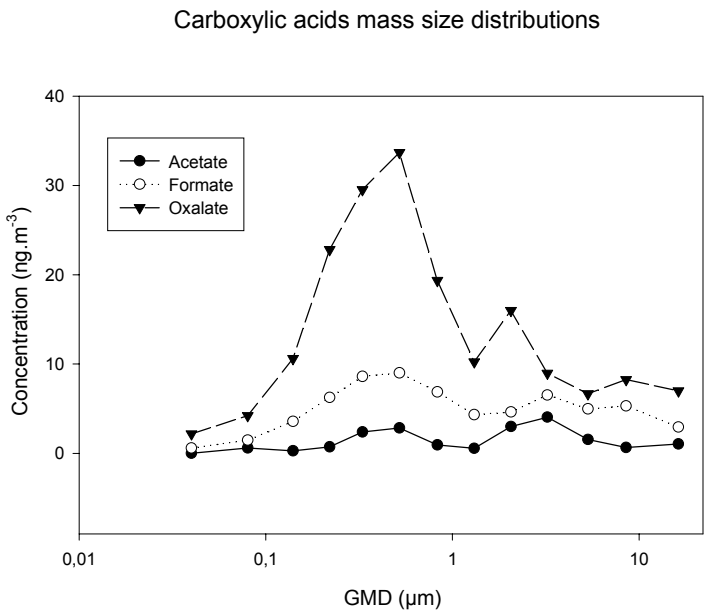


Figure A1.7. Mass distribution for carbonaceous species for all samples analyzed with EC/OC discrimination but sample EV-C (samples 13, 14, 17, 19 and 20)

As EC and OC being not present in the same modes, their ratio is size dependent. The EC/OC ratio is maximum (0.4) at 0.5 µm GMD (Acc2) indicating internal mixing of EC with inorganic species and on very small particles (0.8) at 0.045 µm GMD (Figure 7). The EC/OC ratio is close to 0.25 between 0.1 and 0.3 µm, where most of the carbon mass is present. Supermicron particles show low EC/OC ratio (0.05). *Offenberg and Baker* [2000] found a constant ratio of 0.3 regardless of particle size, but their samples were separated into 2 classes only. [*Chen et al.*, 1997] found a marked bimodal size distribution of EC/OC with values of 0.8 at 0.06-0.32 µm and 1.1 at 0.32-1.8 µm.

At PDD, oxalate is among identified organic acids present in the aerosol phase the most abundant species (55% of total), followed by formate (24%) and acetate (13%). This is in agreement with numerous studies that have found oxalate as the most abundant dicarboxylic acid present in aerosols from various regions (urban, marine, arctic as well as in the free troposphere [*Limbeck and Puxbaum*, 2000; *Baboukas et al., 2000 ; Kawamura et al., 1996* ; *Kerminen et al., 1999]* other including succinate and *glutarate [Limbeck ad Puxbaum*, 2000]. Oxalate levels are in the same order of magnitude than the sum of formate and acetate but these later were found to be far more abundant in the gas phase at PDD even during cloud events [*Voisin et al.*, 2000]. No correlation is found between major man-made derived species such as sulfate and nitrate and oxalate suggesting that naturel sources dominate the present-day budget of this species. Since the lowest value are found in BGM class, we propose that continental biogenic emissions as the main source for this species. While oxalate is mostly sub-micronic, formate and acetate are clearly both sub and super micronic (Figure

8). The mass size distribution of oxalate indicates internal mixing with inorganic species like sulfate and ammonium.



FigureA1.8. Organic acids mass size distributions for all analyzed samples.

6.3. Organic/inorganic apportionment versus size.

On average, Acc1 and Acc2 modes account for 48% and 46% of the submicron mass (<1.3µm), respectively. These contributions are variable depending on aerosol origin, 54% and 36% respectively in BG, 43% and 48% in ANT, 30% and 59% in EVC. Background samples generally show predominant Acc1 mode whereas ANT and EV exhibit a predominant Acc2 mode. Overall, the mass fraction on the Acc2 mode tends to increase with increasing anthropogenic influence leading to increasing contribution of inorganic species. Moreover, the size distribution is shifted from small to larger particle sizes when going from background to highly loaded samples (Figures 3a to 3b).

Inorganic and carbonaceous species account for 35% and 62%, respectively, of the total mass in Acc1, and 57% and 41%, respectively. The proportion of carbon decreases with increasing particle size. The contributions of organic acids and insoluble mineral to the total aerosol mass never exceed 4% of the total analyzed compounds, except for the Saharan dust even in which the mineral contribution reaches 10% of the total mass.

The belonging of carbonaceous species to a mode of smaller particles than inorganic species is contrary to the findings of [*Temesi et al.*, 2001], who found both ionic and carbonaceous species associated onto 0.5 µm GMD particle, with an additional nucleation mode at 0.04 µm for carbonaceous particles only. However, the trend of largest particles containing the smallest fraction of

carbon, while smallest particles contain the greatest proportion has already been documented in the literature [*Offenberg and Baker*, 2000].

Examination of Figures A1.4a to A1.10a shows that the mass fraction of TC increases with decreasing aerosol loading of samples. This feature is observed for both continental unimodal samples and marine bimodal samples. In each class, the mass fraction (and concentrations) of TC increases from marine bimodal samples to continental unimodal samples. Similar observations have been reported by [*Putaud et al.*, 2000] in the MBL with background samples containing 20% of OC and 30% of $nssSO_4$ whereas anthropogenic influenced samples contain 12% of OC and 58% of $nssSO_4$. [*Novakov et al.*, 1997] showed that the carbon mass fraction increases with altitude and the remoteness of the air masses, confirming therefore our observations. The source of carbon species is therefore clearly continental and its relative contribution increases with distance from anthropogenic sources. This is explained by the longer residence time of small carbonaceous particles compare to inorganic ions both from reduced settling velocity and lower scavenging efficiency [*Sellegri et al.*, this volume]. It can also due to the fact that anthopogenic sources presently emit relatively larger amounts of inorganic species compared to SO_2 for instance. Finally, condensation of biogenic VOCs onto Acc1 particles can also contribute to the observed behaviour of carbon species.

% sum		Inorganic	(ECOC-OA)		OA	Dust	ND
			OC-OA	EC			
BGM	Acc1	23	74		3		
	Acc2	68	28		4		
	Coarse	76	20		4		
BGC	Acc1	26	53	6	1		14
	Acc2	48	39	5	3		5
	Coarse	20	57	1	5		17
ANTM	Acc1	67	28		2	3	
	Acc2	77	17		3	3	
	Coarse	80	12		3	5	
ANTC	Acc1	40	45	12	1	2	
	Acc2	61	24	11	1	3	
	Coarse	63	17	2	4	14	
EVM	Acc1	54	36		3	7	
	Acc2	74	14		1	11	
	Coarse	48	7		1	44	
EVC	Acc1	29	39	26	2		4
	Acc2	63	16	10	2		9
	Coarse	43	10	3	4		40

TableA1.4. Mass contributions of the analyzed species to Acc1, Acc2 and coarse modes

7. Summary and conclusions.

Three different kinds of aerosol population were found in the free troposphere at Puy de Dôme in winter/spring based on their aerosol mass loading and composition: background continental, anthropogenic continental and special events.

- BG samples are characterized by low NO_3^-, SO_4^{2-} concentrations (50-190 ng m^{-3} and 134-160 ng m^{-3}). Relatively high Na^+ concentrations (265-515 ng m^{-3}) are found associated with the presence of a sea-salt mode. In that case, the aerosol is either neutral or alkaline and loss of chlorine appears extremely limited. In the absence of a coarse mode, the aerosol is acidic and characterized by relatively higher OC content (1700 ng m^{-3}, i.e. 55% of total mass) externally mixed with inorganic species. This high carbonaceous fraction exhibits a low EC/OC ratio (0.07) suggesting formation OC from organic gaseous precursors, condensing onto organic particles as indicated by the very limited degree of internal mixing with inorganic ions.
- ANT samples are the most frequent aerosol type at the Puy de Dôme. They are characterized by an abundance of inorganic fraction in the submicron range. This high fraction is mainly composed of sulfate (450-1100 ng m^{-3}), nitrate and ammonium (420-900 ng m^{-3} and 75-500 ng m^{-3}, respectively). Consequently, the mass fraction of OC is rather low (25 and 42% for marine and continental classes) and the concentrations (660-2250 ng m^{-3}) are equivalent to those found in BG, mostly found on the first accumulation mode (Acc1). When present Na^+ concentration are similar to those found in BG (260-560 ng m^{-3}) but an important depletion of chloride is observed with respect to sea-salt, chloride being often substituted by nitrate. While the OC fraction is decreasing, EC fraction is increasing from BG to ANT, and also shows higher degree of mixing with inorganic ions.
- The Saharan dust event shows the highest proportion of dust as well as $nssCa^{2+}$ and $nssK^+$ and lowest proportion of organic carbon. It contains high concentrations of nitrate indicating that mineral dust provides an ideal surface for gases to condense. Overall, highly loaded samples (Saharan dust event (EVM) and boundary layer intrusion (EVC)), exhibit the highest nitrate fraction. Nitrate contribution to the inorganic mass is raising with the total inorganic loading, from 25% (for BG-M), to 58% (for EV-M).

Acknowledgements: This work was supported by CNRS-INSU under the National Program for Atmospheric Research (PNCA) and by the Ministère de la Recherche under ACI-Jeune Chercheur to PL.

I-3-2-2 Résumé des principaux résultats

Classification des échantillons

Les concentrations totales (bulk), c'est-à-dire issues de la somme sur tous les étages de l'impacteur en cascade, et correspondant aux différentes analyses effectuées sont présentées dans le *Tableau* récapitulatif *AI.2*. Sur la base des concentrations totales ioniques, nous avons séparé nos échantillons en trois classes de niveaux de concentrations, nommées BG (« Background »), ANT (« Anthropogenically influenced »), et EV (« Event ») de la moins à la plus concentrée. Les concentrations en composés inorganiques correspondantes sont :

- BG [Inorg]<1 $\mu g.m^{-3}$
- ANT 1<[Inorg]<5 $\mu g.m^{-3}$
- EV [Inorg]>5 $\mu g.m^{-3}$

Les distributions en taille des concentrations inorganiques massiques montrent qu'au sein d'une même classe de concentrations, nous pouvons ensuite distinguer les distributions unimodales (aérosols submicroniques) des distributions bimodales (aérosol sub- et super-microniques). Ainsi, nous obtenons un deuxième niveau de classification. Sachant que la fraction supermicronique de l'aérosol est soit composée de sels marins, soit composée de minéraux désertiques, la nomenclature du second niveau de classification se scinde en échantillons « M » comme marins ou minéraux (ça tombe bien), et « C » comme continentaux. Nous avons donc au puy de Dôme pu identifier six classes d'aérosols : BG-M et BG-C, ANT-M et ANT-C, et EV-M et EV-C.

Somme des composés analysés et Gravimétrie

Suite à cette classification issue de l'observation des concentrations inorganiques, nous avons étudié l'aérosol dans sa globalité, c'est-à-dire en tenant compte de la composition en masse totale analysée (inorganique + espèces carbonées + poussières), et de la masse totale pesée par gravimétrie lorsque la mesure était disponible.

Nous remarquons tout d'abord que la classification proposée précédemment est en accord avec les concentrations en masse totale. Les caractéristiques du spectre dimensionnel (bimodal ou unimodal) sont respectées sur les spectres en masse totale, ainsi que la hiérarchie de niveaux de concentrations. On trouve ainsi que les classe BG correspondent aux échantillons de masse totale inférieure à 4 $\mu g.m^{-3}$, que la classe ANT correspond à des concentrations comprises entre 4 et 10 $\mu g.m^{-3}$, et enfin, que les niveaux de concentration de la classe EV sont toujours supérieurs à 10 $\mu g.m^{-3}$. Une

deuxième remarque porte sur la position du mode sub-micronique, situé soit sur les particules de GMD 0.2 µm que l'on nommera « mode Acc1 », soit sur les particules de GMD 0.5 µm que l'on nommera mode « Acc2 ».

Bilan en masse

La fermeture du bilan en masse est une étape importante dans la description complète de l'aérosol, et l'exercice est d'autant plus délicat qu'il est fait ici sur des distributions en taille. La masse d'aérosol pesée est comparée à la somme des composés analysés, afin de déterminer si le système est correctement défini par l'ensemble des analyses CI, EGA et PIXE. Les Figures A1.3 montrent les distributions en tailles correspondant au bilan pour les échantillons appartenant aux classes BG, ANT et EV. La forme des spectres obtenus par addition des composés analysés reproduisent presque parfaitement la forme des spectres obtenus par pesée, et l'on peut déjà affirmer que l'ensemble des composés analysés donne une image réaliste de la composition de l'aérosol total. Après correction de la masse d'eau présente sur les particules pesées, nous calculons que l'écart entre gravimétrie et somme des composés est proche de 20% de la masse pesée. Sur la base de ce bilan, le facteur de conversion entre carbone organique et masse organique peut être évalué pour notre type d'aérosol à 1.2, ce qui est proche des valeurs trouvées habituellement dans la littérature.

Composition de l'aérosol pour différentes masses d'air

Distribution et spéciation des composés inorganiques

Les composés inorganiques sont situés sur une gamme dimensionnelle associée à un pic de concentration correspondant au mode Acc2 (0.5 µm GMD), observé précédemment sur les distributions en masse totale par gravimétrie. Les composés principaux sont le sulfate, nitrate et ammonium. Le sulfate domine dans toutes les classes de masses d'air, sauf pour les classes EV, pour lesquelles le nitrate est majoritaire. En fait, on s'aperçoit que la proportion de nitrate augmente avec le niveau de concentration des espèces inorganiques.

Les associations chimiques entre les composés inorganiques peuvent être mises en évidence en calculant les inter-corrélations des constituants étage par étage pour un même échantillon. On observe par cette méthode une neutralisation du sulfate par l'ammonium favorisée par rapport à la neutralisation du nitrate par l'ammonium. Le degré de neutralisation est variable suivant les échantillons, et l'on peut distinguer quelques tendances suivant les classes de masse d'air. Une limitation du NH_4^+ empêche la neutralisation complète du sulfate pour la classe BG. Les échantillons de la classe ANT sont, en revanche, soit proches de la neutralisation complète du nss-SO_4^{2-} par NH_4^+

(le nitrate mesuré dans ces échantillons est alors en excès par rapport à la neutralité), soit présentent un excès de NH_4^+ par rapport à la neutralisation complète du nss-sulfate. Ce NH_4^+ en excès est alors en général associé au nitrate supermicronique.

On montre, de manière similaire, une très forte association entre Na^+ et Cl^- mais aussi un déficit en chlore sur les particules super-micronique. Ce déficit est maximal pour les masses d'air marines soumises à l'influence anthropique et peut atteindre 80% du chlore attendu par le calcul du rapport Cl^-/Na^+ marin.

Distribution et Spéciation des composés carbonés

Les composés carbonés montrent un pic de concentrations maximales correspondant au mode Acc1 (0.2 µm GMD) observé précédemment sur les distributions en masse totale par gravimétrie.

Le rapport EC/OC varie en fonction des masses d'air et en fonction de la taille des particules. On observe un rapport EC/OC maximum pour les masses d'air continentales sous influence anthropique (classes ANT-C et EV-C). Le rapport EC/OC a un comportement bimodal, avec un maximum pour les particules du mode Acc2 (inorganic-like) et les très petites particules des deux derniers étages de l'impacteur (inférieures à 0.08 µm). Le carbone élémentaire aurait donc un comportement plus proche des composés inorganiques (ou plus d'affinités avec eux) que le carbone organique.

Une distribution en carbone soluble, non mentionnée dans l'article, a été mesurée pour deux échantillons (14 et 15). Bien que le DOC soit présent sur les deux modes accumulation (Acc1 et Acc2), la proportion de carbone organique soluble est maximale pour le mode Acc2 (inorganique), et pour l'échantillon le plus pollué (EV-C) (*Figure 1.3.4*). Ces deux observations vont dans le sens d'un mélange interne DOC/composés inorganiques (appartenance au mode Acc2) plus marqué lorsque l'on va vers des masses d'air plus anthropiques ; la condensation de composés carbonés volatiles, préférentiellement sur le mode Acc2 est également déductible de la comparaison des deux échantillons. La contribution de la fraction soluble à la concentration en carbone organique est plus faible que les contributions habituellement mesurées dans la littérature : alors que la plupart des auteurs trouvent que la majorité du carbone organique est soluble, les proportions WSOC/OC que nous avons mesurées sont de 8 et 26% pour les échantillons 14 (ANT-C) et 15 (EV-C) respectivement.

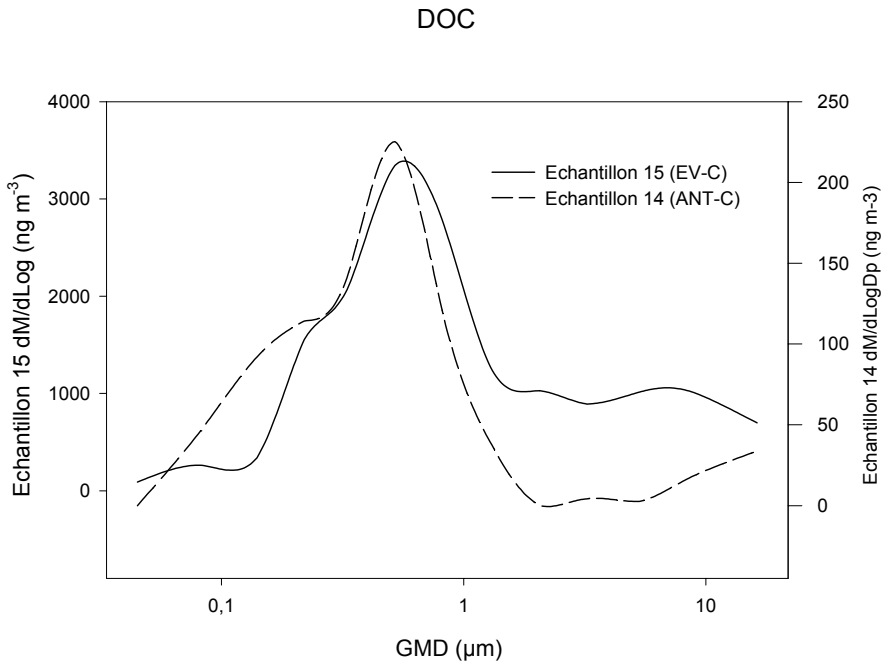


Figure 1.3.4 : Distributions en taille de la fraction soluble du carbone organique pour les échantillons 14 et 15.

Les acides mono- et di-carboxyliques mesurés par chromatographie ionique ne représentent que 10 à 15% du WSOC. L'acide majoritaire est l'oxalate, composant environ 50% de ces acides. Les concentrations d'acides carboxyliques sont maximales pour les échantillons de la classe EV, pour laquelle le rapport Ox/OA est plus faible. Nos résultats semblent indiquer que la source de l'oxalate est majoritairement biogénique.

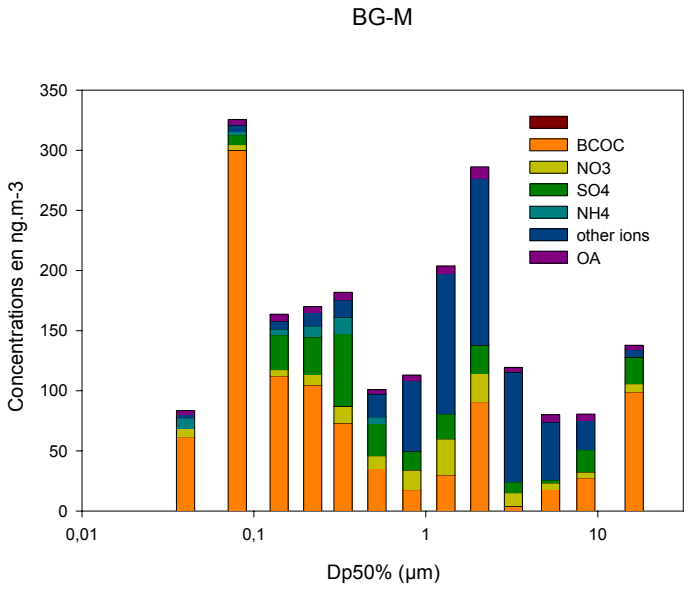
Distribution et Spéciation des poussières minérales

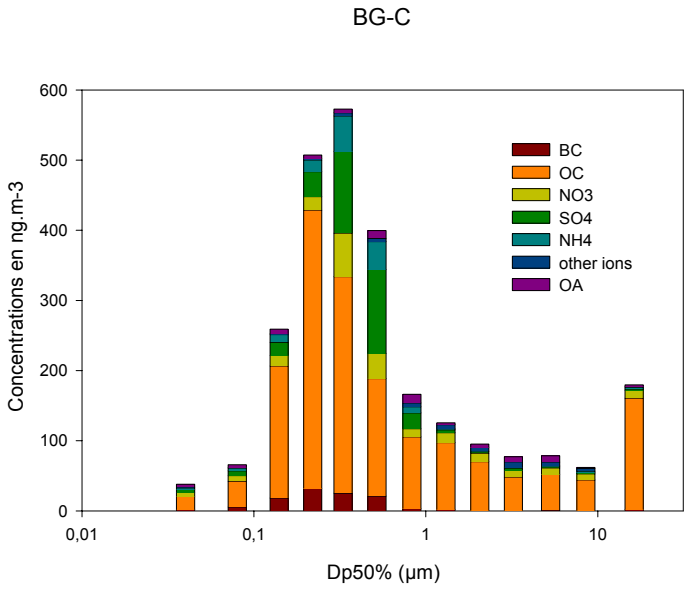
Les espèces majoritaires dans les poussières minérales sont, sans surprise, l'Aluminium, le Silicium et le Fer. Nous avons mesuré leur contribution en émettant l'hypothèse qu'elle se trouvent sous les formes Al_2O_3, SiO_2 et FeO. Celle-ci reste toujours limitée, n'excédant pas 4% de la masse totale, excepté lors d'apports Sahariens. Majoritairement associés à la fraction supermicronique de l'aérosol, ils se trouvent associés à deux pics, l'un à 1.3 µm, correspondant également à un pic secondaire du carbone organique, et l'autre variant de 3 à 6 µm selon les espèces.

Une dernière observation concerne l'échantillon EV-M, très certainement d'origine Saharienne comme l'indiquent à la fois sa composition chimique particulière et la couleur rouge des filtres d'impaction. Les distributions en taille sont différentes et montrent un pic supermicronique prédominant sur 2 µm correspondant à une proportion particulièrement élevée en poussières minérales (26%). Nous en avons déduit des informations sur les valeurs de certains rapports élémentaires lors d'apports Sahariens.

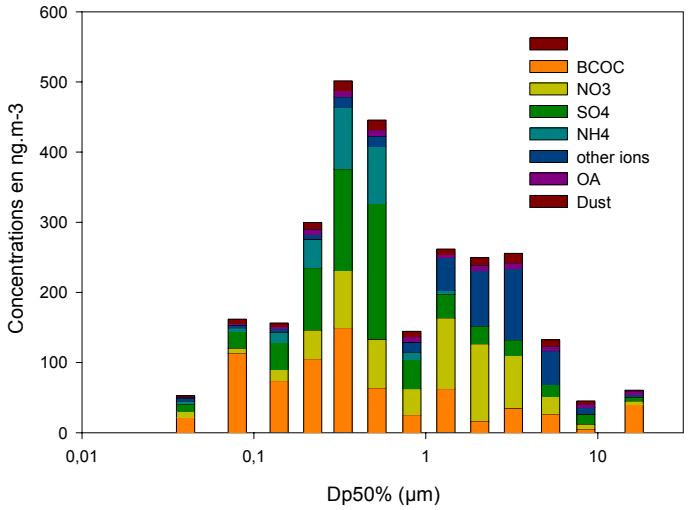
Tendances générales

Puisque nous pouvons décrire la composition de l'aérosol de manière complète à partir des mesures IC-EGA-PIXE, nous avons calculé la proportion massique de chaque classe de composés. Celles-ci sont données explicitement *Figures 1.3.5*.

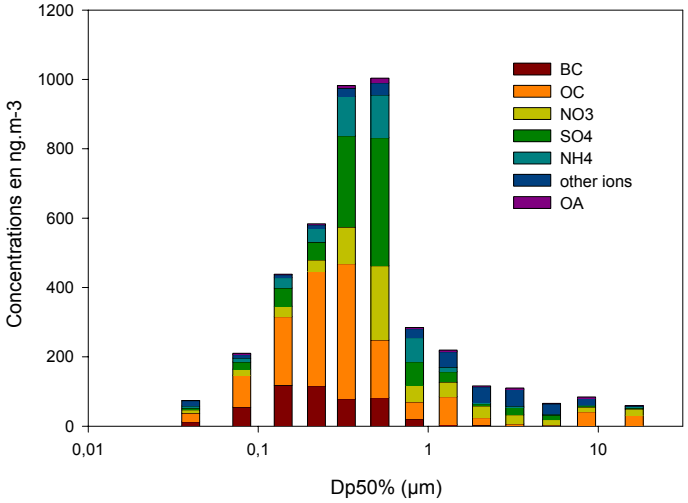


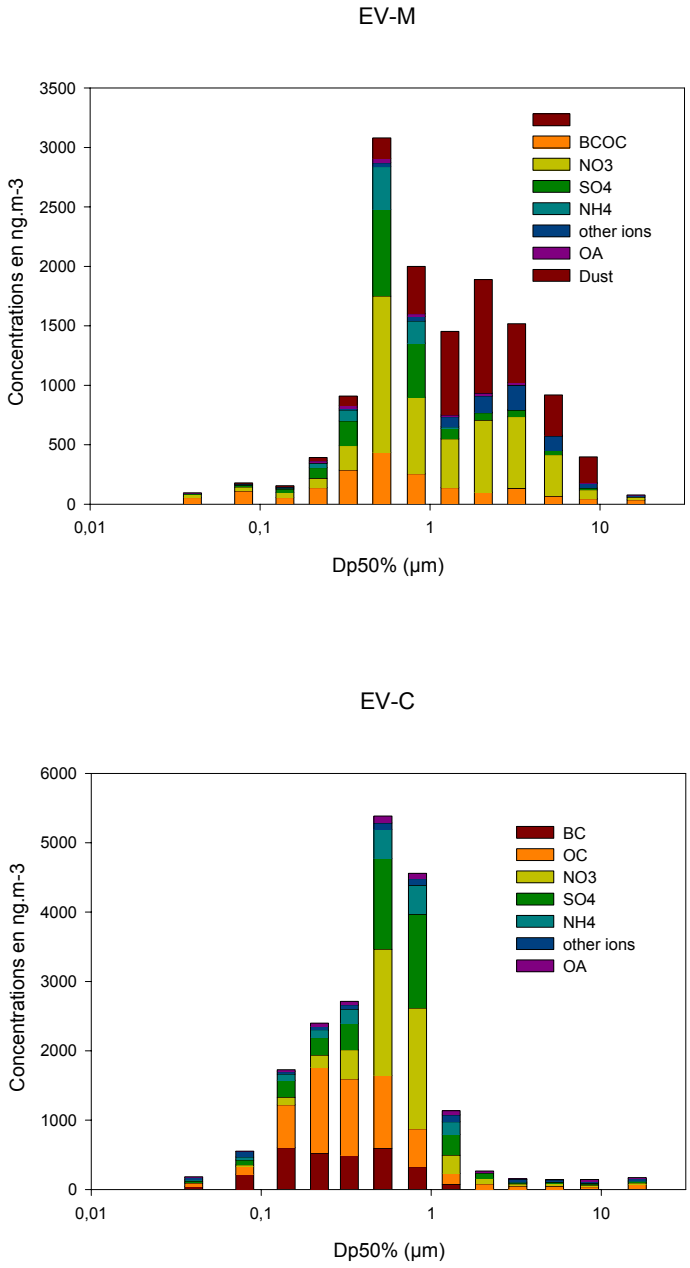


ANT-M


600
500
400
300
200
100
0
Concentrations en ng.m-3
0,01
0,1
1
10
Dp50% (µm)
BCOC
NO3
SO4
NH4
other ions
OA
Dust

ANT-C


1200
1000
800
600
400
200
0
Concentrations en ng.m-3
0,01
0,1
1
10
Dp50% (µm)
BC
OC
NO3
SO4
NH4
other ions
OA



Figures 1.3.5: Composition de chaque classe de taille de particules pour les différentes masses d'air.

D'une manière générale, nous voyons que :

- La proportion et la concentration de composés carbonés augmente lorsque la masse d'air acquiert un caractère continental.
- La proportion de composés carbonés *diminue* avec l'augmentation de la concentration totale. La proportion est plus faible dans la classe EV et plus forte dans la classe BG. Ceci implique que l'influence anthropique engendre en troposphère libre un enrichissement préférentiel en composés

inorganiques plutôt qu'en composés carbonés. L'augmentation de la proportion de composés inorganiques dans les masses d'air de type ANT et EV est principalement due à une augmentation de la contribution du nitrate, semblant indiquer une influence majeure de la source véhiculaire à grande échelle. L'acidification de l'aérosol se ferait alors majoritairement *via* condensation de HNO_3. On trouve ainsi le nitrate comme composé principal de la fraction inorganique de l'aérosol pour les échantillons fortement chargés de la classe EV.

- Les compositions étant également données par gamme de taille, nous pouvons voir que, quelle que soit la masse d'air, la proportion de composés carbonés pour les particules submicroniques est maximum pour le mode Acc1, alors que la proportion de composés inorganiques est maximum pour le mode Acc2. Cette remarque peut être illustrée par les distributions des espèces carbonées et inorganiques, en effet situées sur ces modes respectifs de 0.2 et 0.5 µm (Figures A1.5 et A1.7). N'étant pas associés aux mêmes modes, les composés carbonés et inorganiques sont principalement en mélange externe. On parlera donc également de mode « carbone » pour le mode Acc1 et de mode « inorganique » pour le mode Acc2.
- La présence d'un mode carbone différencié du mode inorganique indique également des sources et/ou des processus de transformation différents pour ces espèces. Une partie du carbone organique, dont l'oxalate, semble être d'origine biogénique continentale.

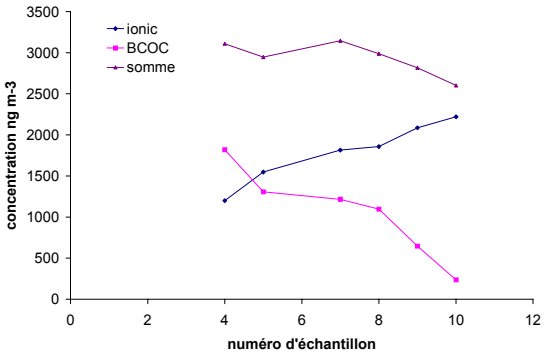
I-3-2-3 Evolution temporelle des concentrations- lien avec les rétrotrajectoires

Les *Figures 1.3.6* montrent l'évolution des concentrations ioniques pendant la campagne 2000 pour laquelle les prélèvements ont été effectués de manière continue de l'échantillon 1 à l'échantillon 10. On peut observer une augmentation graduelle de la masse ionique de l'échantillon 5 (21/02) à l'échantillon 11 (06/03), qui pourrait être insérée dans une évolution à plus grande échelle du bruit de fond continental. Sur l'observatoire du mont Sonnblick, les concentrations en composés inorganiques augmentent d'un facteur 3 de février à mars (Kasper et Puxbaum, 1998). Il est possible que cette évolution soit le résultat d'une intensification des apports verticaux de composés anthropiques depuis la couche limite. On peut d'ailleurs observer, en parallèle, une décroissance de la proportion de composés carbonées sur ces mêmes échantillons.

Dans le même temps, le pic principal des particules inorganiques de tailles proches de 0.5 µm se « décale » vers des tailles de l'ordre de 0.8 µm, impliquant un mode accumulation correspondant à de plus grosses particules pour les masses d'air polluées que pour les masses d'air plus propre. La *Figure 1.3.6 (b)* montre que l'augmentation de nitrate est due pour la première partie de la campagne (jusqu'à l'échantillon 6) à une augmentation de sa fraction submicronique, puis pour la deuxième partie de la campagne (jusqu'à l'échantillon 11) à l'augmentation de sa fraction supermicronique. La

part du nitrate supermicronique est directement proportionnelle à la quantité de sels de mer dans les échantillons. L'apport de sels de mer dans l'atmosphère continentale permet ici la condensation de HNO_3 .

(a)



(b)

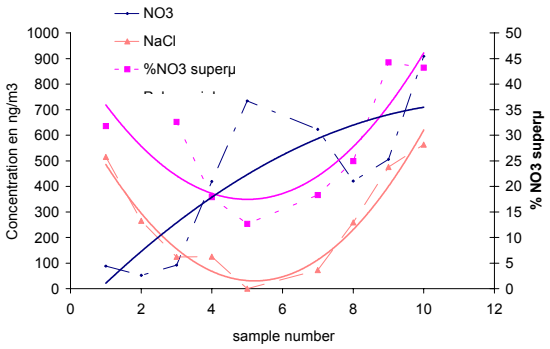
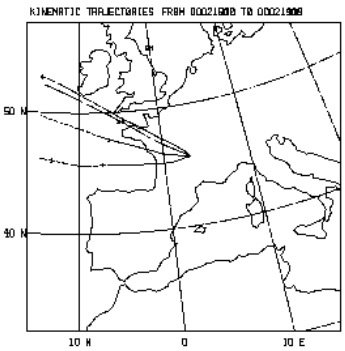


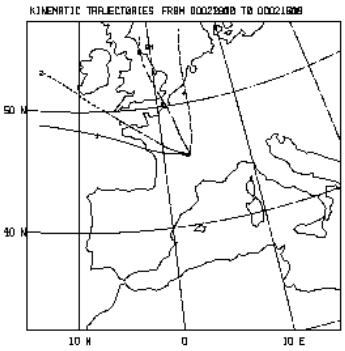
Figure 1.3.6 : Evolution temporelle des concentrations inorganiques et totales.

Evénement 1

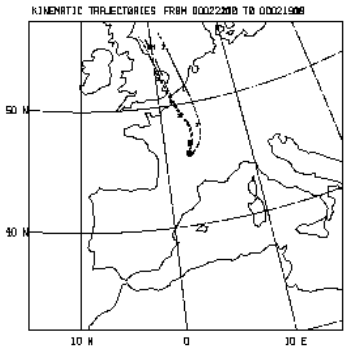


Entre les échantillons 1 et 5, le temps écoulé est d'une vingtaine de jours, de même qu'entre les échantillons 5 et 10. Cette évolution lente, d'une constante de temps de 20 jours, est-elle déductible des rétrotrajectoires ? Les rétro-trajectoires correspondantes aux échantillons 1 à 9 sont représentées *Figures 1.3.7*.

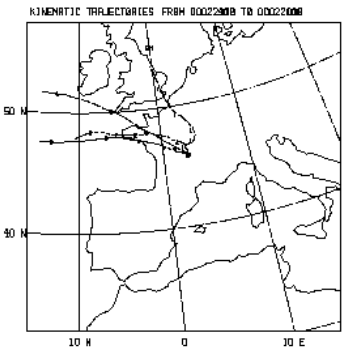
Evénement 2



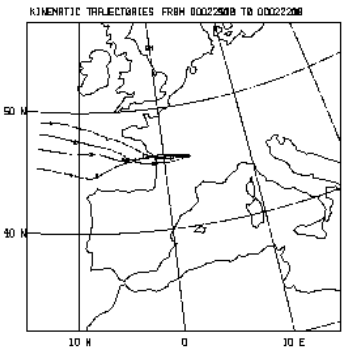
Evénement 3



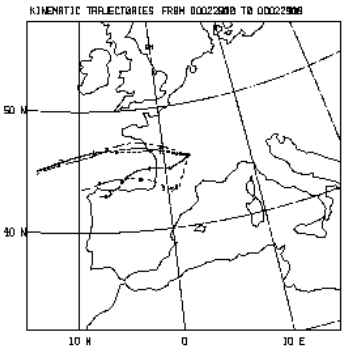
Evénement 4



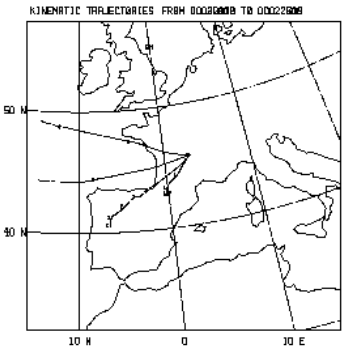
Evénement 5



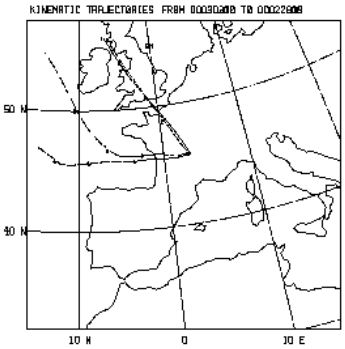
Evénement 6



Evénement 7



Evénement 8



Evénement 9

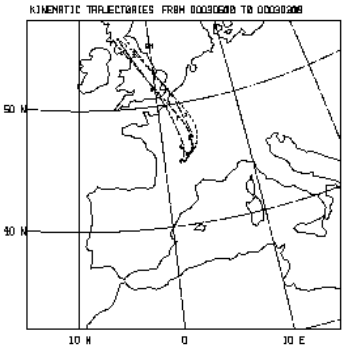
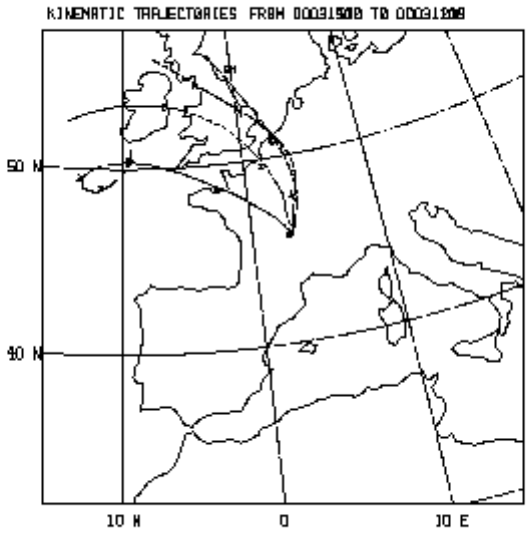


Figure 1.3.7 : Rétrotrajectoires à trois jours calculées pour les échantillons 1 à 9. Les différentes trajectoires tracées pour chaque événement correspondent à la succession chronologique des trajectoires pendant l'événement considéré.

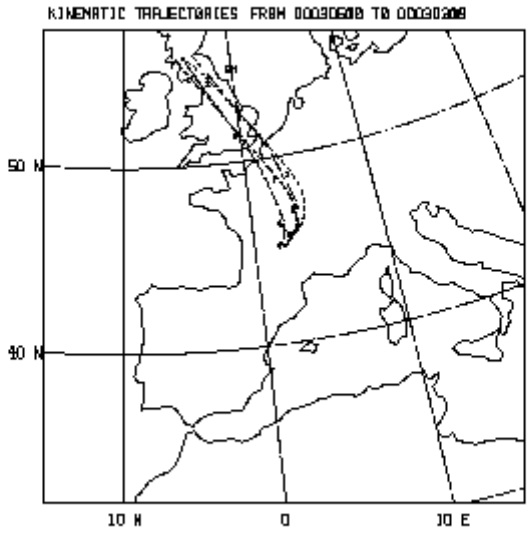
La diminution de la composante marine des échantillons 1 à 4 peut se déduire du passage de rétro-trajectoires de type « océanique » à des rétro-trajectoires de type « Europe du Nord ». Le retour vers une tendance océanique est également visible sur les rétro-trajectoires jusqu'à l'échantillon 7. Cependant, le caractère fortement marin observé sur les échantillons 7, 8 et 9 ne peut pas se déduire des rétrotrajectoires correspondantes. De même, l'observation des rétrotrajectoires calculées lors de l'événement Saharien correspondant à l'échantillon 11 ne montre pas de spécificité par rapport aux rétrotrajectoires immédiatement précédentes et suivantes. Aucune indication sur une éventuelle origine sur le continent africain ne peut être déduite des rétro-trajectoires (*Figure 1.3.8*).

Les rétro-trajectoires, calculées à 850 hPa sur trois jours et centrées sur le puy de Dôme, permettent une indication, dans certains cas, de la présence d'un composante marine. Elles ne permettent aucune déduction sur les niveaux de concentration. Des événements sahariens ont déjà été confirmés par des rétrotrajectoires à six jours sur le mont Jungfraujoch (Schwikowski et al., 1995), pourtant, il nous semble difficile d'utiliser des grilles et des temps de calcul deux fois supérieurs sans augmenter considérablement l'incertitude sur le résultat.

(a)



(b)



Figures 1.3.8 : Comparaison des rétrotrajectoires calculées (a) pour les masses d'air échantillonnées pendant l'événement Saharien, et (b) pour l'événement le précédant

En conclusion, la description du type d'aérosol, lié au type de masse d'air échantillonné ne peut pas se baser simplement sur le calcul des rétrotrajectoires, même pour un site bien documenté sur le type d'aérosols rencontrés. Toutefois, sans avoir recours à une analyse chimique poussée comme nous venons de le faire, il est possible d'évaluer la composition de l'aérosol au puy de Dôme à partir des résultats présentés dans ce travail si l'on possède deux types de renseignements :

(1) une information sur la concentration totale de particules, en masse ou en nombre permet de classer l'échantillon dans l'une des classes BG, ANT ou EV

(2) une information sur la distribution en taille de l'aérosol permet de déterminer l'aérosol possède une composante marine ou non. Dans le cas d'un échantillon EV-M, l'observation à l'œil nu des aérosols récoltés permet de savoir si l'origine est purement marine ou saharienne.

I-3-3 Conclusion : Caractérisation de l'aérosol au puy de Dôme

Ce travail nous a permis de mieux caractériser les différentes typologies d'aérosols au puy de Dôme à la fois sur la base de leur composition chimique et de leur distribution en taille. Sur une période restreinte de l'année correspondante aux mois de Février/Mars, nous avons pu mettre en évidence 6 classes d'aérosols. Une étude étendue sur une année complète est en cours mais, si l'on excepte la possibilité d'échantillonner un aérosol « local » en période convective estivale, les

typologies d'aérosols ne devraient pas augmenter significativement. La fréquence des évènements Sahariens est susceptible d'augmenter en période estivale (conjoncture météorologique générale), alors que les apports de masses d'air d'Europe du Nord, liés au passage de fronts dépressionnaires devraient être plus limités. Ce travail sur la variabilité annuelle de l'aérosol et de sa composition chimique devra être mis en œuvre.

Si l'on excepte les 2 échantillons les plus concentrés d'origine Saharienne et anthropique, une certaine cohérence ressort de tous nos résultats :

- La fraction submicronique de l'aérosol est composée de deux modes situés autour de 0.2 et 0.5 µm GMD. Le mode le plus fin est principalement composé d'espèces carbonées, contrairement au second mode principalement composé de sels inorganiques. Ces espèces se présentent avec un degré de mélange externe important.
- L'aérosol continental est plus riche en composés carbonés que l'aérosol marin. Toutefois, l'augmentation de concentration massique des aérosols au-dessus des continents reflète un enrichissement majeur en composés inorganiques et en particulier en nitrate.
- Une fraction non négligeable de l'aérosol carboné mesuré dans les masses d'air de fond peut avoir une origine biogénique.

Que ce soit au niveau des propriétés hygroscopiques de l'aérosol carboné, des conséquences de l'enrichissement en nitrate ou de l'évaluation du degré de mélange des particules, ces informations ne sont pas sans conséquences sur le comportement des aérosols en présence de nuages. Le deuxième chapitre de ce travail s'attachera donc à mieux comprendre le rôle des propriétés intrinsèques de l'aérosol dans sa faculté à servir de noyau de condensation.

Chapitre 2

Activation des particules d'aérosol en nuage

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié de manière explicite (fractions solubles et insolubles) et précise (discrimination par gamme de taille) l'aérosol au puy de Dôme sous différentes conditions météorologiques et pendant deux hivers consécutifs. Nous avons donc établi les bases de connaissances du système de départ dans le processus d'activation qui nous intéresse à présent. Dans ce chapitre, nous allons étudier la répartition des particules d'aérosols entre les phases interstitielles et résiduelles du nuage, avec les mêmes outils que ceux qui ont servi à décrire l'aérosol dans sa globalité. Pour une taille de particule donnée, il nous sera possible de caractériser chimiquement la spécificité d'une particule ayant joué le rôle de noyau de condensation et la spécificité d'une particule étant restée dans la phase interstitielle. Après un état des connaissances portant sur les variables influençant le processus d'activation (section II-1), nous allons décrire les procédés de séparation des phases interstitielle et résiduelle ainsi que leur calibration (section II-2), puis présenter les résultats issus de l'échantillonnage de 7 événements nuageux pendant la campagne PDD2001 (section II-3).

Première section

II-1 Etat des connaissances

II-1-1 Noyaux de condensation et taux d'incorporation : définitions

La formation de gouttelettes par nucléation homogène de vapeur d'eau nécessiterait des sursaturations de plusieurs centaines de pour-cent (Pruppacher et Klett, 1997). La formation de nuages n'est donc possible qu'en présence de particules d'aérosols, qui réduisent fortement la saturation nécessaire à la condensation. En clair, une particule d'aérosol est un « support » permettant la formation de gouttelettes de nuage, elle est alors appelée *noyau de condensation nuageuse* (CCN). Tous les aérosols ne sont pas susceptibles de jouer le rôle de CCN, et leur capacité à le faire dépend de leur composition, de leur taille, et de la sursaturation ambiante. Un CCN est généralement défini comme toute particule ayant une sursaturation critique inférieure à 1 %, c'est à dire susceptible de former une gouttelette

dans des conditions environnementales raisonnables (Seinfeld et Pandis, 1998). Les particules jouant le rôle de noyau de condensation nuageuse pour des sursaturations supérieures à 400% sont appelées CN (Condensation Nuclei) et correspondent à l'ensemble des particules présentes. En nuage, la différence entre CN et CCN correspond aux aérosols interstitiels.

La notion de nucléation nous amène donc à définir le *fractionnement*, *ou taux d'incorporation* des aérosols dans les gouttelettes, qui peut être défini soit en nombre (Fn) soit en masse (Fm).

$$Fn=\frac{\sum_{Dpi} CCN_i}{\sum_{Dpi} CN_i} \text{ et } Fm=\frac{Masse_{(CCN)}}{Masse_{(CN)}}$$

Notons que le taux d'incorporation est différent en masse et en nombre (sauf pour une taille de particule donnée, impliquant que les spectres de taux d'incorporation, eux, sont semblables). Ce travail portera uniquement sur les taux d'incorporation en masse des particules d'aérosol puisque nos mesures sont faites sur les concentrations massiques des éléments. La mesure simultanée de la masse de CCN et de la masse de CN soulève de nombreuses difficultés expérimentales qui seront abordées dans le paragraphe «discussion sur les méthodes de mesure du taux d'incorporation des particules ».

III-1-2 La Théorie de Köhler

Les molécules de vapeur d'eau condensent/s'évaporent à la surface des particules d'aérosol à tout moment. Il existe un équilibre entre la condensation et l'évaporation de ces molécules d'eau, imposant une quantité d'eau condensée à la surface de l'aérosol déterminée par le rapport entre la pression de vapeur d'eau et la pression de vapeur saturante (rapport de saturation S). Lorsque la pression de vapeur augmente, la loi de croissance de l'aérosol/gouttelette de rayon r est donnée en fonction du rapport de saturation S par l'expression approchée issue de Rogers and Yau (1994) :

$$r\frac{dr}{dt}=\frac{(S-1)-\frac{a}{r}+\frac{b}{r^3}}{(F_k+F_d)} \qquad (2.1.1)$$

F_k est le terme relatif à la thermodynamique et F_d est le terme relatif à la diffusion. Le rapport a/r est défini comme le terme de courbure et le terme b/r^3 est relatif à l'effet de soluté. La vitesse de croissance (*dr/dt*) de la gouttelette est positive seulement si les termes de courbure corrigé du terme de soluté est inférieur au terme (S-1). Lorsque le rayon de la gouttelette augmente, le terme relatif à l'effet de soluté premièrement, puis le terme relatif à l'effet de courbure deviennent négligeables devant le rapport de saturation S. Il existe donc une taille critique de l'aérosol/gouttelette (ou une sursaturation critique, suivant le point de vue d'où l'on se place), pour laquelle toute augmentation de rayon tendra à favoriser plus encore la condensation de vapeur d'eau à la surface du météore. A partir de cette taille critique, on dit que l'aérosol est activé et sa croissance est alors spontanée.

L'équilibre critique est donc défini par la relation suivante, appelée équilibre de Köhler (Köhler, 1936):

$$\ln\left(\frac{p_w(D_p)}{p^\circ}\right) = \frac{A}{D_p} - \frac{B}{D_p^3} \qquad (2.1.2)$$

$$\text{où} \quad A = \frac{4M_w\sigma_w}{RT\rho_w} \text{ et } B = \frac{6n_s M_w}{\pi\rho_w}$$

Les termes P_w et P° sont la pression de vapeur saturante et la pression de vapeur. Le terme A/D_p , correspond au terme de courbure décrit précédemment (ou terme de Kelvin), il est fonction de la tension de surface σw, de la masse molaire de l'eau ainsi que de sa densité, et de la température. Le terme B/D_p^3 , correspond au terme de soluté (ou Raoult), il est fonction de la masse molaire et de la densité de l'eau, et du nombre de moles de soluté n_s. Le terme de Raoult peut être approché à $(3.44.10^{13}\nu m_s)/Ms$ où m_s est la masse de soluté (en g/particule), Ms est la masse molaire du soluté et ν est le nombre d'ions issus de la dissociation d'une molécule de soluté (Seinfeld et Pandis, 1998).

Les principaux paramètres déterminant la capacité CCN d'une particule sont donc son rayon de courbure, et par conséquent sa taille, et son contenu en matériel soluble abaissant la tension de surface. Les calculs de Svenningsson et al. (1992), par exemple, montrent que pour une sursaturation de 0.03%, une particule insoluble doit avoir un rayon de plus de 2.5 µm pour être activée, alors qu'une particule contenant une fraction soluble de seulement 7% n'a besoin que d'un rayon de 0.4 µm. A 0.5% de sursaturation, toutes les particules de sulfate de tailles supérieures à 0.05 µm sont activées (Novakov et Penner, 1993).

Une des variables principales agissant sur le spectre de nucléation des CCN est donc leur composition chimique. Dans les exercices de modélisation du processus de nucléation, l'habilité des aérosols à se comporter en CCN était jusqu'à récemment considérée seulement sur la base de leur contenu en sels inorganiques (Berg et al., 1998; Frank et al., 1997; Martinsson et al., 1992; Svenningsson et al., 1997). En pratique, la théorie de Köhler associée au contenu en sels inorganiques seuls, intégrée dans les modèles ne réussit pas à restituer les observations d'aérosols interstitiels et CCN. Par exemple, Gieray (1997) mesure des concentrations en aérosols interstitiels non négligeables, bien que les caractéristiques dimensionnelles et la composition chimique de ces particules leur permettraient en théorie d'être activées en gouttelettes de nuage. De même, les travaux de Snider et Brenguier (2000) montrent une différence significative entre les CCN mesurés et ceux prédits par la loi de Köhler. Une loi de Köhler modifiée est d'ailleurs proposée par certains auteurs pour tenir compte de la présence de matériel moyennement soluble d'origine organique (Charlson et al., 2001).

II-1-3 Quels aérosols sont CCN ?

De nombreuses études se sont intéressées à caractériser les taux d'incorporation des particules dans les nuages. Comme nous l'avons indiqué précédemment, ces taux peuvent s'exprimer soit en fraction en nombre de particules lessivées soit en fraction massique de composés lessivés.

II-1-3-1 Taux d'incorporation mesurés et simulés en nombre

Le Tableau 2.1.1 récapitule les concentrations en CN, CCN et les taux de fractionnement mesurés sur divers sites en Europe.

Lieu (rèf.)	**Ev.**	**CCN (#.cm^{-3})**	**CN (#.cm^{-3})**	**LWC mg.m^{-3}**	**De[1] (µm)**	**F_N**
PDD (CIME) (Schwarzenböck, 2000)	1	≤ 300	500 à 1000	≤ 150		0.17[2] - 0.45
	2	≤ 500	500 à 1000	≤ 450		0.4[1] -0.92
Tenerife (Martinsson et al., 2000)		150 - 3000	400 - 4000			
Great Dun Fell (Martinsson, 1999)	1	1500 ±150	2500 ±200	360 ±90	8.1 ±0.6	
	2	380 ±220	650 ±200	700 ±150	15.8 ±2.2	
	3	190 ±120	250 ±180	570 ±30	17.3 ±2.4	
	4	180 ±60	190 ±60	330 ±60	13.4 ±1.7	
	5	300 ±60	300 ±60	720 ±110	14.6 ±1.0	
Jungfraujoch Baltensperger et al., (1998)			<550			
Dupuy, thèse en cours	Hiver 2000		900±450	180±40	7.9±0.8	0.30±0.05
			3300±1100	460±190	12.8±1.4	0.67±0.13
	1		2400±560	470±90	11.8±1.2	0.38±0.1
	3		500±140	280±90	14.5±0.2	0.44±0.06
	4		1600±300	170±50	8.4±0.9	0.46±0.08
	5a		1000±300	90±40	7.8±1.1	0.43±0.14
	5b		1400±300	150±50	8±0.6	0.53±0.11
	6		1400±400	130±30	8±1.3	0.54±0.13
	7		1200±600	200±80	10.2±1	0.46±0.19
Kleiner Feldberg Hallberg, (1994)	1	326 ±31	1731 ±70	122 ±14		0.19 ±0.1
	2	327 ±47	2671 ±362	483 ±44		0.09 ±0.01
	3	289 ±21	2742 ±114	430 ±35		0.09 ±0.01

Tableau 2.1.1 : Concentrations en CN et CCN, et fractionnements en nombre mesurés sur les sites d'altitude. Dupuy, communication personnelle. Nota : Evénements correspondants aux échantillonnages 2001, cités dans le Tableau A2.1

[1] Le diamètre effectif est défini comme le volume total d'eau contenu dans le spectre de gouttelette, divisé par la somme des surfaces de chaque gouttelette. Il représente le mode du spectre de taille sur lequel est concentrée la majorité de l'eau

[2] LWC_{CVI}=50mg.m^{-3}

Nous constatons que les taux d'incorporation en nombre de particules mesuré sur les sites d'altitude sont extrêmement variables. Ils sont compris entre 0.09 et 0.92 alors que les concentrations totales de particules sont très similaires d'un site à un autre (voir paragraphe précédent).

Théoriquement, pour une même quantité d'eau disponible dans un nuage, plus la concentration en nombre de particules [CN] est élevée, plus le taux de fractionnement devrait être faible (à cause de la compétition pour la vapeur d'eau). Pourtant, les études sur le taux d'incorporation en nombre ne s'accordent pas sur le fait que ce taux soit directement dépendant de la concentration de CN. Baltensperger et al. (1998) mesurent des taux de fractionnement indépendant de la concentration en particules, pour un contenu en eau constant (impliquant des tailles de gouttelettes décroissantes lorsque le nombre de CN augmente), alors que plusieurs études montrent une décroissance du taux de fractionnement quand la concentration en CN augmente (Gillani et al., 1995 ; Raga et Jonas, 1993). Martin et al. (1994) reportent des taux d'incorporation proches de l'unité pour des concentrations en CN basses (inférieures à 300 cm-3) correspondant à des masses d'air marines, et des fractions activées faibles pour des masses d'air continentales fortement concentrées ([CN] >400 cm^{-3}). Enfin, les travaux de Dupuy (thèse en cours) au puy de Dôme montrent, parfois, une augmentation du taux de fractionnement avec une augmentation du nombre de particules. Nous ne savons pas néanmoins s'il est seulement question de nombre de particules ou si la chimie de ces particules entre en jeu, puisque les concentrations élevées sont rencontrées pour des masses d'air polluées et les faibles concentrations correspondent à des masses d'air plus propres.

II-1-3-2 Taux d'incorporation mesurés pour différentes espèces chimiques

Puisque la composition des CCN intervient dans le processus d'activation, nous allons nous intéresser aux taux d'incorporation inhérents à plusieurs composés chimiques, afin de discerner le comportement de chacun.

II-1-3-2-1 Soufre et carbone suie

De nombreuses études existent sur les taux de fractionnement du soufre et du carbone-suie. Les fractionnements mesurés sont très variables dans l 'espace et le temps suivant les conditions environnementales et le type de nuage considéré. Les mesures sont compilées dans les Tableaux 2.1.2 et 2.1.3 pour lesquels une colonne « Méthode » a été ajoutée, ainsi que dans les tableaux suivants. Il semble en effet, comme nous le discuterons plus tard, que la méthodologie utilisée pour déterminer le taux de fractionnement puisse conditionner les résultats.

Le taux d'incorporation du sulfate varie de 0.18 dans la vallée du Po (Hallberg et al., 1992) à 0.91±0.08 sur le Mont Sonnblick (Hitzenberger et al., 2000). On peut remarquer une tendance à

trouver des taux d'incorporation supérieurs pour les sites propres et les nuages orographiques comparés aux taux d'incorporation trouvés dans les brouillards de sites pollués. En ce qui concerne le carbone suie, les variations couvrent également toute la gamme de possibilités de valeurs, puisque le plus faible taux de fractionnement mesuré est de 0.06 (Hallberg et al., 1992) et le plus fort de 0.8 (Heintenberg et Leck, 1994).

Taux d'incorporation	**Lieu et type**	**Auteur**	**Méthode**
0.17-0.96 moyenne 0.53±0.24	Sonnblick Nuage Orographique	Kasper-Giebl 1998	IB/Aerosol interstitiel
0.52-0.99 moyenne 0.8	Sonnblick Nuage Orographique	Kasper-Giebl 2000	IB/Aerosol interstitiel
0.91±0.08	Sonnblick	Hitzenberger 2000	IB/Aerosol interstitiel
0.6	Vallée du Po Brouillard pollué	Facchini 1999	IB/Aerosol interstitiel
0.18	Vallée du Po Brouillard pollué	Hallberg 1992	CVI/Aerosol interstitiel
0.53±0.13	Kleiner Feldberg	Hallberg 1994	CVI/Aerosol interstitiel
0.8	Spitsbergen	Heintzenber and Leck 1994	Hors nuage/interstitiel (statistiques)
0.41-0.86	Great Dun Fell Clouds of continental origin	Gieray 1997	Aérosol hors nuage/Aérosol interstitiel

Tableau 2.1.2: Taux d'incorporation du sulfate particulaire dans les gouttelettes de nuage. IB : Impacteur à Brouillard, échantillonne la phase liquide totale (aérosol et gaz incorporés, voir CDI chapitre 3) ; aérosol interstitiel : particules inférieures à un diamètre de coupure en général égal à 5 µm, assimilées aux particules n'ayant pas formé de gouttelettes

Taux d'incorporation	*Lieu et type*	**Auteur**	**Méthode**
0.74±0.79	Sonnblick	Hitzenberger 2000	IB/Aerosol interstitiel
0.05	Vallée du Po Brouillard pollué	Facchini 1999	IB/Aérosol interstitiel
0.06	Vallée du Po Brouillard pollué	Hallberg 1992	CVI/Aerosol interstitiel
0.15	Kleiner Feldberg	Hallberg 1994	CVI/Aerosol interstitiel
0.8	Spitsberger	Heintzenber and Leck 1994	Hors nuage/interstitiel (statistiques)
0.22-0.65	Great Dun Fell Clouds of continental origin	Gieray 1997	Aerosol hors nuage/Aerosol interstitiel
0.54	Mt Rax	Hitzenberger 2001	IB/Aerosol interstitiel

Tableau 2.1.3 : Taux d'incorporation du carbone suie dans les gouttelettes de nuage

Cette grande gamme de taux d'incorporation, similaire à celle observée en nombre de particules ne donne pas beaucoup d'information sur le rôle de la structure chimique de l'aérosol dans le processus d'activation. Le carbone suie ne semble pas significativement moins bien incorporé que le sulfate. De fait, les taux d'incorporation du carbone-suie et du sulfate mesurés simultanément (il ne s'agit donc pas d'un artefact instrumental) montrent soit un lessivage plus efficace du sulfate (Hitzenberger, 2000), soit un lessivage équivalent des deux espèces (Heintzenberg et Leck, 1994).

La gamme étendue de taux d'incorporation observés pour le carbone suie, comme pour le sulfate, peut être attribuée à tous les facteurs cités plus haut : sursaturation, nombre de CN, et taille de la particule à laquelle appartient la fraction chimique considérée. Les différences de mode de prélèvement et de lieux de prélèvement peuvent également expliquer cette grande variabilité, même si pour un même auteur et une même localité, le taux d'incorporation du sulfate s'étend également sur une grande gamme de valeurs (0.17 à 0.96 pour le sulfate sur le mont Sonnblick ; Kasper et al., 1998).

II-1-3-2-2 Composés inorganiques

Les taux d'incorporation des autres composés inorganiques (nitrate et ammonium principalement) sont très similaires à ceux du sulfate, bien que légèrement inférieurs. Pour un taux d'incorporation moyen de 0.6 pour le sulfate, Facchini et al. (1999) mesurent des taux de 0.45 et 0.55 pour le nitrate et l'ammonium respectivement. Il est en fait assez rare de trouver dans la littérature, en particulier pour des sites d'altitude, des taux de fractionnement pour ces composés, mis à part pour le sulfate.

II-1-3-2-3 Carbone organique et carbone total

Nous avons vu dans la section précédente la grande variabilité du taux d'incorporation du carbone-suie dans les gouttelettes. Nous allons, à présent, nous intéresser à la fraction organique des composés carbonés. Le Tableau 2.1.4 récapitule les mesures expérimentales de taux d'incorporation du carbone total et du carbone organique sur le mont Sonnblick et dans un environnement pollué de la vallée du Pô pour comparaison.

Taux d'incorporation	**Lieu et type**	**Auteur**	**Méthode**
TC=0.45	Sonnblick Nuage Orographique	Kasper-Giebl 2000	IB/Aerosol interstitiel
TC=0.57±0.21	Sonnblick	Hitzenberger 2000	IB/Aerosol interstitiel
OC=0.4 WSOC=0.55 WISOC=0.1	Vallée du Po Brouillard pollué	Facchini 1999	IB/Aerosol interstitiel

Tableau 2.1.4 : Taux d'incorporation du carbone organique mesurés sur différents sites.

Ces mesures montrent que le carbone est intégré en masse avec une efficacité proche de 50%, donc semble-t-il avec une efficacité moindre que les composés inorganiques et le sulfate en particulier. Les résultats des travaux de Facchini et al. (1999) montrent des taux d'incorporation similaires pour le sulfate et le carbone organique, et des taux d'incorporation très inférieurs pour la fraction insoluble de ce carbone organique. Les mesures de taux d'incorporation menées sur les sites d'altitude ne nous permettent pas de dresser une image complète du rôle de la chimie de l'aérosol dans le processus d'activation. Nous allons à présent élargir les informations à d'autres auteurs et à des méthodes différentes de la méthode de calcul de taux d'incorporation, en tentant de rassembler les indications relatives à l'activation des composés carbonés en gouttelettes de nuage.

Carbone Organique Total (TOC)

Le rôle du carbone organique dans l'activation des particules d'aérosols a souvent été négligé et ce n'est qu'à partir des années 90 que des études expérimentales ont mis en évidence le fait qu'une fraction importante des CCN est composée de carbone organique (Novakov et Penner, 1993 ; Rivera-Carpio et al., 1996 ; Cachier, 1998 et références incluses). Ces études ont été confirmées par toute une série de mesures sur les concentrations de carbone organique dans la phase liquide des nuages (Facchini et al., 1999 ; Kasper-Giebl et al., 2000).

Notons pourtant que la méthode utilisée par Novakov et Penner (1993) et Rivera-Carpio et al. (1996) pour parvenir à ces conclusions est sujet à critique. Ces deux études dérivent un spectre d'aérosol en nombre d'un spectre en masse issu d'impacteurs en cascade en extrapolant le nombre de particules < 100 nm par un programme similaire à MICRON (Chapitre 1, section 2). Le nombre d'aérosols supérieurs à 0.05µm (diamètre d'activation théorique pour le sulfate à 0.5% de sursaturation) est ensuite estimé et comparé au nombre de CCN à 0.5% de sursaturation. Les auteurs déduisent du fait que ces deux quantités sont similaires, que les aérosols organiques carbonés ont une capacité de noyau de condensation identique à celle du sulfate. Bien que ces études soient prises comme références dans la plupart des réflexions sur le rôle de carbone organique dans la nucléation, elle doivent être considérées avec précaution. Le passage d'un spectre en masse vers un spectre en nombre engendre sur les concentrations de particules de petite taille une incertitude supérieure à 50%. Ainsi, l'incertitude sur la concentration de nombre de particules de sulfate pourrait très bien expliquer le taux de fractionnement mesuré, sans avoir à faire intervenir le carbone organique dans le processus de nucléation.

Néanmoins d'autres études semblent mettre en évidence un lien entre la présence de molécules de carbone organique et le taux de fractionnement total. Dick et al.(2000) observent des quantités d'absorption d'eau (en excès par rapport à l'absorption d'eau attendue pour les sels de sulfate présents) croissante avec la fraction de composés organiques pour les classes de taille 0.05-0.4 µm. Une autre de leurs observations porte sur le fait que le contenu en eau associé à la fraction organique

est bien moindre que celle associée aux sulfates pour de fortes humidités relatives, mais elles sont comparables pour des humidités relatives faibles.

D'autre part, suite aux observations déjà mentionnées de taux d'incorporation significativement différents pour le carbone organique soluble et le carbone organique insoluble (Facchini et al., 1999), nous allons nous intéresser plus spécifiquement au comportement de ces deux fractions.

Les travaux de laboratoire de Novakov et Corrigan (1996) ont clairement mis en évidence la capacité de composés organiques solubles (ou partiellement solubles) dans l'eau à jouer le rôle de CCN, sans avoir subit de transformation dans l'atmosphère. Leur étude porte sur des mesures de fumée de combustion de cellulose, dont les composants particulaires sont solubles à 99% et la mise en évidence de leurs propriétés CCN. Corrigan et Novakov, 1999 montrent que le diamètre d'activation du glucose de solubilité 5.7 M est sensiblement le même que celui de composés inorganiques de même solubilité, pour une sursaturation de 0.4%. Les acides organiques tels que les acide succinique, adipique (tout deux de solubilité inférieure au glucose: 0.65, 0.10 M respectivement) ont des diamètres d'activation respectifs 2 et 4 fois plus grands que ces même espèces inorganiques. Les diamètres d'activation mesurés par Corrigan et Novakov (1999) sont en accord avec les diamètres théoriques calculés d'après la théorie de Köhler, sauf pour les espèces de faible solubilité. De même, en laboratoire, Cruz et Pandis (1997) mesurent des diamètres d'activation pour des solutions d'acide organiques (acide glutaric, acide adipique) et le dyoctylphtalate (DOP), espèce organique insoluble et trouvent que les acides solubles (glutarique et adipique) ont des diamètres d'activation du même ordre de grandeur que ceux observés pour NaCl et $(NH_4)_2SO_4$ pour des sursaturations de 0.3 et 1% ; en revanche, le DOP n'est pas activé même pour des sursaturations de 1.2%. Il est clair, à partir d'études de laboratoire, que certains composés organiques solubles peuvent se comporter comme des CCN aussi efficaces que des composés inorganiques tels que NaCl ou $(NH_4)_2SO_4$. Il semble donc y avoir une corrélation entre la solubilité d'un aérosol organique et sa capacité à être CCN, aussi bien théoriquement que pour les expériences de laboratoire.

Dans l'atmosphère naturelle, des concentrations importantes de WSOC sont mesurées dans la phase aqueuse atmosphérique comme le montrent les travaux expérimentaux de Facchini et al. (1999) et Kasper-Giebl et al., (2000). Yu (2000) montre que, bien que majoritairement présents sous forme gazeuse, les acides carboxyliques peuvent exister sous forme particulaire en assez grandes quantités pour en faire des CCN efficaces. Leur contribution serait importante pour des sources spécifiques telles que les émissions biogéniques et les feux de biomasse. Une fraction importante de ces WSOC est constituée de composés macromoléculaires dont le taux d'incorporation a été mesuré par Facchini et al. (1999) et Krivacsy et al. (2000) et atteint des valeurs de 0.46±0.10 à 0.56±0.22.

Néanmoins, des questions restent en suspend concernant le mécanisme de lessivage de ces espèces puisque les mesures dérivent toutes d'un échantillonnage de la phase liquide du nuage. Il n'est donc pas exclu, selon nous, que la source de WSOC dans les gouttelettes puisse être en partie gazeuse

et non particulaire. De même, quelques études concluent à la capacité CCN de particules d'aérosol sur la base de la solubilité de certaines espèces les composant. Ces particules sont certainement susceptibles d'être activées en laboratoire à sursaturation raisonnable mais ne le seront pas forcément en atmosphère naturelle où elles seront en compétition avec des particules inorganiques plus hygroscopiques.

II-1-3-4 Influence de l'état de mélange des particules d'aérosol

La grande variabilité des valeurs du taux d'incorporation d'une même espèce pour un même auteur et en un même lieu soulève la question suivante : la taille et la solubilité sont-ils les seuls facteurs influençant la plus ou moins bonne incorporation d'une particule aux gouttelettes ? Le taux d'incorporation du BC (ε_{BC}) mesuré à Mt Sonnblick est de 0.74 (Hitzenberger et al., 2000) alors que ε_{BC} à Mt. Rax est 0.54 (Hitzenberger et al., 2001). Hitzenberger et al (2001) émettent l'hypothèse que les taux d'incorporation du BC et SO_4 augmentent avec la distance aux sources, c'est à dire l'âge des aérosols. Il est difficile, à partir des taux d'incorporation du sulfate et du carbone suie mesurés sur les différents sites d'Europe (Tableaux 1.2.1 et 1.2.2) de mettre cette tendance en évidence, vue la diversité des sources et des masses d'air. L'augmentation du temps de transport dans l'atmosphère permet la transformation d'une population de particules par des processus de coagulation, de condensation ou de réaction de surface. En ce sens, le transport tend à augmenter le degré de mélange interne des particules. Il est donc judicieux de s'intéresser aux effets d'un mélange interne sur les propriétés hygroscopiques des particules.

D'après Gieray (1997), plus un aérosol carboné est âgé plus il est associé a des composés plus hygroscopiques, et donc moins la différence de taux d'incorporation entre soufre et carbone est grande. L'altération du carbone suie par des particules hygroscopiques a déjà été observée par Covert and Heinzenberg (1984).

Néanmoins, s'il est clair que l'apport de composés inorganiques solubles ou l'oxydation de la surface favorisent les propriétés CCN des substances organiques, l'impact des substances organiques sur les particules inorganiques est plus complexe. Des mesures expérimentales *in situ* montrent que la présence de composés organiques limite la croissance des gouttelettes proches des sources de production, alors que leur présence associée à des particules âgées tend à favoriser leur croissance (Saxena et al., 1995). Ceci pourrait indiquer une éventuelle transformation de la matière organique durant le transport, et donc une transformation des capacités du carbone organique à agir sur les propriétés de nucléation des aérosols.

Les récents travaux relatifs à la nucléation des WSOC montrent que ces composés pourraient agir au niveau des tensions de surface de l'aérosol humide pour favoriser la croissance des gouttelettes de nuage (Shulman et al., 1996; Shulman, 1997; Facchini, 2000). La présence de ces composés organiques peut aussi altérer la vitesse d'évaporation des gouttelettes lors de la disparition du nuage

(Shulman, 1997). En fait, Shulmann et al. (1996) montrent que les composés organiques faiblement solubles peuvent affecter la croissance des gouttelettes par deux mécanismes : (i) dissolution graduelle dans la phase de croissance de la gouttelette, affectant le diamètre critique, et (ii) abaissement de la tension de surface et donc de la sursaturation requise. Ces deux effets tendraient donc à favoriser l'incorporation de particules inorganiques en nuage. Pourtant, Hansson et al. (1998) observent en laboratoire une réduction du facteur de grossissement de particules de NaCl ayant rencontré des composés organiques gazeux. L'effet de films de surface organiques a également été étudié théoriquement (Warner et Varne, 1970 ; Podzimek et Saad, 1975) montrant que les composés organiques peuvent affecter la croissance des gouttelettes aussi bien positivement que négativement. Nous savons donc que les composés organiques ont une influence sur la nucléation de particules inorganiques. Néanmoins, deux effets inverses sont observés par la communauté scientifique, et la compréhension du phénomène est encore superficielle.

II-1-5 Conclusions

Les paramètres déterminant le taux de fractionnement sont multiples. Pour un nombre fixé de CCN, la grande variabilité du taux d'incorportation du nombre des particules dans les gouttelettes de nuages montre que ce critère (nombre de CN) n'est pas suffisant pour prévoir un nombre de CCN. Pour une même masse d'air, et un contenu en eau fixé, les taux d'incorporations peuvent montrer une variabilité de 15 à 50 % (Dupuy, thèse en cours). Notons que le nombre de CN est pourtant à la base des paramétrisations pour estimer un nombre de gouttes dans un nuage.

Les comparaisons entre le sulfate et le carbone-suie qui représentent, *a priori*, les fractions hydrophiles et hydrophobes de l'aérosol montrent, suivant les cas, que ces deux composés peuvent être soit efficacement incorporés, soit presque totalement laissés dans la phase interstitielle. Bien que le taux d'incorporation du carbone suie soit en général inférieur au taux d'incorporation du sulfate, il arrive également qu'aucune différence ne soit trouvée entre le fractionnement des deux composés (Heintenberg et Leck, 1994). En fait, le fractionnement du carbone suie est aussi variable que le fractionnement du sulfate. Le comportement du carbone organique est différent du comportement du sulfate et du carbone suie, toutefois il semble qu'une distinction doive être faite entre le carbone organique soluble (aussi bien intégré que le sulfate, d'après certains auteurs) et le carbone organique insoluble (rarement mesuré, de taux d'incorporation très faible). En dépit de certaines tendances, la nature du composé ne semble pas non plus une information suffisante pour prévoir le comportement d'une particule d'aérosol.

L'état de mélange de l'aérosol (interne, externe) semble jouer un rôle important sur le taux de fractionnement des particules. La présence de films de surface organiques sur des particules inorganiques influe soit positivement soit négativement sur le taux de fractionnement. En revanche,

l'intégration de composés inorganiques à une particule carbonée favorise clairement leur propriétés CCN.

Il apparaît donc que nous ne pourrons décrire de manière adéquate le comportement d'espèces chimiques en nuage qu'en essayant de pondérer les paramètres critiques de l'activation : sursaturation de vapeur d'eau, nombre de CN, composition chimique, taille des particules, état de mélange. Les études intégrant simultanément tous ces paramètres sont inexistantes, ce qui explique le fait que les fractionnements mesurés soient encore très éloignés des fractionnements prévus par les modèles. Nous essayerons ici d'apporter une contribution à ce problème scientifique en tenant compte à la fois des propriétés intrinsèques de l'aérosol et de la microphysique des nuages pour expliquer les taux de fractionnement mesurés expérimentalement pour un certain nombre d'espèces organiques et inorganiques.

Deuxième section

II-2 Méthodes de mesure des taux d'incorporation de particules en nuage

L'objectif de notre travail sur les noyaux de condensation est de comprendre comment les propriétés des particules d'aérosols agissent dans le processus d'activation des CCN par la mesure expérimentale des taux de fractionnement dans des nuages naturels. Cette mesure dans les systèmes multiphases pose des problèmes complexes, en grande partie liés à la nature même des gouttelettes de nuage.

De diamètres plus importants (5-40 μm), les gouttelettes ne se comportent pas comme des particules d'aérosols. Nous avons vu dans le chapitre précédent les difficultés posées par une distance d'arrêt et un temps de relaxation très long dans la mise en place du WAI. Les gouttelettes ne peuvent pas être transportées sous leur forme liquide dans les tubes de prélèvement car ceci impliquerait de maintenir une sursaturation constante durant le transport. Il est donc nécessaire, soit de les collecter in-situ, soit de les évaporer et caractériser les résidus solides et gazeux.

La collecte in-situ des gouttelettes a fait l'objet de nombreuses études que nous décrirons dans le chapitre suivant. La méthodologie que nous utiliserons ici pour caractériser les taux de fractionnement de particules d'aérosols se base sur la mesure simultanée de la masse de particules dans les phases interstitielle et résiduelle d'un nuage. Des stratégies expérimentales similaires ont été par le passé mises en place par Hallberg et al. (1992) et Noone, (1992). Elles se différencient d'autres méthodologies dont nous avons décrit les résultats dans la section précédente et qui ne permettent pas une mesure directe du taux de fractionnement des espèces chimiques. Ces travaux se basent :

- sur le comptage du nombre de CCN (soit par comptage des gouttelettes soit par l'utilisation de chambre CCN) et du nombre de CN, en parallèle avec l'analyse chimique de l'aérosol.
- Soit sur la caractérisation de la masse d'aérosols interstitiels et de la composition chimique de la phase liquide du nuage.

- soit sur la mesure des propriétés hygroscopiques des particules d'une taille donnée en laboratoire.

L'obtention *in situ* d'un spectre de composition chimique mesuré d'une part dans la phase interstitielle du nuage, et d'autre part dans la phase résiduelle du nuage, est difficile à mettre en œuvre. Bien que ces informations soient nécessaires à la compréhension des mécanismes de nucléation hétérogène, les travaux rendant compte de telles mesures sont rares. Hallberg et al. (1994) analysent des échantillons d'impacteurs en cascade en microscopie électronique, et fournissent des mesures de fractions soluble, insoluble et mixte dans les phases interstitielle et résiduelle. Néanmoins cette étude n'est pas quantitative mais descriptive des deux phases, et ne permet pas de déduire des taux d'incorporation.

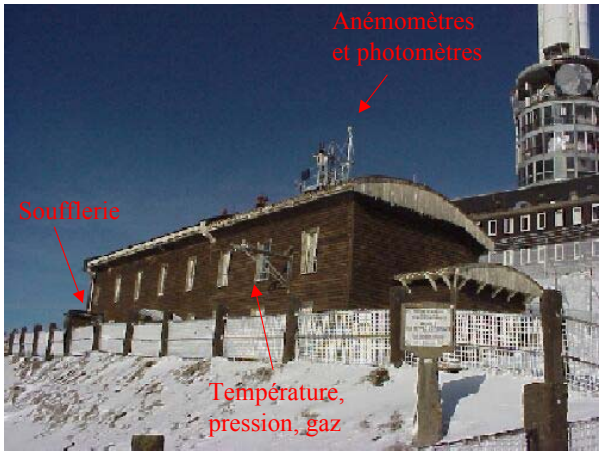
Nous nous proposons donc de mettre en œuvre un dispositif expérimental précis permettant une quantification directe des taux d'incorporation des composantes organique et inorganique des particules en fonction de leur dimension.

II-2-1 Stratégie et dispositif expérimental

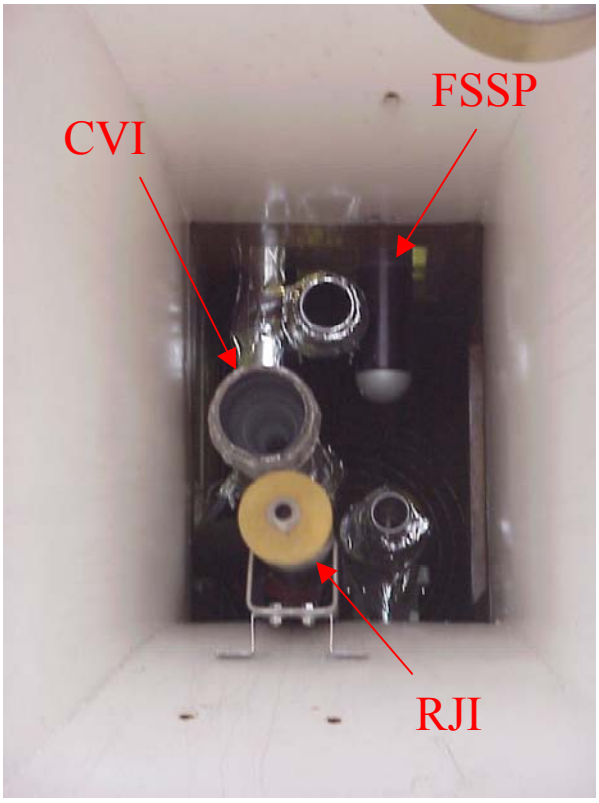
La station du puy de Dôme est équipée d'un vaste parc instrumental destiné à l'échantillonnage des gouttelettes de nuage, à la détermination des caractéristiques microphysiques du nuage en campagnes intensives, ainsi qu'au suivi des caractéristiques météorologiques (vent, pression, température, humidité relative, ensoleillement), et chimiques (concentrations en O_3 et en NO_x) de la troposphère tout au long de l'année. Les instruments de mesures des variables météorologiques sont placés sur le toit de la station (*Figure 2.2.1a*), alors que les instruments spécifiques à la caractérisation des gouttelettes de nuages sont placés dans le convergent d'une soufflerie (*Figure 2.2.1b*).

La soufflerie est dimensionnée de manière à ce que l'air extérieur aspiré parvienne par un écoulement iso-cinétique en son convergent avec une vitesse déterminée. L'avantage de ce dispositif est de pouvoir procéder à une caractérisation du nuage dans des conditions de vent contrôlées, ce qui facilite grandement les mesures. Il est en effet possible, dans ces conditions, d'utiliser des sondes habituellement aéroportées et dont le fonctionnement est basé sur un flux d'air de vitesse bien déterminée et constante. C'est le cas du Particle Volume Monitor (PVM-100) et du Forward Scattering Spectrometer Probe (FSSP-100) utilisés dans cette étude. L'orientation sud-ouest de l'entrée de la soufflerie peut engendrer une efficacité d'échantillonnage moindre des grosses gouttelettes par vents forts de plein ouest ou de nord. Néanmoins, les travaux de Mertes et al. (2001a) durant CIME au puy de Dôme montrent que cet artefact peut être négligé.

(a)



(b)



Figures 2.2.1: (a) Localisation des sondes et soufflerie de la station du puy de Dôme (b) Vue des sondes installées dans le convergent de la soufflerie

Différentes sondes microphysiques ont été installées dans la soufflerie de la station pendant les campagnes intensives PDD2000 et PDD2001.

La sonde PMS FSSP-100 permet la mesure du spectre dimensionnel des gouttelettes de nuage, composé de 15 classes de tailles pouvant se répartir sur les gammes 1-15 µm ou 6-90 µm suivant le calibre choisi. Nous avons donc à l'aide de cet instrument, accès à la concentration totale de gouttelettes (en #. cm^{-3}), à leur rayon effectif[1] (Re en µm), ainsi qu'au contenu en eau liquide[2] (LWC, en $g.m^{-3}$). Le principe repose sur la mesure, intégrée entre 4° et 14°, de la diffusion avant d'une particule. Le diamètre de la particule est déduit de l'énergie mesurée au moyen d'une courbe d'étalonnage ; celle-ci est déterminée par la théorie de Mie. L'appareil est muni de deux branches entre lesquelles un faisceau laser issu d'une lampe He-Ne est envoyé, modifié par les aérosols liquides se trouvant en suspension dans l'air sur le trajet puis réceptionné et analysé. Le calcul de la diffusion avant est basé sur l'hypothèse qu'une seule gouttelette se trouve dans la zone de mesure de $4mm^2$, ce qui engendre une erreur lorsqu'il y a coïncidence entre deux gouttelettes. De nombreuses informations sur le FSSP peuvent être trouvées dans les travaux de Baumgardner et al. (1985).

---

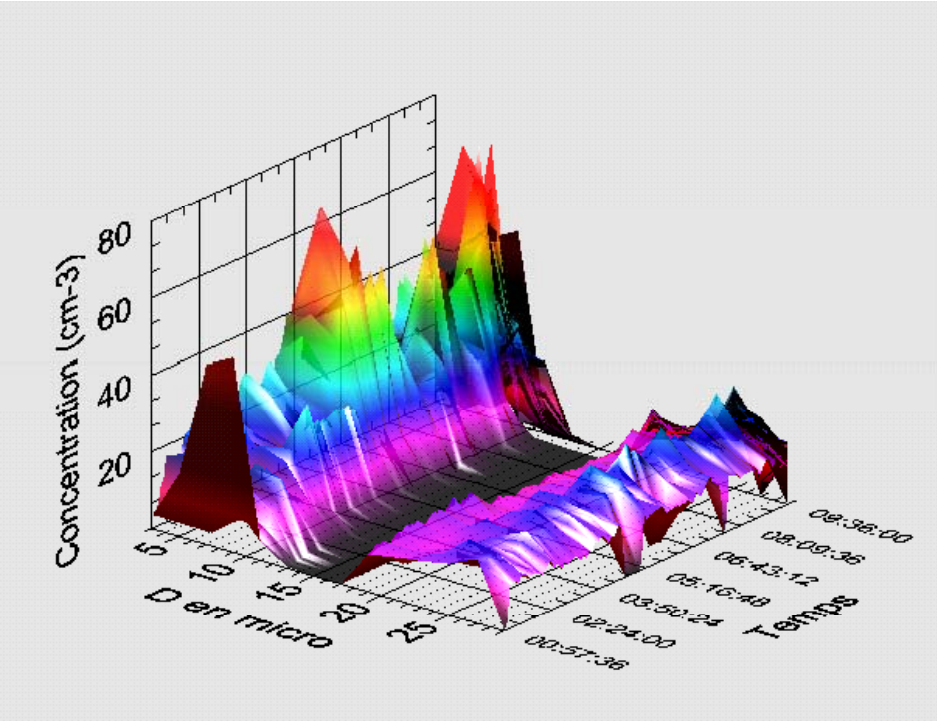
[1] Voir Diamètre Effectif, p104.

[2] Le contenu en eau liquide du nuage est une mesure de la quantité d'eau présente sous forme condensée liquide, en nuage froid.

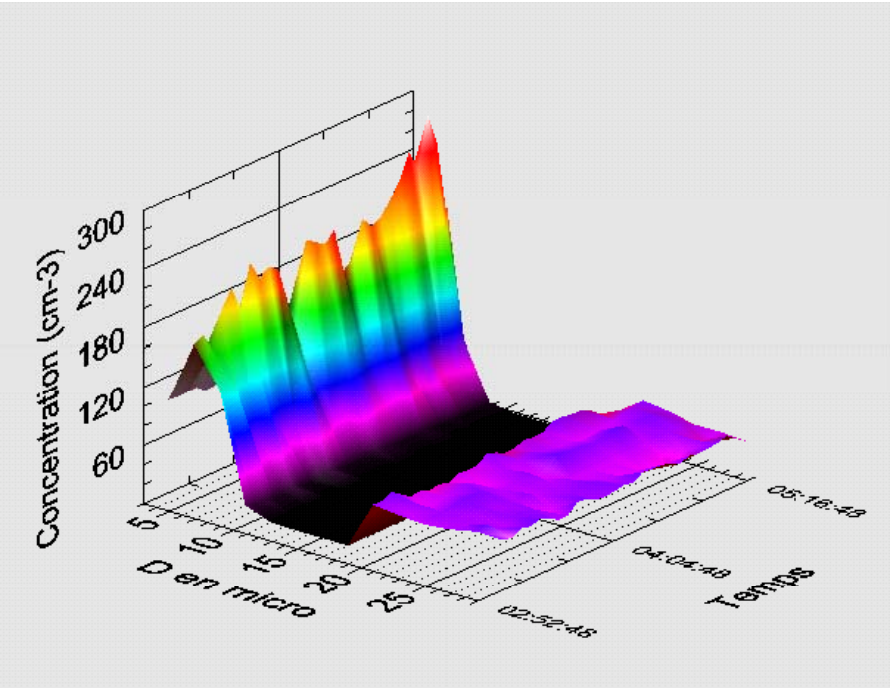
La sonde Gerber PVM-100 fournit la mesure directe de la teneur en eau liquide contenue dans les gouttelettes de diamètre inférieur à 50 µm, ainsi que le rayon effectif du spectre de gouttelettes. Le principe est également basé sur la diffusion d'un laser par les gouttelettes de nuage. Néanmoins, le Gerber mesure une valeur de diffusion intégrée sur toute la distance de parcours du laser et fournit une valeur totale de contenu en eau. Le problème de coïncidence de gouttelettes est moins présent que pour le FSSP. Les détails de fonctionnement peuvent être trouvés dans les travaux de Gerber, 1991.

L'ensemble de ces données microphysiques est mesuré avec une fréquence de 1Hz. La comparaison des contenus en eau et rayons effectifs issus d'une part du FSSP et d'autre part du Gerber, montre que les valeurs sont corrélées, bien qu'une correction soit à apporter aux résultats du FSSP en fonction de la vitesse du vent dans la veine de mesure. En fait, l'incertitude initiale sur les mesures du FSSP (de 30% sur le diamètre et 60% sur la concentration) peut être réduite à 20% après correction (Geremy, 1999).

Les *Figures 2.2.2* donnent une idée de la variabilité des distributions de gouttelettes pendant les échantillonnages. Au sein d'un même événement nuageux, les spectres n'évoluent pas de manière notable, en ce qui concerne la gamme de diamètres de gouttelettes. Le nombre de gouttelettes, en revanche, peut varier du simple au triple en l'espace d'une heure. Les distributions peuvent être mono- ou bi-modales. Les *Figures 2.2.3* montrent que les modes correspondants sont souvent situés sur 5 et 15 µm pour les distributions bimodales, et souvent entre 5 et 10 pour les distributions monomodales.



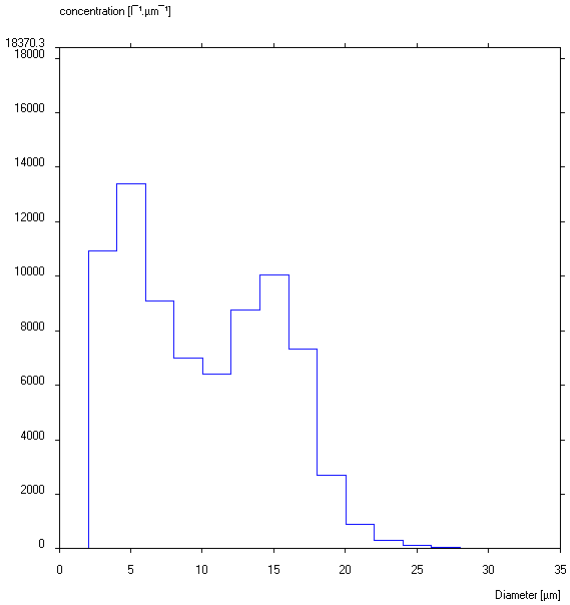
EVENEMENT 4



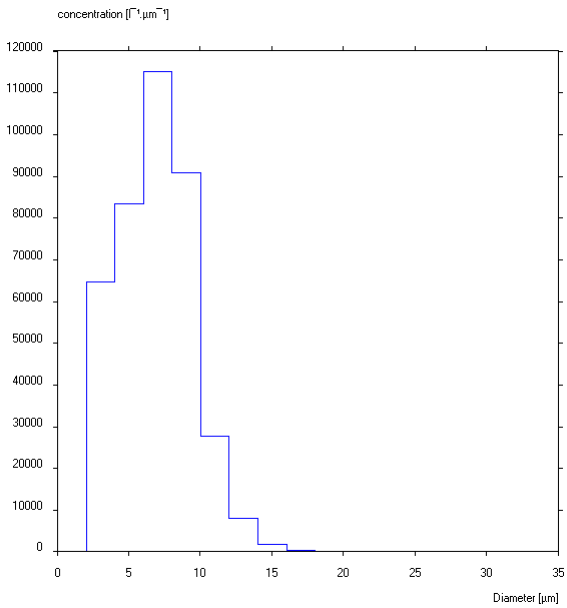
EVENEMENT4b

Figures 2.2.2 : Evolution des spectres dimensionnels de gouttelettes dans le temps, échantillonnés par le FSSP lors de la campagne 2001. Distributions bimodales (événement 2) et monomodales (événement 4b).

(a) Evénement 4



(b) Evénement 4b



Figures 2.2.3 : Spectres dimensionnels typiques de gouttelettes échantillonnées par le FSSP lors de la campagne 2001. Distributions bimodales (événement 4, moyenne calculée entre le 23/02/01 02 :30 et le 23/02/01 04 :20) et monomodales (événement 4b, moyenne calculée entre le 24/02/01 04 :00 et le 24/02/01 06 :00).

Les informations relatives au contenu en eau et au rayon effectif mesurés pendant les campagnes sont données pour chaque échantillon dans l'article 2 (*Tableau A2.1*). Nous constatons que les rayons effectifs moyens sur un échantillon (environ 20 heures de mesures) ont varié de 3±0.9 µm à 5±0.7 µm, ce qui correspond à des événements nuageux de petites gouttelettes. Le contenu en eau moyen sur les mêmes périodes est quant à lui compris entre 0.15±0.06 et 0.44±0.09 g m^{-3}. Les sursaturations habituellement rencontrées au puy de Dôme, calculées sur la base de la dynamique de formation des nuages sont de l'ordre de 1% (Wobrock et al., 2001)

Une grande partie de notre travail se base sur l'échantillonnage de la phase condensée. A cet effet, nous avons eu la possibilité d'accéder à plusieurs types de mesures. La phase liquide peut être recueillie grâce à un Impacteur à brouillard (IB) (Chapitre 3, section 2). L'impacteur IB permet une détermination des contributions gazeuse et particulaire aux gouttelettes mais pas la distinction entre les deux. En revanche, il est possible de séparer les phases résiduelles et interstitielles particulaires au moyen d'un Counterflow Virtual Impactor (CVI) et Round Jet Impactor (RJI). Le Round Jet Impactor (RJI) est destiné à échantillonner la phase interstitielle, alors que le Counterflow Virtual Impactor (CVI) est destiné à sélectionner les aérosols résiduels, c'est-à-dire les résidus solides obtenus après évaporation des gouttelettes de nuage. Globalement, le dispositif expérimental est résumé *Figure 2.2.4*.

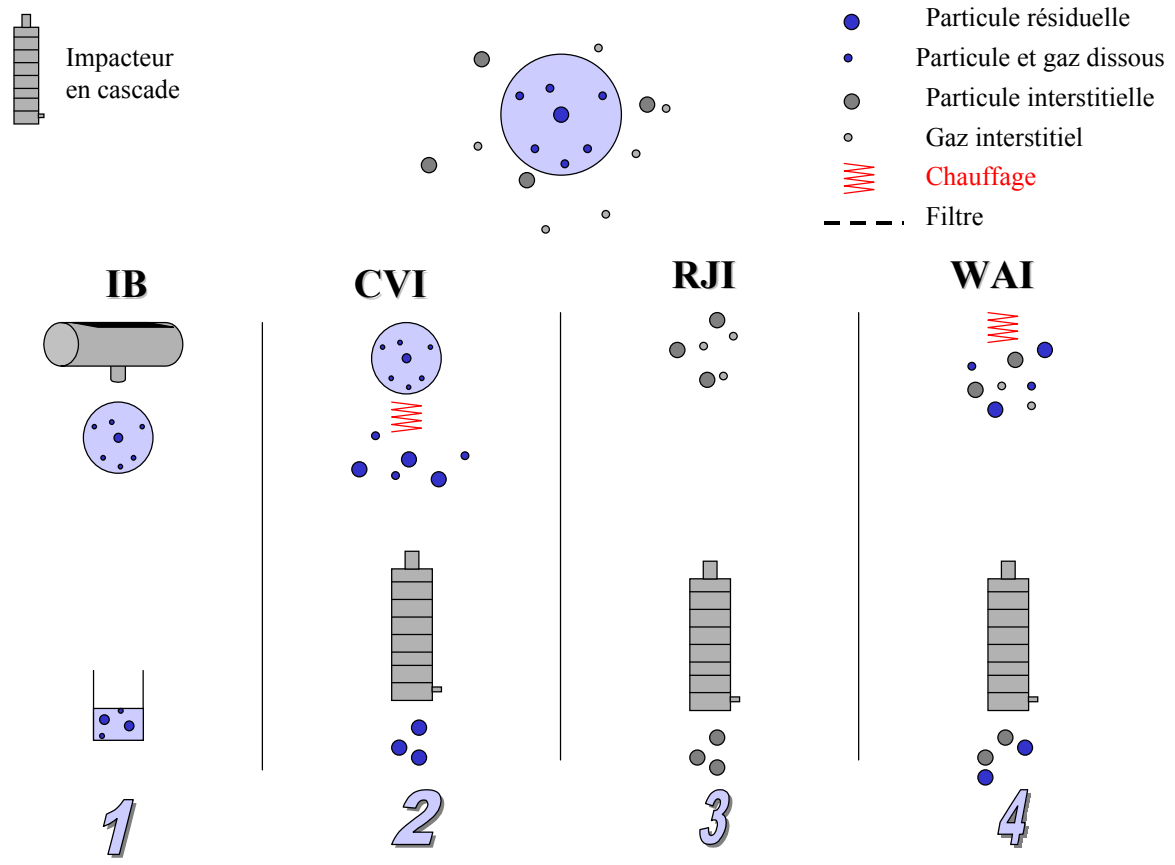


Figure 2.2.4 : Dispositif expérimental général adopté pendant la campagne de mesure PDD2001 pour la mesure des taux d'incorporation des aérosols en nuage

On le voit, la stratégie expérimentale permet globalement une caractérisation de chacune des phases du nuage et une validation indépendante de chacune des mesures. Ainsi la mesure des aérosols totaux mesurés dans le WAI peut se retrouver en tant que somme des aérosols interstitiels et résiduels mesurés par les RJI et CVI. Les mesures de concentrations en phase liquide issues de l'impacteur à brouillard seront utilisées dans le chapitre 3 dans lequel le lecteur trouvera les informations relatives au fonctionnement de l'impacteur à gouttelettes. Notre travail dans ce chapitre sera focalisé sur le comportement des particules et nous allons détailler le fonctionnement de chacun des instruments de prélèvement utilisés pour l'échantillonnage des différentes phases. La calibration des différents appareils est une étape fondamentale du travail puisque le calcul des taux d'incorporation se base sur les différences relatives de concentration dans les phases interstitielle et condensée du nuage. Puisque l'échantillonnage de chacune des phases se fait avec des appareils identiques (impacteurs en cascade) la calibration des entrées d'air doit être discutée.

II-2-2 Séparation des phases interstitielle et résiduelle : principe

La séparation des gouttelettes de nuage avec les aérosols interstitiels se fait sur la base de l'échantillonnage (1) des particules de diamètre inférieur à 5 µm, assimilées aux aérosols interstitiels et (2) des particules de diamètre supérieur à 5 µm, assimilées aux gouttelettes de nuage. La définition de ce diamètre de coupure correspond à ce qui a été généralement admis comme limite entre aérosol interstitiel et gouttelette. C'est évidemment une définition subjective mais nous remarquons qu'elle correspond effectivement à ce qui aurait été déduit des mesures microphysiques au puy de Dôme.

II-2-2-1 Echantillonnage de la phase interstitielle : le Round Jet Impactor (RJI)

Le round Jet Impactor est simplement constitué d'une plaque d'impaction poreuse destinée à recueillir la fraction liquide des gouttelettes impactées (*Figure 2.2.5*). Il est utilisé pour éliminer cette fraction si l'on s'intéresse à la fraction interstitielle de la masse d'air transmise à l'arrière de la plaque d'impaction. Le diamètre de coupure de l'appareil définissant la taille maximale des aérosols interstitiels échantillonnés est une fonction du débit d'air qui traverse l'appareil. Une calibration déterminant le diamètre de coupure du RJI a été menée par Schwarzenböck, (1998) (voir § calibration). Pour un débit voisin de 50 l min^{-1}, le diamètre de coupure est proche de 5 µm.

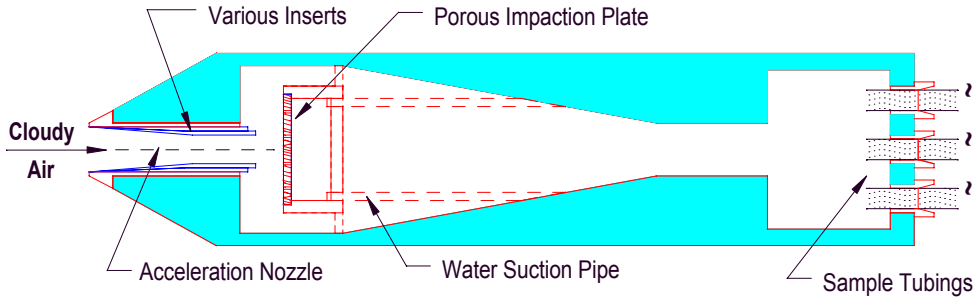
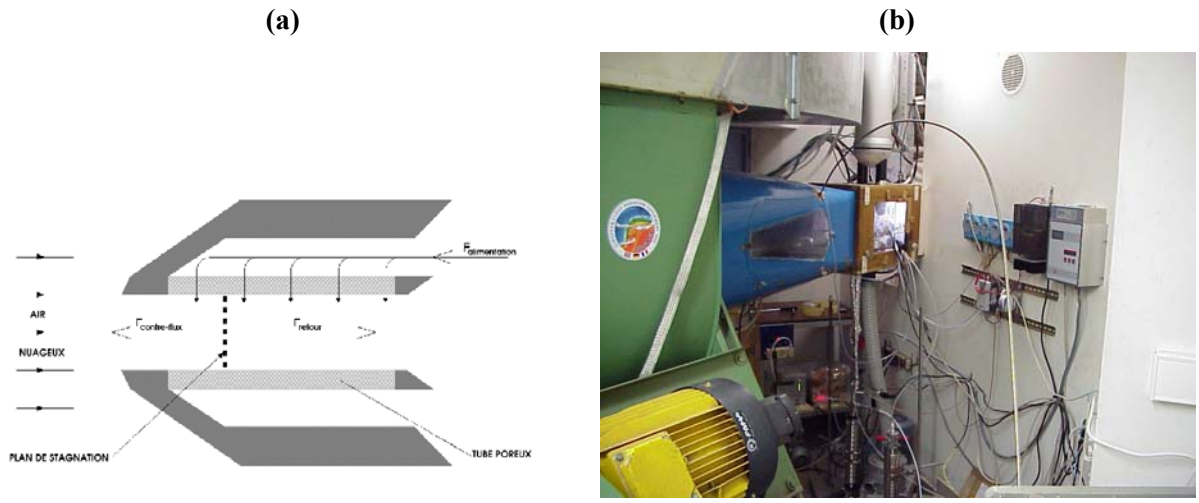


Figure 2.2.5 : Schéma du RJI, d'après Schwarzenböck (1998)

II-2-2-2 Echantillonnage de la phase résiduelle : le Counterflow Virtual Impactor (CVI)

La sonde à impaction virtuelle -Counterflow Virtual Impactor CVI_{sol} - utilisée lors des campagnes 2000 et 2001 au puy de Dôme, a déjà fait l'objet d'une thèse au LaMP (Vocourt, 2002). Une description exhaustive du principe de fonctionnement ainsi qu'une modélisation des écoulements et des caractéristiques techniques de l'appareil peuvent être trouvées dans ce travail. Nous nous limiterons donc ici à une description succincte du principe de l'appareil, nécessaire à la compréhension des résultats. Une calibration du CVI, spécifique à l'utilisation d'impacteurs en cascade (calibration en masse), sera également présentée, en temps que travail de préparation aux campagnes de mesures.

Comme le RJI, le CVI fonctionne sur le principe de la séparation inertielle des particules. Après être accélérées dans un tunnel à vent jusqu'à une vitesse de 150 m s^{-1}, les particules interstitielles et gouttelettes sont soumises à un contreflux. Celui-ci est calibré de telle sorte que seules les gouttelettes de taille supérieure à un diamètre donné (diamètre de coupure) ont une inertie suffisante pour traverser la zone de contreflux (barrière inertielle) (*Figure 2.2.6*). En aval de la zone de contreflux, les gouttelettes sont ensuite évaporées et donc recueillies sous forme de particules résiduelles. L'évaporation des gouttelettes est contrôlée afin que la température dans le flux d'échantillonnage ne dépasse pas 25 °C. Différents instruments peuvent alors être installés en aval du CVI pour la collecte de ces particules résiduelles ; un compteur de particules, ainsi qu'un impacteur en cascade ont été placés à cette fin, imposant un débit d'échantillonnage de 10 l.min^{-1}. Ce débit de 10 l min-1 est une limitation des CVI qu'il serait complexe de vouloir augmenter et qui limite en fait l'utilisation de plusieurs instruments en parallèle en aval de la sonde. Les conditions de fonctionnement du CVI pendant la campagne 2001 ont donc été les suivantes : flux d'aspiration de 10 l min^{-1} et contre-flux de 2 l min^{-1} . Nous examinerons en détail ce qu'il découle de telles conditions d'échantillonnage, en terme de diamètres et de concentrations des particules résiduelles échantillonnées.



Figures 2.2.6: (a) schéma du CVI (d'après Vocourt, 2002) et (b) Soufflerie vue de l'intérieur du chalet et dispositif de mesure des aérosols mis en place en aval des CVI et RJI.

Le CVI, ainsi que le RJI, sont placés à l'intérieur du convergent de la soufflerie. le CVI est placé de telle sorte que la vitesse de l'air aspiré soit de 40 m s^{-1}. La vitesse en entrée de la tête du CVI, nécessaire à la séparation inertielle des particules et gouttelettes, est, nous l'avons vu, de l'ordre de 150 m s^{-1}. Les flux d'échantillonnages en aval du CVI imposant des vitesses d'environ 20 m s^{-1}, d'importantes ruptures de vitesses sont observées à l'intérieur de l'appareil (*Figure 2.2.7*).

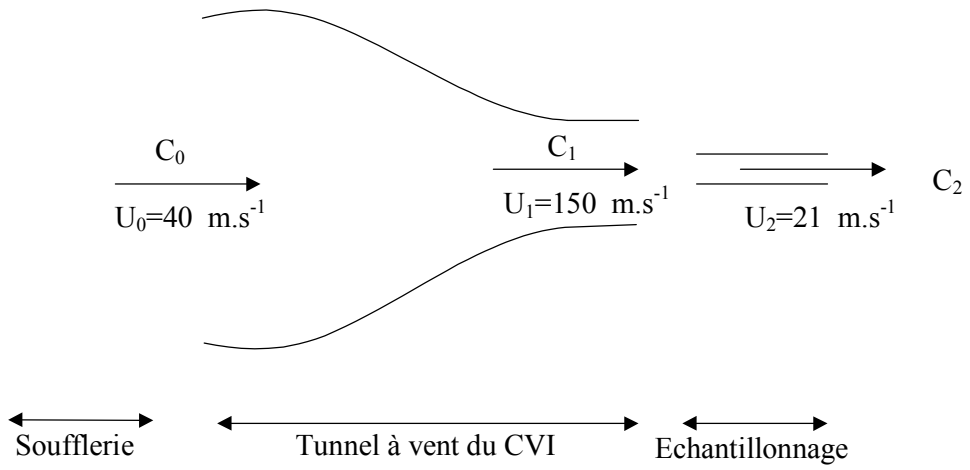


Figure 2.2.7 : Vitesses et concentrations des particules et gouttelettes lors de l'échantillonnage par le CVI.

Ces ruptures de vitesses engendrent des problèmes d'isocinétisme. Entre U_o et U_1, l'isocinétisme est respecté, découlant de la forme adaptée du convergent du tunnel à vent. En revanche, entre U_1 et U_2, l'isocinétisme n'est pas respecté. Le prélèvement à 21 m.s^{-1} d'une partie de la masse d'air portée à 150 m.s^{-1} engendre un « tassement » du volume d'air et donc un enrichissement de la concentration en particules . Le rapport des concentrations avant- et après-rupture de vitesse est connu sous le terme de

« facteur d'enrichissement » (FE), il est fonction du rapport des vitesses, d'après la relation de Belyaev et Levin (1974) (2.2.1) :

$$\frac{C}{C_0}=1+\left(\frac{U_0}{U}-1\right)*\left(1-\frac{1}{1+\left(2+0.62\frac{U}{U_0}\right)*Stk}\right) \qquad (2.2.1)$$

Cette relation nous montre que l'enrichissement de la masse d'air dû à la rupture de vitesse dépend du nombre de Stokes, et donc de la taille des particules considérées. Le rapport des concentrations est proche de 1 pour des particules de petite taille ; pour des gouttelettes, la valeur du facteur C_2/C_1 peut être calculée (*Tableau 2.2.1*).

Dp (µm)	0.5	1	2	3	5	10	20	30	40
C_2/C_1	2.5	4.25	6	6.5	6.9	7.1	7.1	7.1	7.1

Tableau 2.2.1 : Valeur du facteur d'enrichissement pour les conditions d'échantillonnage de la campagne PDD2001 et pour différents diamètres de gouttelettes

Nous constatons que l'on tend rapidement vers un plateau de valeur 7.1, dès que les gouttelettes ont un diamètre supérieur à 5 µm. Les particules inférieures à cette taille ne nous intéressent pas parce qu'elles sont rejetées par le contreflux. Cette valeur théorique du facteur d'enrichissement sera confrontée à la valeur expérimentale (section calibration) avant d'être appliquée aux concentrations résiduelles mesurées par les impacteurs en cascade.

II-2-3 Calibrations

II-2-3-1 Calibrations du RJI

Une calibration du RJI a été menée lors de la campagne CIME par Schwarzenböck et al. (2000), dans le but d'évaluer le diamètre de coupure de l'instrument. Un Aerodynamic Particle Sizer (APS) est utilisé pour mesurer le spectre dimensionnel de référence (passage dans le RJI, sans plaque d'impaction) et le spectre dimensionnel échantillonné par l'appareil dans les conditions normales de fonctionnement. La calibration montre une bonne correspondance entre théorie et expérience, en ce qui concerne le diamètre de coupure de l'appareil. Aucune mesure d'efficacité par rapport au spectre dimensionnel extérieur au RJI n'a été fait en préparation à la campagne CIME. De même que pour le CVI, le RJI doit être placé dans le convergent au niveau de vitesse correspondant à la vitesse d'échantillonnage d'environ 10 $m.s^{-1}$ pour que l'échantillonnage soit isocinétique. Néanmoins, le fait que (1) l'on échantillonne des particules de diamètres inférieures à 5 µm, donc moins sensibles au FE

que les gouttelettes supérieures à 5 µm échantillonnées par le CVI, et que (2) les ruptures de vitesses soient moins importantes à l'abord du RJI par rapport au CVI, font que cette précaution est moins importante que pour le CVI.

II-2-3-2 Calibration du CVI

Nous nous intéressons à présent à la fonction de transfert entre les concentrations extérieures C_0 et la concentration C_1 mesurée en aval du CVI. Cette fonction de transfert est dépendante du diamètre des gouttelettes sélectionnées, et varie donc en fonction du diamètre des particules résiduelles recueillies. Comme l'ont montré Hallberg et al. (1998), les différentes méthodes pour calibrer le diamètre de coupure d'un CVI ont toutes des limitations.

La calibration «humide » emploie des gouttelettes de diamètres connus. Le principal inconvénient d'une telle calibration est de faire correspondre le diamètre des gouttelettes avec le diamètre des particules résiduelles recueillies. En général, les calibrations tentent de garder intactes les gouttelettes avant de mesurer leur taille en sortie, donc sans les assécher. Une calibration « humide » a été effectué par Noone (1988), au cours de laquelle des artefact liés à l'évaporation des gouttelettes plus petites que 10 µm ont gêné l' étude.

Les calibrations sèches font intervenir les particules solides de diamètres assez importants pour être assimilées à des gouttelettes. Ici, l'inconvénient majeur réside dans le fait que les particules gardant leur taille originelle, leur comportement au sein de l'instrument n'est pas le même que celui qu'aurait eu le résidu d'une gouttelette équivalente. L'efficacité d'échantillonnage peut être mal estimée. Une calibration « sèche » a été menée par Anderson et al. (1993), afin d'en déduire une efficacité d'échantillonnage par gamme de taille. Toutefois, cette calibration prend comme spectre de référence le spectre échantillonné par le CVI en mode « aspiration », i.e. sans contreflux, il ne peut donc donner qu'une information sur le diamètre de coupure engendré par l'utilisation du contreflux. Durant la campagne CIME, une détermination du diamètre de coupure à l'aide d'aérosols secs en prenant comme référence le spectre passant dans le CVI sans contreflux, indique pour 150 $m.s^{-1}$ d'aspiration et $3l.min^{-1}$ de contreflux un diamètre de coupure de 6 µm. Là encore, néanmoins, l'efficacité absolue du CVI par rapport à l'air extérieur n'a pas été évaluée. En fait, la majorité des calibrations porte sur l'évaluation du diamètre de coupure du CVI.

Seules les études de Hallberg et al. donnent une estimation de la fraction du nombre de gouttelettes échantillonnées par un CVI aéroporté en comparant les données du FSSP avec les valeurs du compteur CPC placé en aval du CVI. Ils obtiennent une efficacité (en nombre) supérieure à 0.7 pour deux intervalles de temps, respectivement de valeurs 0.73 ± 0.09 et 0.89 ± 0.13 (Hallberg, 1994 ;

Hallberg, 1994 ; Hallberg et al., 1998). Il semble néanmoins qu'en dehors de ces intervalles de temps, l'efficacité d'échantillonnage du CVI soit médiocre.
Les récents travaux de Glantz et Noone (2001) portent à nouveau sur une intercalibration entre CVI aéroporté et FSSP et montrent que les deux instruments sont en accord avec une moyenne de 20% d'écart, et peu d'accord lors d'événements occasionnels.

Les calibrations du CVI que nous venons de citer ont été mises en œuvre à l'aide de compteurs de particules et déterminent donc une efficacité d'échantillonnage en nombre de particules. Nous avons utilisé des impacteurs en cascade donnant des distributions en masse, et nous avons donc besoin d'un « spectre d'efficacité » en masse pour pouvoir connaître les concentrations atmosphériques par gamme de taille. De plus, les travaux de Vocourt (2002) montrent que chaque condition d'échantillonnage nécessite une calibration, au vu de la complexité et l'interaction des facteurs mis en jeu. Par conséquent, plusieurs calibrations spécifiques ont été mises en place en prévision des campagnes de mesures PDD2000 et PDD2001.

Calibration du CVI en laboratoire

Le but de cette calibration est :

- d'évaluer l'efficacité de captation de l'ensemble du dispositif, c'est à dire tunnel à vent, entrée du CVI, coude à 90° et donc une évaluation de l'efficacité de transmission des particules résiduelles, une fois les gouttelettes asséchées, dans le reste du dispositif.
- de déterminer le diamètre de coupure du CVI dans les conditions d'échantillonnage de la campagne 2001.

Afin de réaliser ces objectifs, nous avons procédé à une série de tests en laboratoire en nous basant sur la restitution d'un spectre dimensionnel d'aérosols en amont et en aval du CVI dans différentes configurations opérationnelles. Cette calibration a été effectuée à la suite de la campagne PDD2000 et a donné lieu à des modifications de configuration pour la campagne PDD2001.

Nous avons, pour cette série de tests, utilisé un Aerodynamic Particle Sizer (APS-TSI, modèle 3320). Le mode de comptage de l'APS 3320 est basé sur le calcul du temps de vol des particules, il possède 52 canaux de comptage à partir de particules de diamètre aérodynamique de 0.54 µm. La fréquence d'acquisition est d'un spectre par seconde, nous avons choisi de travailler avec des acquisitions moyennes sur une minute, et de les répéter pendant cinq à dix minutes pour avoir une bonne statistique sur les distributions. Ne disposant que d'un seul APS, les comparaisons entre le spectre de particules en amont et en aval du CVI ne proviennent donc pas de mesures simultanées.

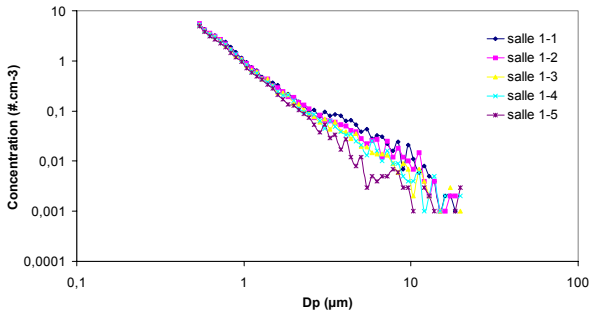
La première partie de la calibration s'est effectuée à partir du spectre ambiant de particules dans le laboratoire. Les inconvénients majeurs d'une calibration à partir du spectre ambiant découle (1) du petit nombre de particules de tailles supermicroniques et donc de l'incertitude élevée sur les

concentrations en particules de cette taille, et (2) de l'instabilité du spectre dimensionnel dans le temps. Nous avons donc également procédé à une série de calibrations à partir d'aérosols générés artificiellement. Ceci a permis la détermination du diamètre de coupure du CVI dans nos conditions d'échantillonnage.

- *Test avec un spectre d'aérosols ambiant*

Ce test permet la mesure de l'efficacité de capture du CVI dans la configuration d'échantillonnage utilisée pendant la campagne PDD2001. Les débits sont régulés à l'aide de débitmètres massiques.
Chaque test se déroule suivant la procédure suivante :

1- Mesure du spectre d'aérosol ambiant du laboratoire (moyenné sur 10 minutes), avant test
2- Mesure du spectre d'aérosol en aval du CVI en mode aspiration (i.e. sans contre-flux)
3- Mesure du spectre d'aérosol en aval du CVI en mode contre-flux.
4- Mesure du spectre d'aérosol ambiant du laboratoire (moyenné sur 10 minutes), après test



La mesure du spectre ambiant avant et après la mesure en aval du CVI permet de s'affranchir des variations de concentration dans le laboratoire. Ces variations sont néanmoins très faibles sur les intervalles considérés (*Figure 2.2.8*).

Figure 2.2.8 : Evolution du spectre de l'aérosol ambiant sur dix minutes.

La comparaison entre le spectre d'aérosol ambiant du laboratoire et le spectre d'aérosol en aval du CVI en mode aspiration permet d'estimer l'efficacité de transmission dans le CVI. Les résultats sont représentés *Figure 2.2.9*, comme la moyenne des pertes calculée par rapport au spectre ambiant avant test (1) et par rapport au spectre ambiant après test (4), afin de limiter les erreur dues à l'évolution du spectre.

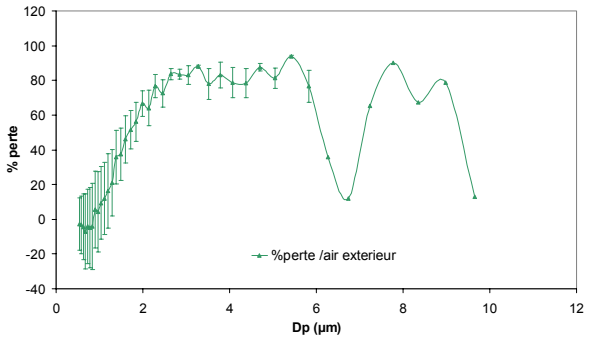


Figure 2.2.9 : Pourcentage de pertes entre les spectre de référence (1 et 4) et le spectre échantillonné en aval du CVI.

Les pertes augmentent rapidement avec la taille des particules, et atteignent un plateau de 80% à partir des particules de diamètre de 3 µm. Ceci est attendu car les particules de grand diamètre ne peuvent, avec des débits limités, être transférées efficacement dans des conduits en particulier lors de passage de coudes. De plus, la turbulence engendrée par un échantillonnage à fort débit dans la tête du CVI a pu également contribuer à ces fortes pertes. Les pertes calculées lors de cette calibration sont des limites supérieures.

Elles correspondent aux pertes prédites par les simulations numériques 3D effectuées par Vocourt (2002). Ces essais mettent le doigt sur un phénomène qui vient contrebalancer le facteur d'enrichissement, et qui est souvent négligé, comme la rareté des calibrations d'efficacité *in situ* nous le montre. En ce qui nous concerne, nous voyons que nous devrons évaluer l'efficacité de transmission des particules à travers le CVI dans les conditions des campagnes de mesure.

La mise en route ou non du tunnel à vent ne modifie pas la nature des pertes. En revanche, la mise en route du contre-flux produit une diminution importante du nombre de particules échantillonnées. Ceci est attendu puisque le CVI a pour but de limiter l'échantillonnage des petites particules qui sont majoritaires en nombre.

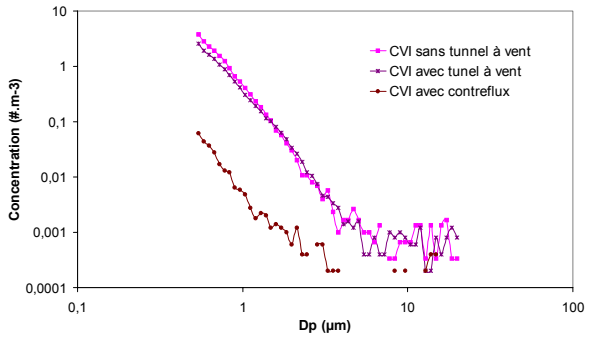


Figure 2.2.10 : Comparaison entre l'échantillonnage des particules avant et après la mise en route du contreflux de 2 l.min^{-1}. Les variations importantes pour les particules > 3µm proviennent d'une mauvaise statistique d'échantillonnage.

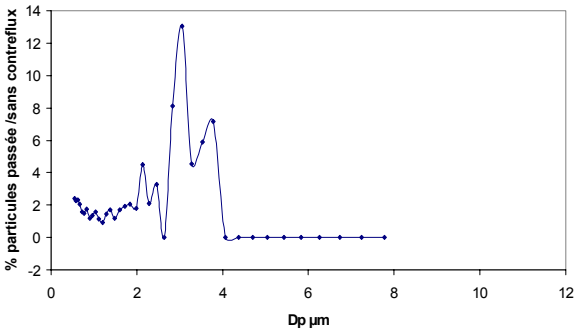


Figure 2.2.11 : Efficacité du contreflux : pourcentage de particules transmises après mise en route du contreflux

Ces tests sur l'aérosol ambiant ne permettent en pas de quantifier le diamètre de coupure car les particules de diamètre supérieur à 5 µm ne sont pas statistiquement significatives. Une distribution

dimensionnelle dont la fraction supermicronique est plus marquée peut être obtenu avec des billes de verre.

- *Test avec des billes de verre*

Le diamètre de coupure engendré par le contreflux de 2 l min^{-1} a été évalué à partir de tests de mesure du spectre dimensionnel de billes de verre échantillonnées par le CVI avec et sans contreflux, avec un débit de10 $l.min^{-1}$ (conditions d'échantillonnages de la campagne 2001).

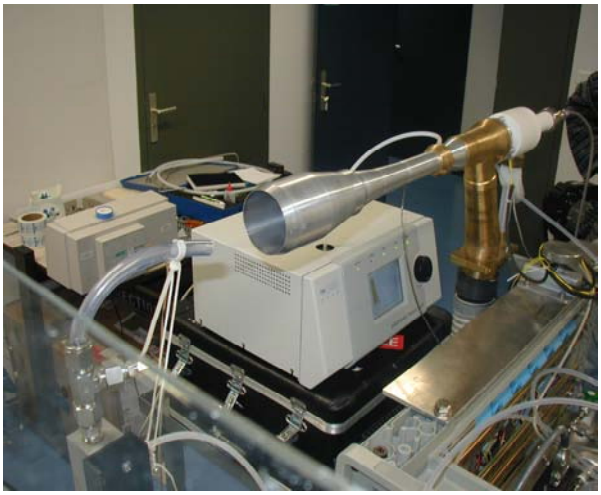
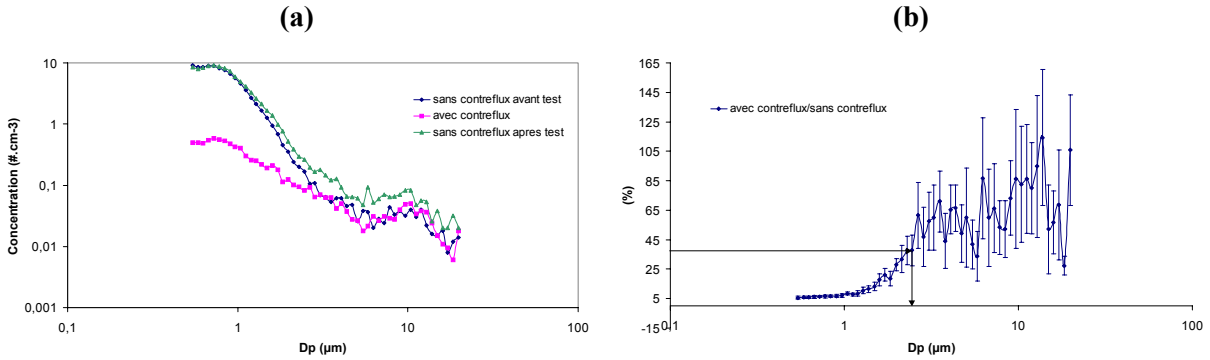


Figure 2.2.12 : Montage lors de la calibration en laboratoire du CVI avec des billes de verre

Nous avons installé l'entrée du tunnel à vent du CVI face à une hotte à flux laminaire équipée d'un filtre afin d'éliminer les particules ambiantes, et dans laquelle nous avons placé le générateur de billes de verre . Les spectres de référence « sans contreflux », effectués avant et après le test « avec contreflux » sont représentés Figure 2.2.12. L'efficacité de transmission est calculée comme le rapport entre le spectre « avec contreflux » et la moyenne des spectres « sans contreflux ».



Figures 2.2.13 : Test billes de verre (a) Spectres avec et sans contreflux et (b) estimation du diamètre de coupure, les barres d'erreur représentent un écart type sur la moyenne entre le calcul par rapport à plusieurs essais.

D'après la *Figure 2.2.13*, le diamètre de coupure estimé à partir de ce test dans les conditions de flux similaires aux conditions d'échantillonnage des campagnes PDD2000 et PDD2001 est proche de 4 ± 1 µm. La pente entre 30% et 70% d'efficacité est assez faible comparée à la courbe d'efficacité d'un impacteur en cascade par exemple, et cette valeur de diamètre de coupure n'est pas très précise. Il pourrait être effectivement inférieur au diamètre de coupure déterminé lors des calibrations diverses

du CVI, en raison des débits d'échantillonnage élevés, nécessaires à l'utilisation d'un impacteur en cascade (10 l min^{-1}), par rapport aux débits habituels d'utilisation de compteurs de particules (proches de 8 l min^{-1}). Le risque d'un diamètre de coupure bas est l'échantillonnage de particules d'aérosols interstitiels. Nous aborderons ce point lors de la calibration *in situ* et simultanée des RJI et CVI en ciel clair. Le second risque découlant de l'utilisation d'un débit important est la turbulence engendrée à l'entrée de la tête du CVI qui pourrait fortement diminuer l'efficacité d'échantillonnage de l'appareil, cet artefact sera également évalué lors de l'inter-calibration en campagne avec le WAI.
Il résulte néanmoins de cette calibration en laboratoire que le CVI se comporte de manière adéquate pour l 'échantillonnage des particules nuageuses.

Calibration in-situ

Au vu de la complexité de la calibration en laboratoire des différents instruments, nous devons également procéder à une calibration in-situ pour valider nos mesures. Nous utiliserons pour cela la complémentarité des prises d'entrée d'air (WAI, RJI et CVI)

Le WAI permet l'échantillonnage total (phase interstitielle et phase résiduelle) des aérosols et des gaz en nuage. De même que pour le CVI, les gouttelettes y sont évaporées et l'on recueille la concentration totale en particules. Par différence avec les aérosols en aval du RJI (phase interstitielle), nous pouvons déduire la composition de la phase résiduelle. Ainsi, le WAI fournit une mesure complémentaire permettant de vérifier que les concentrations obtenues dans le CVI et le RJI sont cohérentes. En guise de calibration, nous allons extraire de l'équation (2.2.2) (liant les concentrations [C] dans les différentes entrées) la valeur du facteur de correction x, à appliquer aux données du CVI, englobant efficacité d'échantillonnage et facteur d'enrichissement global.

$$[C]_{WAI}=[C]_{RJI} + x[C]_{CVI} \qquad (2.2.2)$$

Puisque les trois entrées ont fonctionné pendant la campagne PDD2001, nous avons accès à cinq mesures de x. Le facteur x est représenté en fonction du diamètre des particules échantillonnées pour différents échantillons *Figure 2.2.14*. Le facteur x est généralement constant pour les particules submicroniques ; sur cette gamme de taille, il est toujours inférieur au facteur d'enrichissement théorique, puisqu'il est proche de 2.5 au lieu de 7 (section II-2-2-2). L'efficacité du CVI rapportée à l'efficacité du WAI est donc, en moyenne, de l'ordre de 35%. Les valeurs d'efficacités pour les particules supermicroniques ne correspondent pas à la réalité puisque, de nouveau, l'échantillonnage n'est pas représentatif. Dans ce cas, l'efficacité d'échantillonnage du WAI est sans doute moins bonne que l'efficacité d'échantillonnage du CVI pour les grosses gouttelettes qui correspondent généralement aux grosses particules, engendrant des concentrations supérieures dans le CVI.

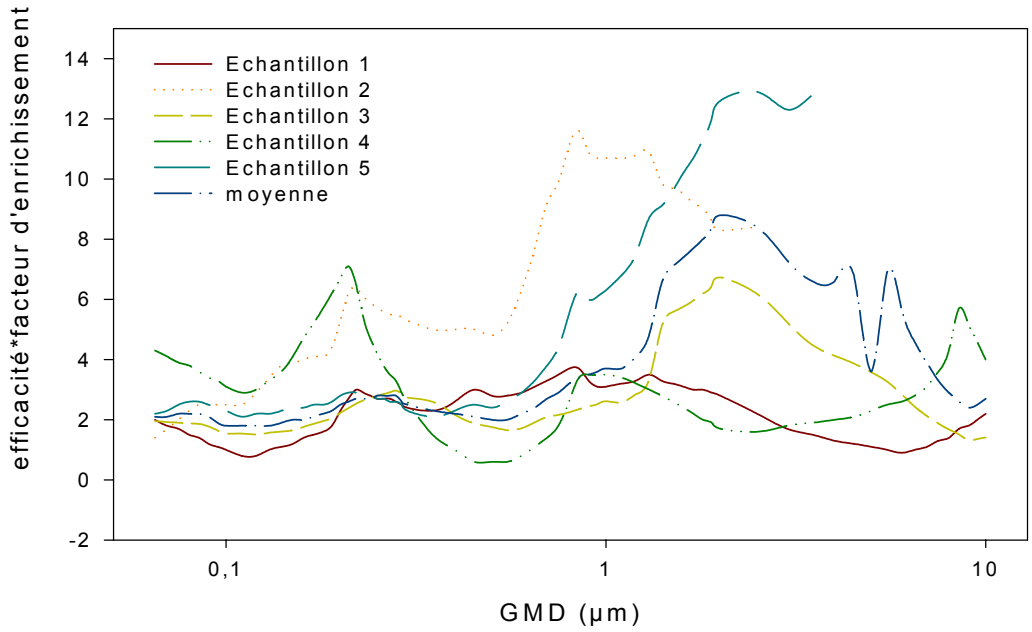


*Figure 2.2.14 : Facteur multiplicatif (efficacité*facteur d'enrichissement) applicable aux données CVI et issu de la comparaison avec les données RJI et WAI.*

Le facteur d'efficacité d'échantillonnage du CVI obtenu dans ces tests en campagne (35%) confirment les observations des tests en laboratoire cités plus haut (environ 20% d'efficacité); la turbulence qui aurait pu être engendrée par un débit d'échantillonnage de 10 l min-1 dans le CVI reste limitée. Au final, nous savons qu'il faut appliquer un facteur de correction de 0.4 (incluant l'efficacité de transmission d'une part, et le facteur d'enrichissement d'autre part) aux données du CVI, afin de se ramener aux concentrations atmosphériques.

Calibration du RJI : test en ciel clair

Nous avons dans la section précédente confronté l'efficacité d'échantillonnage du CVI avec celle du WAI. Pour pouvoir comparer concentrations interstitielles et concentrations résiduelles (i .e. RJI et CVI), il nous faut à présent nous assurer que l'efficacité d'échantillonnage du RJI est similaire à celle du WAI. Un test en ciel clair permet de vérifier que les concentrations recueillies par les impacteurs en cascade placés en aval de ces deux entrées ne divergent pas plus de 15% pour les concentrations totales significatives (supérieures à 200 ng.m^{-3}) (*Figure 2.2.15*), ce qui est du même ordre de grandeur que l'incertitude sur la mesure que nous avons mesurée *section I.2.3.2*.

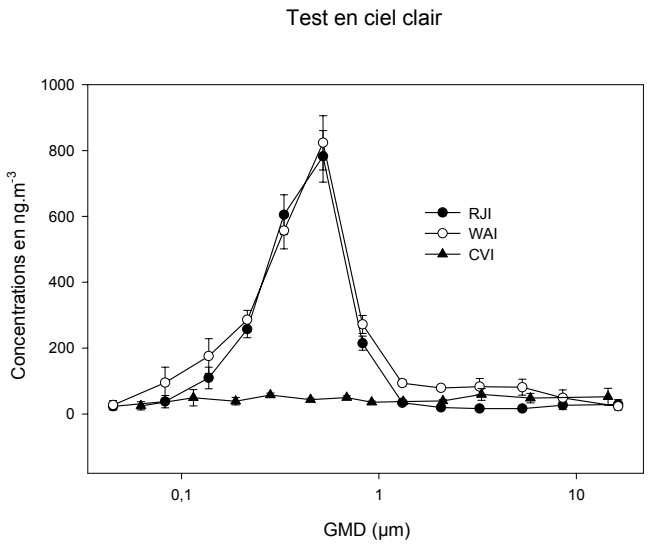


Figure 2.2.15 : Distributions en taille de la somme des composés analysés par chromatographie ionique dans les CVI, RJI et WAI en ciel clair. Les barrse d'erreur sont des incertitudes sur la mesure.

Pour les concentrations plus basses, la divergence augmente parce que l'incertitude augmente, et l'on voit que les grosses particules, bien qu'en concentrations très faibles, sont en concentrations plus basses dans le RJI que dans le WAI, traduisant l'effet du diamètre de coupure du RJI. De plus, nous pouvons également vérifier que le diamètre de coupure du CVI est assez grand pour que la majorité des particules soient exclues en ciel clair, donc que la majorité des particules interstitielles ne soient pas échantillonnées en présence de nuage.

II-2-4 Bilan sur les méthodes expérimentales

Lors des campagnes 2000 et 2001, nous avons utilisé trois entrées complémentaires pour l'échantillonnage des phases résiduelle et interstitielle et totale, respectivement les CVI, RJI et WAI. Nous avons, dans le chapitre précèdent, évalué l'efficacité d'échantillonnage des impacteurs en cascade ainsi que le fonctionnement du WAI. Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre au fonctionnement des prises d'entrée CVI et RJI.

Le diamètre de coupure du CVI estimé pour les conditions d'échantillonnage PDD2001 est de l'ordre de 4 µm. Ce diamètre de coupure, inférieur au diamètre théorique de 5 µm, ne pose pas de problème d'interférence avec des particules interstitielles dans cette gamme de taille, comme nous l'avons vérifié expérimentalement.

Un tel diamètre de coupure permet, comme le montre les distributions en taille des gouttelettes données dans la *section II.2.1* d'échantillonner la majeure partie du spectre des gouttes. Les

distributions en nombre de gouttelettes par unité de volume d'air obtenues par le FSSP peuvent être transformées en distributions en masse d'eau par unité de volume d'air. A partir de ces distributions en masse, nous avons calculé le pourcentage moyen, sur chaque événement, de masse comprise dans les gouttelettes de moins de 5 µm (valeur maximale du diamètre de coupure du CVI) par rapport à la masse comprise dans la totalité du spectre de gouttelettes. Pour les distributions type bimodales telles que celles échantillonnées lors de l'événement 3 (23/02/02), nous calculons que 0.7 % des gouttelettes sont inférieures à 5 µm et ne sont donc pas échantillonnées par le CVI, pour les distributions types unimodales telles que celles échantillonnées lors de l'événement 4 (24/02), 6.2 % des gouttelettes sont rejetées par le contreflux du CVI. Ces deux exemples représentent les deux extrêmes des pourcentages calculés sur l'ensemble de la campagne. Nous voyons donc que plus de 93 % des gouttelettes formant les nuages observés au puy de Dôme sont correctement échantillonnés par le CVI, au regard de son diamètre de coupure. L'efficacité du prélèvement (i.e. l'efficacité de transmission : sans inclure le facteur d'enrichissement,) est de l'ordre de 35% pour les particules résiduelles <2 µm, représentant la majorité du spectre.

Dans notre travail, nous nous intéressons principalement à la proportion d'aérosols présents dans la phase interstitielle par rapport à la phase résiduelle. Une inter-comparaison, en absence de nuage, des prises d'entrées CVI, RJI et WAI nous montre que les efficacité de prélèvements du RJI et du WAI sont similaires et que le CVI n'échantillonne pas d'aérosols interstitiels. Bien que l'efficacité d'échantillonnage absolue des entrées ne soit pas exactement connue pour des conditions météorologiques variables (ce qui est probablement le cas pour l'ensemble des entrées utilisées lors de ce genre de prélèvement), nous sommes parvenus à « caler » les concentrations issues du RJI et CVI à l'aide du WAI. Ainsi, nous pouvons à présent confronter concentrations interstitielles et résiduelles et étudier la répartition des différents composés entre ces deux phases en nuage.

Troisième section

II-3 Résultats : Taux d'Incorporation des particules d'aérosols mesurés au puy de Dôme

II-3-1 Article 2 : « Size-dependent scavenging efficiencies of multi-component atmospheric aerosols in clouds"

Size-dependent scavenging efficiencies of multi-component atmospheric aerosols in clouds

K. Sellegri[1], P. Laj[1], R. Dupuy[1], M.Legrand[2], S.Preunkert[2], and J-P.Putaud[3]

(1) Laboratoire de Météorologie Physique, Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais 63177 Aubière cedex, France

(2) Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, 54 rue Molière, 38402 St Martin d'Hères cedex, France

(3) Joint Research center, TP 460 I-21020 ISPRA (Va), Italy

Abstract

The size-dependent scavenging efficiencies of inorganic and carbonaceous fractions of aerosol have been investigated in clouds present at the Puy de Dôme (1465m abs, France) in winter. In-cloud interstitial aerosols and residues of evaporated cloud droplets are separated by a Round Jet Impactor (RJI) collecting the interstitial phase and a Counterflow Virtual Impactor (CVI) collecting cloud droplets hereafter evaporated. In addition, interstitial and droplet phases are collected together in a Whole Air Inlet (WAI). Particles (interstitial aerosol and evaporated cloud droplets) are subsequently sampled using low pressure cascade impactors, weighted and analyzed for major ions, organic (OC) and elemental (EC) carbon. RJI and CVI data provide mass scavenging efficiencies of the different aerosol components. The scavenged fraction of inorganic species ions (ε_{inorg}) is 0.76±0.07 on a first accumulation mode (0.2±0.1 µm geometric diameter (GMD) (Acc1) and 0.93±0.03 on a second (0.5v0.2 µm GDM) accumulation mode. Instead, the scavenged fraction of organic carbon (ε_{OC}) is much lower with averaged values of 0.14±0.07 on both modes. These differences are clearly indicative of a high degree of external mixing between inorganic and organic aerosols. Gravimetric data confirm these values of ε_{OC} and ε_{inorg} with total mass scavenging efficiency of 0.41±0.07 and 0.54±0.07 for Acc1 and Acc2 modes, respectively. Higher mass scavenging efficiency are obtained for BC than OC (ε_{BC}(Acc1)=0.33±0.09 and ε_{BC}(Acc2)=0.74±0.09). That suggests either internal mixing between black carbon and more soluble species such as sulfate or nitrate or presence on the surface of BC particle of species containing more hygroscopic properties.

1. Introduction

Clouds influence the radiative balance over continents through complex processes. The largest uncertainty on climate forcing mechanisms comes from the role of aerosol on cloud microphysics, leading to limitations to accurately describe clouds in global and regional climate models and to assess a possible cloud climatic feedback in response to growing man-made activities. In particular, studies of the impact of a possible change of cloud particle size on future climate are still at an early stage and have difficulties to deconvolute the role of aerosols from meteorological effects on cloud microphysics.

Cloud condensation nuclei (CCN) control the cloud droplet number concentration and hence radiative properties of clouds. Consequently a key question is how the aerosol concentration relates the cloud droplet number concentration [*Boucher and Lohmann*, 1995; *Liu et al.*, 1996]. The indirect effect of CCN on climate has started to be included in global climate models [*Meehl et al.*, 1996; *Chuang et al.*, 1997; *Pan et al.*, 1998]. Comparisons of these simulations show that the primary source of uncertainties is related to parameters such as CCN number concentration more than the physic of model itself [*Pan et al.*, 1998].

One of the major limitation to derive the CCN spectrum from an aerosol population is the lack of adequate description of aerosol properties that favor the ability of aerosol to act as CCN in the atmosphere. Numerous studies have investigated the behavior of particles in clouds and parameters driving the partitioning between interstitial aerosols and CCNs, showing different results depending of cloud events [*Svenningsson et al.*, 1998]. *Gillani et al.* [1995] showed that the CCN fraction depends on the air mass nature with higher fraction in clean environment and lower fraction under polluted conditions. Therefore the coefficient k used in the predictive equation of the CCN number concentration ($N_{CCN}=cS^k$, with S is the sursaturation, k and c are constants depending on air mass type) can vary considerably depending on air mass [*Pruppacher and Klett*, 1996 and references therein]. Overall, data gained in these studies are quite unable to provide a clear picture of the nature of CCNs in the atmosphere.

Whereas behavior of soluble inorganic aerosol is relatively well ([*Ten Brink et al.*, 1987], [*Hegg et al.*, 1984], [*Laj et al.*, 1998], [*Hämeri*, 2000]), much less known is the ability of organic aerosol (alone or mixed with inorganic species) to act as CCN. In particular, it remains yet unclear whether growth CCN can only be explained by the Kölher theory based on the salt content of aerosol as suggested by recent field experiment ([*Svenningsson et al.*, 1997]; [*Martinsson*, 1999]) or if as proposed by *Schulman et al.* [1996] a modification of this theory is needed to account for the slow dissolution of organic species present in aerosols.

The finding that numerous organic compounds are present in cloud condensation nuclei [*Novakov and Corrigan*, 1996] and the idea that the presence of organic compounds could alter the growth process of CCN at high humidity [*Facchini et al.*, 2000] have received considerable attention. Data on the

organic content of cloud droplets are still sparse but it is clear from recent experiments that it can constitute a significant fraction of the solute mass [*Aneja*, 1993], [*Fuzzi and Zappoli*, 1996], [*Gill et al.*, 1983], [*Novakov and Penner*, 1993], [*Novakov and Corrigan*, 1996], [*Hadi*, 1995], [*Cruz*, 1997], [*Garrett*, 1978], [*Bank*, 1987]).

However, the mechanisms by which these organic components are transferred to the aqueous phase are still not fully understood. According to [*Facchini et al.*, 2000]; [*Novakov and Corrigan*, 1996], organic compounds do not need to be associated to inorganic species to grow to cloud drops. Other studies pointed out the importance of mixing with highly soluble species to provide enough active material required for the particle activation [*Hansson et al.*, 1998]. For example, EC emitted by internal combustion engines is predominantly hydrophobic, but hygroscopic substances mixed with the EC particles either already during the combustion process (E.G. in biomass fires) or later during transport and chemical processing can increase the particles hygroscopicity ([*Chugthai*, 1996]; [*Lammel*, 1995]; [Weingartner, 1997]).

It has to be emphasized that most of previous experimental studies dedicated to the scavenging of aerosol by clouds have been based on comparisons between bulk concentrations of interstitial aerosols and cloud droplets. Consequently, the relative importance of size versus composition of aerosol cannot be elucidated from such data. Furthermore results can be biased by presence in cloud droplets of material originating in dissolution of gases into droplets ([*Laj et al.*, 1997b]; [*Sellegri et al.*, to be submitted]). Thus, a complete discussion on ability of particles to form cloud droplet requires the study of scavenging efficiencies of species versus their size ranges.

In this study we investigate the size-dependent scavenging efficiency of both soluble inorganic and carbonaceous fractions of aerosols. That is done by examining size-segregated chemical composition of interstitial aerosol and residues of evaporated cloud droplets. Collected particles (interstitial aerosol and residues of cloud droplets) have been sampled using low pressure cascade impactors, weighted, and analyzed for ionic species, OC, and EC components. We will first detail the different sampling lines deployed at the site to collect simultaneously interstitial air and cloud droplets. Data permit to discuss the role of chemical composition of particles in their ability to act as CCN.

2. Site, sampling and analysis

2.1 Puy de Dôme Site

Sampling were carried out between February 12th and April 5th 2001 at the Puy de Dôme (1465 m elevation, 48°N 2°E) site.

Sample	Date/hour	Mean LWC (g m^{-3})	Mean Re (µm)	CN # cm^{-3}	Number scaveng. efficiency	Air Mass Type	Air mass Origin Mean time on land (h)

1	12/02 22h10 14/02 10h00	0.37 ± 0.17	4.65 ±1.09	NA		BG-C	Variable (40)
2	17/02 12h40 18/02 10h00	0.44 ± 0.09	3.58 ±0.32	NA		ANT-C	NE (continent) (56)
3	22/02 15h36 23/02 11h45	0.29 ± 0.08	4.97 ±0.71	500 ±150	0.42 ±0.07	BG-C	NW (Polar) (30)
4	23/02 15-20h 24/02 02-06h	0.27 ± 0.05	3.84 ±0.47	1240 ±430	0.40 ±0.11	ANT-C	NW (Polar) (36)
5	28/02 00h15 01/03 10h00	0.15 ± 0.06	2.93 ±0.86	1220 ±350	0.48 ±0.13	BG-C	W/N (12)
6	21/03 14h25 22/03 15h30	0.14 ± 0.07	2.01 ± 1.47	1430 ±375	0.54 ±0.13	ANT-M	S/W (Spain) (12)
7	05/04 10h45 06/04 16h55	0.19 ± 0.08	5.06 ± 0.42	1240 ±600	0.46 ±0.19	ANT-M	W (oceanic) (6)

Table A2.1: Microphysical and meteorological characteristics of the cloud events sampled during the 2001 Puy de Dôme campaign.

The station is under the influence of westerly winds advecting mixed continental and marine air masses and northerly winds bringing more polluted air masses from highly industrialized regions of northern Europe. During winter, the site is most of time located in the free troposphere due to strong temperature inversion preventing mixing with air from the neighbourg city of Clermont-Ferrand (15 km away). In addition, the road access to the site is restricted to authorized personnel at that period, preventing local contamination by cars and other sources of pollution.

Clouds are frequently forming at the top of the site either during advection of frontal systems or by orographic uplift of moist air. The station is equipped for cloud microphysic measurements. During the sampling of eight clouds the cloud liquid water content (LWC), measured with a Gerber PVM-100 probe, ranged from 0.15 ± 0.06 to 0.44 ± 0.09 g m^{-3} (averaged over ~20 h sampling) while effective radius of droplets, measured by fast forward scattering spectrometer probe (FSSP) ranged from 2.0 ± 1.5 to 5.1 ± 0.4 µm (*Table A2.1*). As seen in *Table A2.1*, the standard deviation of microphysical remained low during a single cloud event. For each event, air mass origin has been investigated using 3-day back trajectories calculated from READING meteorological data (*Table A2.1*).

2.2 Inlets

The aerosol partitioning within clouds required a careful sampling of interstitial and condensed phases. Such an experiment approach was successfully achieved at this site during the CIME (97) experiment [*Wobrock et al.*, 2001]. During this campaign, in addition to sampling of interstitial and condensed phases of clouds, a third inlet was deployed to sample the two phases together. The employed Whole Air Inlet (WAI) is based on design available from NOAA Climate Diagnostic Laboratory and was modified for conditions encountered at Puy de Dôme as detailed in *Sellegri et al.* [this volume]. In brief, air is sucked into a tube at a flow rate 30 m^3 h^{-1} and subsequently sub-sampled inside the tube using stainless steel tubes where a flow rate of 3 m^3 h^{-1} ensures iso-kinetic sub-sampling. A wind-shield is set up near the inlet head to decrease air velocity. The inlet head is heated to prevent formation of ice. The stainless-steel sections are heated to maintain relative humidity of air at ~50%, limiting bouncing of particles from impactor substrates and growth of aerosol depending on meteorological conditions. Temperature in the inlet is never higher than 25 °C to prevent volatilization of chemical species.

The other probes are installed inside a wind tunnel accelerating outside air (interstitial air and cloud droplets) up to 40 m s^{-1}. The tunnel is equipped with air temperature, dew-point temperature and air-speed probes. Cloud droplets and interstitial air are then separated by a set of instruments inside the wind tunnel. Droplets are separated from interstitial air using a counterflow virtual impactor (CVI) [*Ogren et al.*, 1985] described in *[Vocourt,* 2002*]*. For this experiment, the applied sampling and counter flow rates were of 10 and 2 L min^{-1}, respectively, in order to work with a cut off diameter of 4-5 µm. Droplets from 2 to 5 µm diameter account for 10-20% of total number of droplets, thus to less than 5% of the droplet mass; thus we can assume that most of the droplet spectrum is sampled, except for the very small droplets. Sampling efficiency of the CVI is discussed in section 3.3. Once sampled, droplets are evaporated to cloud residues at temperatures lower than 15 °C to avoid volatilization of aerosol components.

Interstitial particles are sampled with a 5 µm size cut diameter (round jet impactor, RJI, constructed by Enviscope Inc.). Cloud droplets are impacted onto a porous glass disk and the water continuously sucked out from the probe. Interstitial aerosols are collected behind the impaction plate. The efficiency of the RJI does not prevent small droplets and large aerosol particles to enter the inlet thus resulting in a potential artifact. However, this artifact appears to be limited as demonstrated during the CIME campaign [*Mertes et al.*, 2001]. Cross-calibration of the 3 inlets will be presented in section 3.

2.3 Aerosol sampling and analysis

Aerosol particles are sampled behind the different inlets using cascade (13 stages ELPI and 12 stages SDI) impactors. As discussed in *Sellegri et al.* [this volume] data gained with the two impactors were

found very consistent. Handling, cleaning and extraction of substrates, and precision of data are detailed in *Sellegri et al.* [this volume]. Use of grease to prevent from particle bouncing was here avoided since grease contain carbon [*Turpin et al.*, 2000]. Under typical conditions at the site, enough material for ion measurements is collected on all stages when impactors were run during a minimum of 9 h. The time resolution required for EC/OC measurements is much longer (> 20 h). Although impactors is less prone to volatilization of semi volatile species than bulk filter, caution must be taken when discussing the absolute concentration of OC, in particular in its most volatile fraction (OC1). Volatilization of inorganic species is likely limited, as proposed by Chang et al., 2000, as for the volatilisation of OC2 species (for which volatilization temperatures are higher than those of most inorganic species) or oxalate.

The reduced flow behind the CVI as well as the availability of impactors which are using different substrates for organic and IC measurements (aluminium and teflon or polycarbonate, respectively) do not permit to achieve simultaneous sampling for both EC/OC and IC analyses. Five cloud events have been sampled in interstitial and residual phases simultaneously for IC and two other for total mass and carbon analysis (*Table A2.2*). Measurements done on total, residual and interstitial, which include IC, OC/BC gravimetry are reported in *Table A2.2*.

Sample number	Date	Duration	WAI	RJI	CVI
1	12-14/02	29h15	Mass/OCEC/ IC	IC	IC
2	17-18/02	21h20	Mass/IC	IC	IC
3	22-23/02	21h10	Mass/IC	IC	IC
4	23-24/02	9h05	Mass/OCEC /IC	IC	IC
5	28/02-01/03	25h50	Mass/OCEC /IC	IC	IC
6	21-22/03	13h25		OCEC	Mass/OCEC
7	04-06/04	23h00		Mass/OCEC	Mass/OCEC

Table A2.2: Chemical analyses performed on the different inlets during each one of the cloud events

The aerosol mass balance and air mass characteristic of events 1 to 5 (samples denoted 13, 16, 18, 19 and 20 in the companion paper) has been discussed by *Sellegri et al.* [this volume]. Based on their aerosol load and composition events 1, 3 and 5 were classified as background continental air mass (denoted BGC in *Table A2.1*), characterized by a total aerosol of less than 3 µg m^{-3}. With higher total aerosol mass (between 4 and 6 µg m^{-3}) events 2, 4, 6 and 7 were classified as anthropogenic air masses

(denoted ANT in *Table A2.1*). Size distribution of samples 6 and 7 have a bimodal comportment indicating that they can further be classified in the ANT-M class.

Ion concentrations have been measured by ion chromatography (IC) using working conditions summarized in *Sellegri et al.* [this volume]. Filter extraction and IC analyses are performed in a clean room. After extraction, substrates are analyzed with a DIONEX 100 chromatograph equipped with a CS12 column for cations, and with a DIONEX 500 chromatograph equipped with an AS11 column for anions. Analyzed species are CH_3COO^-, $HCOO^-$, $CH_3SO_3^-$ (MSA), Cl^-, NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}. The accuracy of the analytical method precision is evaluated to 10% for samples above detection limit and around 50% for samples close to detection limit.

Using the protocole described by *[Putaud,* 2000*]*, EC and OC were determined on 2001 samples by using a thermal method where samples are exposed to increasing temperature in an controlled carrier gas. Carbon mater is volatilized and decomposed into a carbon-containing gas, further converted into CO_2 over a CeO_2/CuO catalyst maintained at 900°C. CO_2 is detected by a non-dispersive infrared analyzer. Volatilization of carbon is performed by EGA with the following steps: samples are heated at a rate of 600°C per minute from 80 to 100, 110 to 220, 220 to 330°C in a He-O_2 80:20 mixture leading to 3 separate peaks labeled OC1.1, OC1.2 and OC1.3 (Organic Carbon). Then it is heated with the same gradient from 330 to 440, and from 440 to 650°C in pure He (to limit charring) leading to 2 separate peaks labeled OC2.1 and OC2.2. Finally, oxygen is mixed to helium again with a mixing ratio of 10% at 650°C then the temperature is raised to 750°C. The two peaks observed during this step are defined as EC1 and EC2 (Black Carbon). One source of error in carbon analysis is charring of OC into EC as reported by *Watson et al.* [1993]. Organic carbon charring has been evaluated on 2 PDD samples by analyzing one half of each impactor stage after exposure to an oxidized atmosphere at 340°C. The difference between the routine analysis and the 340°C analysis represents the amount of charred OC and is dependent on particle size. We found that charred OC is well correlated to EC level (R^2 is 0.94 for 26 points) On this basis a correction was applied to all samples for which charring has not been investigated. Blank levels per impaction substrate are 1.57 ± 0.17 and 1.62 ± 0.36 µgC in 2000 and 2001 samples, respectively. The precision given by *[Putaud,* 2000*]* is better than ± 8% for TC and the accuracy derived from intercalibration is ~20% for TC and 60% for BC.

Gravimetric analysis were performed prior to carbon analysis using a MSO1 Mettler microbalance installed in a class 10 000 clean room where constant RH (50±5%) and temperature (20°C) are maintained.

3. Calibrations of inlets

Accurate evaluation of aerosol scavenging efficiencies in cloud required careful examination of biases induced by sampling procedures deployed at each inlet. Under clear sky conditions, the efficiency of

the WAI inlet to sample aerosol was evaluated by using two particle counters running inside and outside the inlet, showing negligible losses even for strong winds (a few percents for wind speed higher than 15 m s^{-1}). The efficiency of the WAI to sample cloud droplets is discussed in Sellegri et al. [this volume] who concluded that the efficiency is good except under wind speed higher than 15 m s^{-1} and severe freezing conditions (temperature lower than -6°C) due to a poor sampling efficiency of large hydrometeors (diameter larger than 20 µm).

For clear sky conditions, aerosol sampled by RJI and WAI inlets are expected to provide similar results. IC data obtained on impactors run under clear sky conditions behind WAI, RJI and CVI are reported in *Figure A2.1*.

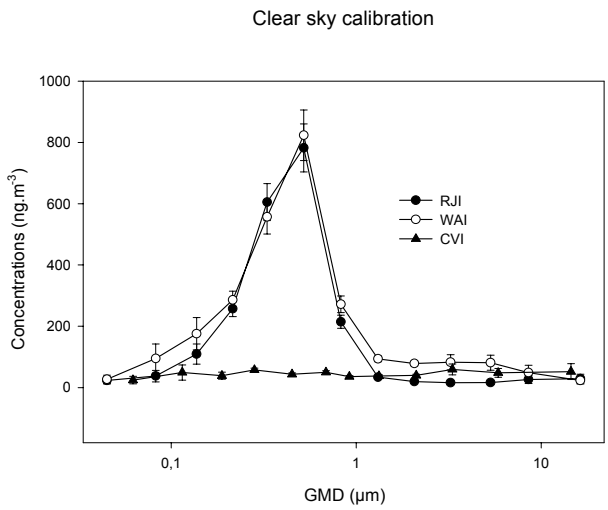


Figure A2.1. Comparison of concentrations obtained from the different inlets WAI (total), RJI (interstitial) and CVI (residual) during clear sky conditions.

With respect to IC uncertainties, no significant difference is detected except for particles higher than 2 µm which are not efficiently sampled on the RJI inlet due to the 5µm 50% cut off of this inlet. Note also that the cut off of the CVI is large enough to prevent aerosol sampling.

The CVI was calibrated in the laboratory with glass beads following procedures similar to [*Noone*, 1988]; [*Anderson et al.*, 1993] and [Schwarzenböck, 2000]. These laboratory experiments indicate a 50% cut off diameter at 4-5 µm under sampling conditions (counter-flow rate of 2 L min^{-1}) [Vocourt, 2002]. This result is confirmed by a 2-D modeling of the CVI flow which also pint to losses in the CVI wind tunnel [Vocourt, 2002]. Sampling efficiency varies from 5% for droplets smaller than 6µm to 25% for droplets of 25µm. In addition, a concentration enrichment factor needs to be applied to measurements for accounting to the speed difference between the CVI wind tunnel (150 m s^{-1}) and the CVI chamber (21 m s^{-1}). However, since it is extremely difficult to perform a wet calibration with the

CVI ([Schwarzenboeck, 1998]) and CVI calibrations are based on particle number and not particle mass, we have considered laboratory data for knowledge of cut off diameter but achieved a field calibration to evaluate the efficiency of the CVI.

The CVI field calibration was achieved by comparing impactor data of the WAI, CVI, RJI lines. The difference of concentrations between WAI and RJI is compared to the one of CVI to derive a correction factor. The test was performed under low wind speed conditions (< 4 m s^{-1}) to ensure loss of large droplets in the WAI. That was confirmed by the good agreement observed between measured and calculated LWC for these events.

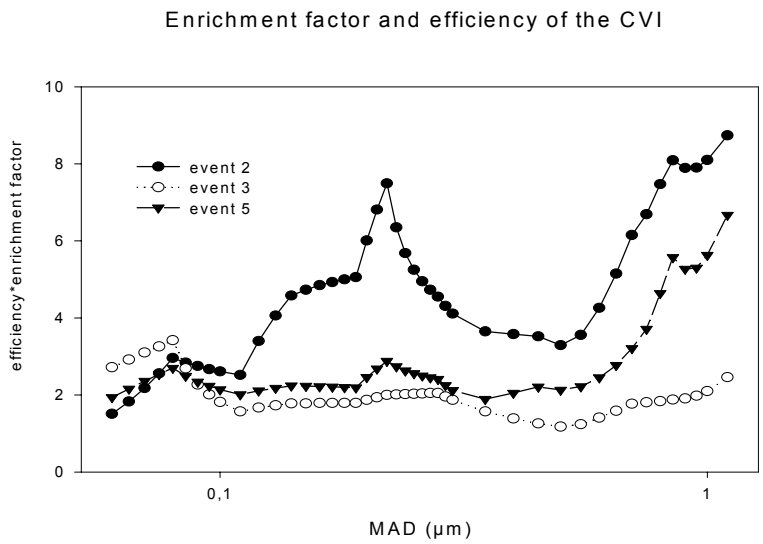


Figure A2.2: Correction factor x applied to the CVI concentrations as xCVI+RJI=WAI. 1/x illustrates the collection efficiency enrichment factor, calculated for cloud events with low wind speed (events 2, 3 and 5)*

The correction factor is calculated as CVI/(WAI-RJI) (i.e residual/(total-interstitial)) for each size range using inverted impactor IC data. We choose to perform calculation using the sum of NH_4^+ and SO_4^{2-} which are both mostly present in the 0.1-1 µm size range [*Sellegri et al.*, this volume] where they represent more than 50 % of the total ion mass. In this way, *Figure A2.2* indicate a correction factor ranging between 1.8 and 2.8 depending on particles smaller than 1 µm. We therefore apply a constant conversion factor of 2.5 on the whole particle spectrum measured by the CVI that accounts for our instrument configuration in the operating conditions of Puy de Dôme. This correction factor relates to enrichment in the CVI head as well as loss in the wind tunnel and inside the CVI that cannot be evaluated separately. Theoretical considerations in fluid dynamics (the Belayaev and Levin equation, [*Hinds*, 1998]) predict a similar enrichment factor for droplet sizes between 2 to 20 µm (6.5 at 3µm, 6.9 at 5µm, and 7.1 between 10 and 20µm). The CVI collection efficiency derived from the measured transfer factor and the theoretical enrichment factor is close to 0.35 for sub-micron particles.

This is confirmed by comparison between number concentration of residual particles (measured by particle counter) and FSSP droplet concentration. Concerning small droplets of sizes beyond the CVI size cut, we do not know which one of the WAI or the CVI has the best efficiency for sampling these particles sizes. The CVI is a more "elaborated" and controlled sampling instrument, but has a 5-6 µm size cut while which implies less efficiency for small droplets. Nevertheless, we did not see any correlation between the CVI sampling efficiency of small particles (compared to the WAI) and the occurrence of small droplet events. Consequently, in the following scavenging efficiencies calculated from the residual CVI concentrations will be compared to the ones calculated from the WAI concentrations.

Field calibration of the CVI, clear sky comparison of RJI, CVI and WAI as well as theoretical consideration and laboratory calibration confirm that we are able to characterize mass concentration of particles of the 2 phases of clouds with an overall uncertainty close to 15% between 0.1 and 1 µm. Great care must be taken interpreting results for super micron particles. In addition, comparison of Aitken particle mass concentrations in the 0.03-0.1 µm size range between CVI, RJI and WAI can only be made with 50% uncertainty due to the limited mass available.

4. Results

Typical aerosol composition observed at the Puy de Dôme has been exhaustively described in *Sellegri et al.* [this volume]. In summary, the aerosol mass size distributions is usually tri-modal with two submicron modes (Acc1 at ~0.2 µm and Acc2 at ~0.5 µm) and a supermicron mode at 2µm. The Acc1 mode is dominated by carbonaceous material while Acc2 is mainly made of inorganic ions mostly ammonium, sulfate and nitrate. The supermicron mode is only present associated with marine air masses). The mass closure between gravimetric measurements and the mass calculated from the sum of analyzed species shows that, on average, inorganic species and carbonaceous material account for 35% and 62 %, respectively of the total analyzed mass for the first accumulation mode, 57 % and 41 %, respectively of the total analyzed mass for the second accumulation.

The mass scavenging efficiency of a species X is calculated as follow:

$$\varepsilon_X = C_{X,CVI}/(C_{X,CVI}+C_{X,RJI})$$

This was done for inorganic, organic and elemental carbonaceous species, and for the total mass of material deposited onto impaction.

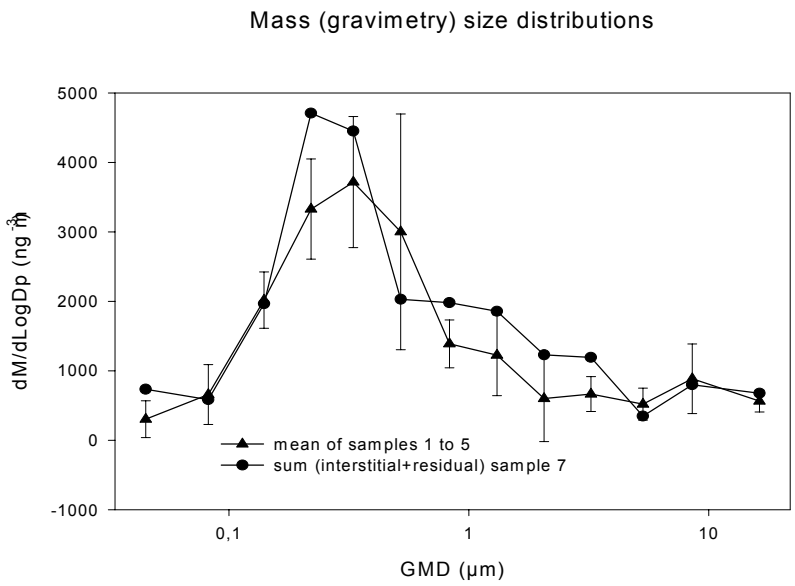


Figure A2.3 : Comparison of mean total mass size distribution of samples 1 to 5 with total mass size distribution of sample 7. Error bars are standard deviations.

Although organic and inorganic species have been sampled in different cloud events, the sum of masses in interstitial and residual phases obtained in sample 7 (in which organic and elemental carbon analyses have been achieved) is very similar to the mass measured for samples 2 to 5 (in which IC analysis have been achieved) (*Figure A2.3*). Therefore, in cloud behavior of ion and carbonaceous species can be compared.

4.1. Scavenging of particulate Inorganic species

4.1.1. Composition of interstitial and residual phases and bulk scavenging efficiencies

The mass distributions of inorganic material (averaged over the 5 cloud events) in both residual and interstitial phases are shown in *Figures A2.4*. Note that the behavior of chemical species shows low variability amongst events. Mass concentrations are larger in residual than interstitial phase, suggesting a high efficiency of scavenging for most of inorganic species. We note that the relative contributions of SO_4^{2-}, NH_4^+ and NO_3^- differs in interstitial and residual phases. In the sub-micron range, while sulfate is most of time the major inorganic ion present in the interstitial phase (mass fraction of ~48% for sulfate and 26% for nitrate), nitrate is the major inorganic ion in the residual phase (mass fraction of ~49% for nitrate and 30% for sulfate).

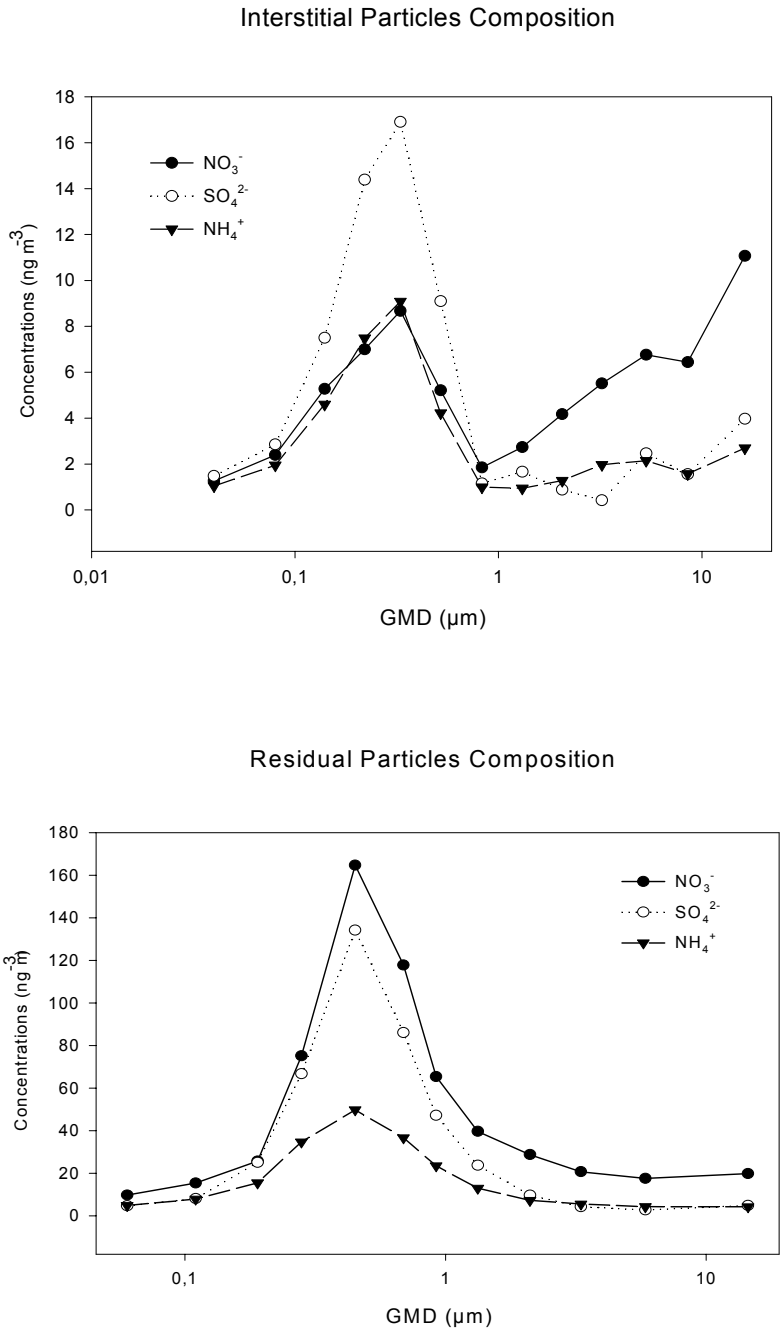


Figure A2.4: Interstitial and residual inorganic composition according to particle size and calculated from samples 2 to 5.

SO_4^{2-} and NH_4^+ are always found impacted on the same impactor stages in the residual phase, indicating a high degree of internal mixing between the two species. The association is less obvious in the interstitial phase as suggested by the correlation between both species sometimes lower than 0.7 (samples 1 and 3, see *Table A2.3*).

	Interstitial	Residual	$(NO_3/SO_4)_{Sub}$

Sample	$(SO_4^{2+}+NO_3^-)/NH_4^+$	R^2 SO_4 vs NH_4	α SO_4 vs NH_4	$(NO_3/SO_4)_{Sub}$	$(SO_4^{2+}+NO_3^-)/NH_4^+$	R^2 SO_4 vs NH_4	α SO_4 vs NH_4	$(NO_3/SO_4)_{Sub}$	Residual/ Interstitial
1	1.3	0.7		1.6	1.6	0.97	0.75	6.25	3.9
2	0.9	0.97	0.7	1.8	2	0.96	1.25	4	2.2
3	0.6	0.64			0.9	0.96	0.45	6.25	
4	1	0.98	0.8	2	1.2	0.98	0.8	4	2
5	1.3	0.99	1	2	1.4	0.97	1.25	2	1

Table A2.3: acidity of residual and interstitial particles. $(SO_4+NO_3)/NH_4$ and α (SO_4 vs NH_4) are given in eq/m^3 *Note: Interstitial concentrations found in sample 4 do not permit to calculate any ratio.*

Comparing the relative contribution to the total ionic mass in each size range in the CVI and the RJI, it is clear that NO_3^- is enriched in the accumulation mode of the residual particles (and particularly in the Acc1 mode, i.e. "carbon-like" mode). That may be due to HNO_3 condensation onto accumulation mode particles, HNO_3 dissolution into cloud droplets, or HNO_3 production in the liquid phase. Nitrate is found to be enriched in the coarse mode of interstitial particles, possibly due to condensation of HNO_3 onto large particles that are not soluble enough to be efficiently scavenged.

As sulfate, nitrate and ammonium account for 80% of total ionic inorganic mass, the acidity of particles can be estimated by examining the ratio $(SO_4^{2-}+NO_3^-)/(NH_4^+)$. Averaged ratios calculated for each cloud (*Table A2.3*) indicate value close to unit for interstitial particles and signifcantly higher than 1 for residual particles (except for event 4). These values suggest that interstitial particles are quasi-neutral while residual particles are acidic. The acidity of residual particles is likely due to additional nitrate as depicted by the increase (a factor of 2 to 4 for submicron sizes) of the NO_3^-/SO_4^{2-} ratios in the residual phase (*Table A2.3*). These observations suggest a change of composition (hence their hygroscopic properties) of particles through cloud processing that is more important for NO_3^- than to SO_4^{2-} during winter time at Puy de Dôme.

The bulk scavenging efficiencies for major inorganic species measured by IC are summarized in *Table A2.4.* These values are calculated comparing the total submicronic mass of a given species in the CVI (sum of all 8 first stages) to its corresponding mass in the RJI.

	Run 1	**Run 2**	**Run 3**	**Run 4**	**Run 5**	**Mean**	**Std dev**
SO_4^{2-}	0.76±0.11	0.91±0.14	0.95±0.14	0.76±0.11	0.89±0.13	0.86	0.08
NO_3^-	0.92±0.14	0.96±0.14	0.94±0.14	0.87±0.13	0.91±0.14	0.92	0.03
NH_4^+	0.82±0.12	0.88±0.13	0.92±0.14	0.78±0.11	0.89±0.13	0.86	0.05
NO_2^-	0.56±0.08	0.80±0.12	0.97 ±0.14	0.50±0.08	0.73±0.11	0.71	0.15
K^+	0.70±0.11	0.81±0.12	0.84±0.12	0.71±0.11	0.95±0.14	0.81	0.09

Table A2.4: bulk mass scavenging efficiencies of SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+ during the five cloud events sampled for IC determination. Bulk concentrations are calculated by adding concentrations of all sub-micron stages. Uncertainties on each value for a run are calculated on a 15% basis. Not that the standard deviation on the mean from the five runs is lower than 15%.

Bulk scavenging efficiencies for SO_4^{2-} range from 0.76 to 0.95 for LWC ranging from 0.15 to 0.44 g m^{-3} and sulfate concentrations ranging from 156 to 722 ng m^{-3}. These values are similar to those derived for the scavenged efficiency of NH_4^+ and NO_3^-, respectively ranging from 0.78 to 0.92 and from 0.87 to 0.96. Note that ε_{NO3} is always equal or higher that ε_{NH4} or ε_{SO4}, although we cannot tell from bulk concentrations if nitrate is better scavenged that sulfate and ammonium by cloud droplets.

Sulfate scavenging ratios are consistent with a scavenging ratio of 0.9 simulated by modelling typical cloud environment [*Flossmann et al.*, 1985 and 1987]. Among inorganic ions, sulfate is in previous studies achieved in cloud the best documented specie regarding scavenging properties, showing variable bulk scavenging ratios. Sulfate scavenging efficiencies ranging from 0.17 to 0.96 (average 0.53±0.24) have been measured using fog impactor and interstitial aerosol by *Kasper-Giebl* [1998] at Mt Sonnblick in orographic and frontal clouds. More recently *Kasper-Giehl et al.* [2000], derived at this site sulfate scavenging efficiencies ranging from 0.52 to 0.99, neglecting the SO_2 contribution to the droplet liquid SO_4^{2-} concentration. Note that a value close to 0.7 was observed at Sonnblick for LWC ranging from 0.15 to 0.45 g m^{-3}. *Hitzenberg et al.* [2000] calculated an ε_{SO4} of 0.91±0.08, also at Sonnblick using fog impactor. Scavenging efficiencies derived for inorganic ions in fog using impactor by Facchini et al. [1999] are lower (~0.43) presumably due to high aerosol loading and low supersaturation in the Po Valley. *Hallberg et al.* [1992] measured an even lower ε_{SO4} of 0.18 in the fog at the same polluted Valley using residual concentrations from a CVI. Sulfur scavenging efficiencies measured at Mt. Kleiner Fledberg (Germany) using a CVI/interstitial inlets show averaged values of 0.53±0.13 [*Hallberg et al.*, 1994].

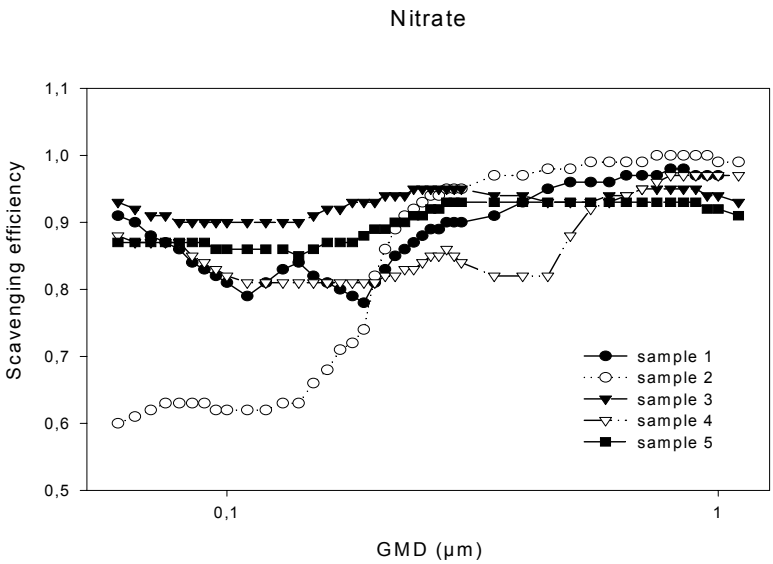
Overall, it appears that the scavenging efficiencies of sulfate and other inorganic ions vary from 20% to almost 100% according to cloud conditions and possibly methodologies used in the calculations. Basically, higher scavenging of sulfate are measured in remote sites and in orographic clouds compared to polluted fog conditions (as expected from the Köhler theory). In addition, it is also likely that higher efficiencies are derived when comparing liquid phase to cloud residues due to the contribution of dissolved gas phase species.

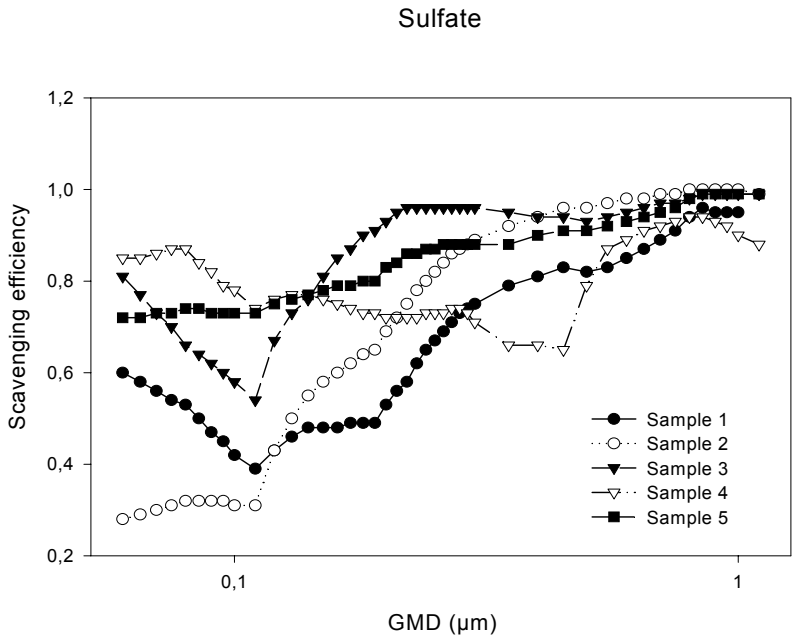
The scavenging efficiencies of SO_4^{2-} and NH_4^+ are higher when the mass of ion are lower. That reflects an enhanced activation diameter with particle number. The behavior of nitrate appears to be different and will be discussed later.

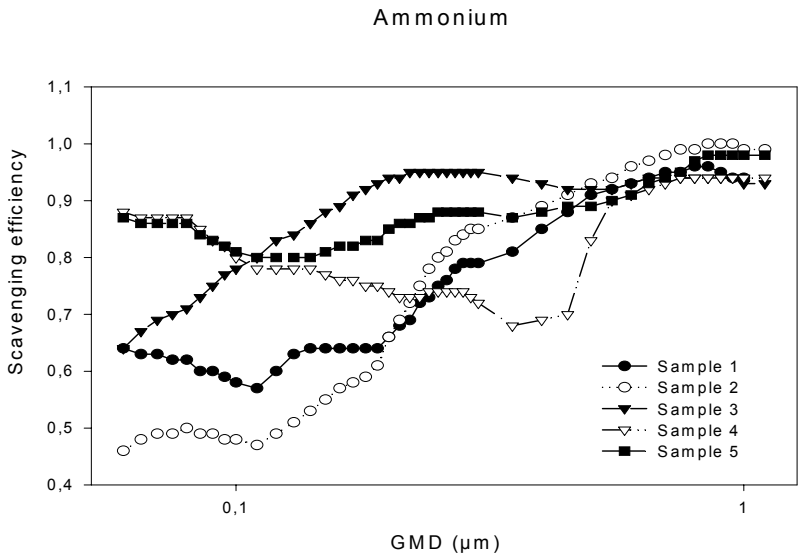
4.1.2. Size-dependent scavenging efficiencies

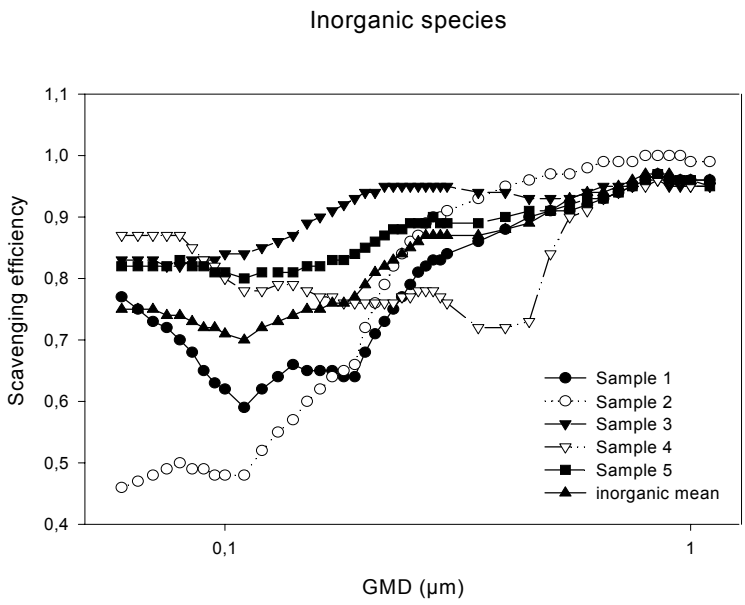
The size segregated scavenging efficiencies for NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, and the sum of ionic species are presented in *Figures A2.5*. In most of cases and whatever the size, the scavenging efficiencies of the three ions and of the ionic sum is higher than 0.7. Particles remaining in the interstitial phase represent from 3 to 30% of the total ionic mass depending on particle size The highest concentrations of interstitial particles are found between 0.14 and 0.3 µm, but the minimum values of ε correspond to interstitial particles between 0.08 and 0.14 µm. The presence of ionic particles in the interstitial phase has already been reported by Svenningsson et al. [1994] for 0.15-0.3 µm particles. Concentrations of residual particles are maximum between 0.3 and 0.9 µm with a main mode at 0.45 µm and at 0.3 and 0.9 µm for samples 3 and 4.

Ionic species are very efficiently scavenged on the second accumulation mode (Acc 2 at 0.5 µm) while ε is lower in the first accumulation mode (Acc1 at 0.2 µm). On average for inorganic species, the measured ε_{inorg} of 0.76 ± 0.07 in Acc 1 and 0.93 ± 0.03 in Acc2. The respective contribution of sulfate, nitrate, and ammonium to these averaged scavenging efficiencies are different. While high and rather similar scavenging efficiencies are observed for the main ions in Acc 2, in Acc1 they are lower and differ with species: ε_{NO3}= 0.81±0.08, ε_{NH4}= 0.72±0.12, and ε_{SO4}= 0.67±0.13. Given the uncertainty of our measurements, the difference is significant at the 73% confidence level between NO_3^- and SO_4^{2-}, 66% between NO_3^- and NH_4^+ and only at 58% for the difference between NH_4^+ and SO_4^{2-}.




Sulfate
Scavenging efficiency
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,1
1
GMD (µm)
Sample 1
Sample 2
Sample 3
Sample 4
Sample 5


Ammonium
Scavenging efficiency
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,1
1
GMD (µm)
Sample 1
Sample 2
Sample 3
Sample 4
Sample 5



Figures A2.5a to A2.5d: Scavenging efficiency calculated as [Residual]/([Residual]+[Interstitial]) for (a) Nitrate (b) Sulfate (c) ammonium (d) Total Inorganic species for samples 2 to 5.

Concerning NO_3^-, it is not clear at this point whether the very high ε_{NO3} is resulting from preferential scavenging of NO_3-containing particles, condensation of HNO_3 onto wet aerosols, dissolution of HNO_3 into cloud droplets without efficient volatilisation during the evaporation process, or by direct oxidation of NO_2 in the liquid phase. Observations of nitric acid absorption by humid aerosols increasing with relative humidity have been made by [*Fuzzi et al.*, 1994; *Mehlmann and Warneck*, 1995]. Also, evidence of particulate nitrate production in cloud through consumption of gaseous NO_x followed by partial release of HNO_3 during cloud evaporation has been reported by *Cape et al.* [1997]. In the case of a gaseous origin of NO_3 in the residual particles, contrary to previous studies have shown evidences for sulfate production in cloud [*Laj et al.*, 1997] modification of aerosol composition during cloud processing would here found to be more important for nitrate than sulfate.

Finally note for ε_{SO4}, the minimum at around 0.1 µm. The presence of such a minimum at this size is also revealed when calculating ε with the WAI/RJI ratio (instead of RJI + Corrected CVI) / RJI). It is therefore not due to an artefact related to the CVI sampling efficiency. This intriguing observation will be discussed in section 4.2.

4.2. Scavenging of Carbonaceous Species

The scavenging ratios have been calculated for particle diameters ranging between 0.08 and 0.8 µm where carbon concentrations are found above detection limits. As for inorganic species, bulk scavenging efficencies of carbonaceous compounds are calculated comparing the total submicron mass in the CVI to the corresponding mass in the RJI. Results for BC and OC are presented in *Table A2.5*. In this Table, ε_{OC} represents the weighted mean of all OC fractions and TC corresponds to OC + BC. We can see that the ε_{carbon} are considerably lower than those of inorganic species. Black carbon and total carbon scavenging ratios are 0.43 and 0.14, respectively, while the ε for the different OC fraction fluctuates between 0.07 to 0.26. Since TC is made of 95±.2% of OC in PDD samples, ε_{TC} is low and very close to the ε_{OC} value.

	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	inor
Total	0.92±0.03	0.86±0.08	0.86±0.05	0.89±0.05
Mode 1	0.88±0.03	0.77±0.10	0.79±0.08	0.82±0.06
Mode 2	0.94±0.03	0.89±0.07	0.90±0.05	0.91±0.05

Table A2.5: Scavenging ratios for the different analyzed inorganic species, per mode.

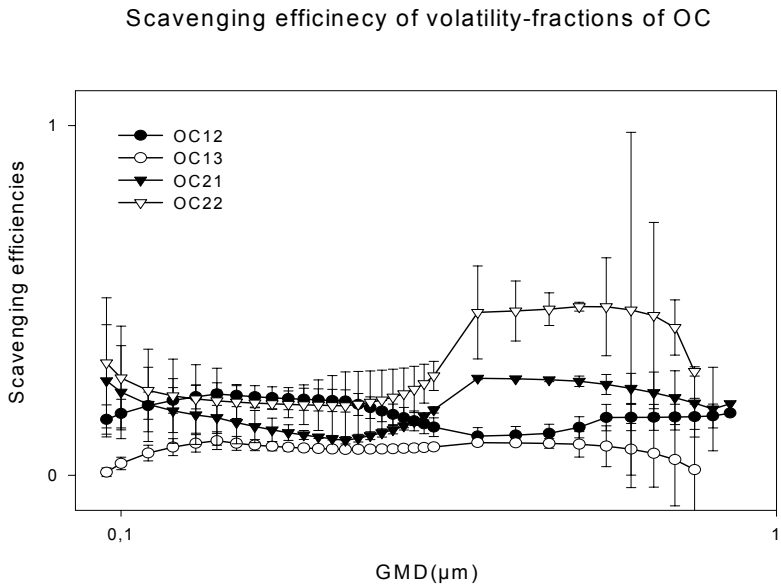
OC and BC scavenging efficiencies found at PDD are lower than the ones derived for Sonnblick by *Hiztenberger et al.* [2001] (ε_{BC}=0.74 ±0.79 for BC and ε_{TC}=0.57 ±0.21 for total carbon). For TC, PDD values are also considerably lower than the mean one (0.45) derived by *Kasper-Giebl et al.* [2000] at Sonnblick, although ε_{TC} values as low as 0.14 were observed there at low LWC (0.15 g m^{-3}). In a more polluted environment, *Facchini et al.* [1999] measured ε_{OC} close to 0.4 and made a distinction between water soluble and insoluble organic carbon with respective scavenging efficiencies of 0.55 and 0.1. That would suggest that organic carbon at PDD is mostly insoluble. This conclusion is supported by preliminary measurements of dissolved organic compounds made on a few Puy de Dôme substrates which indicate that only 10 to 20% of total organic matter is composed of water soluble species (M. Schock, personal communication). It has to be emphasized that in previous studies calculation are based on comparison between cloud impactors and interstitial aerosols and have assumed a negligible contribution of gas phase for organic material.

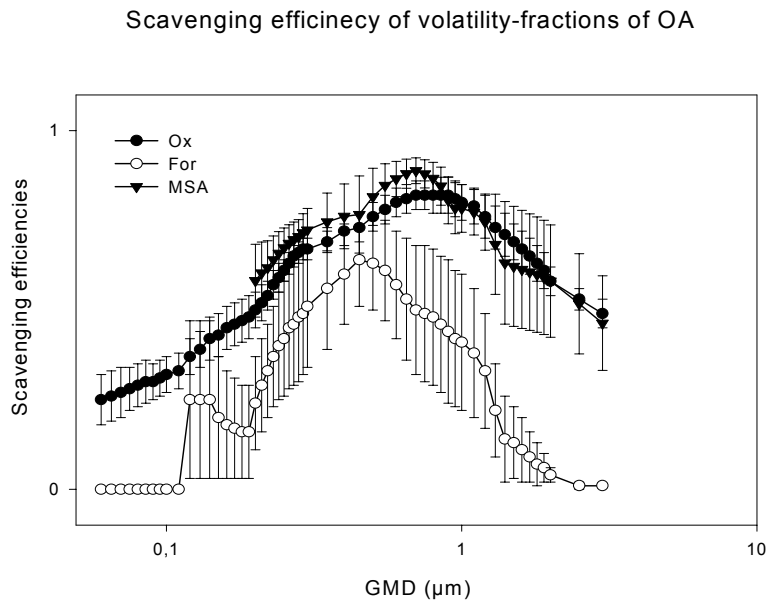
Bulk scavenging efficiencies of black carbon have been calculated from different locations : 0.06 in the heavily polluted Po Valley fog, 0.15 in frontal clouds of rural Germany [Hallberg et al., 1995], 0.57 for clouds of continental origin at Great Dun Fell |Gieray et al., 1997], 0.8 in Spitsbergen [Heintzenberg and Leck, 1994]. Our results for ε_{BC} are therefore close to those found at remote sites.

The scavenging efficiency of organic carbon species varies with their volatility: $\varepsilon_{OC1.3}$ = 0.07±0.01, $\varepsilon_{OC2.1}$ = 0.14±0.03 and $\varepsilon_{OC2.2}$= 0.26±0.07 with the exception of the first volatility fraction showing higher efficiency ($\varepsilon_{OC1.2}$ = 0.17±0.06). Scavenging efficiency (and hence hygroscopicity) and volatility

temperature of organic species seem to be anticorrelated. We found no previous studies on the scavenging efficiency of volatility fractions of the organic aerosols. However, *Limbeck and Puxbaum* [2000] found in-cloud scavenging efficiencies at Sonnblick ranging from 0.16 to 0.98 for different organic substances, with a dependence on the solubility of the examined compounds. Note at this point that the bulk scavenging efficiency of oxalate is 0.65±0.06 and is weaker than values reported *by Limbeck and Puxbaum* [2000] at Sonnblick (~0.9).

The size segregated scavenging efficiencies of the various OC fractions, total OC, BC, and OA are compared in *Figures A2.6.* Averaged scavenging efficiencies classified into the 2 size modes are shown in *Table A2.6*.





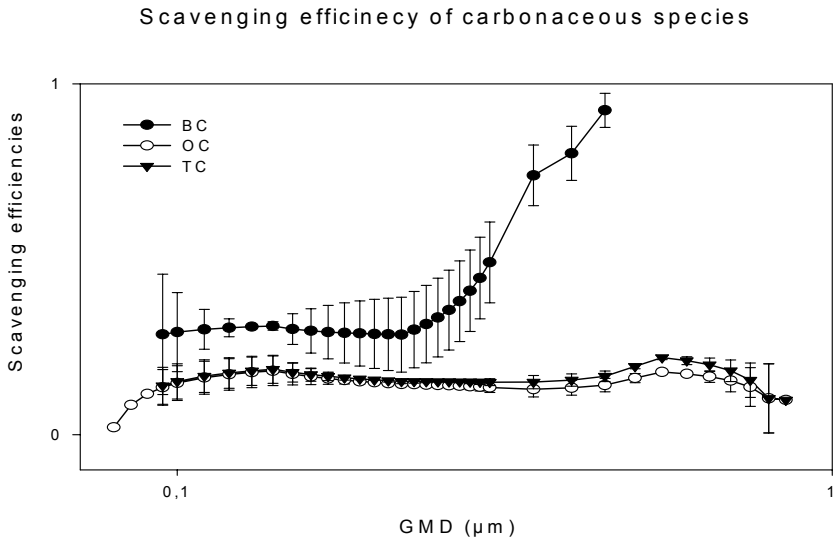


Figure A2.6a to A2.6c: scavenging efficiencies for (a) different fractions of OC determined by their volatility. OC1.2 is the highest volatile class. Error bars are standard deviation on the mean from samples 6 and 7. (b) Organic acids measured by ion chromatography on samples 1 to 5, (c) Elemental carbon, Organic and total carbon. Error bars are standard deviation on the mean from samples 6 and 7.

As for inorganic species, we can observe two different scavenging properties for particles in Acc1 and Acc2 modes. Organic carbon of the first volatility fraction (OC1.2 and OC1.3) shows very low scavenging efficiencies (between 0.1 and 0.2) in both Acc1 and Acc2. Surprisingly, the scavenging efficiency is lower in Acc1 than Acc2 (0.1 instead of 0.2). Organic carbon of the second volatility fraction (OC2.1 and OC2.2) has a similar behavior than black carbon, with an higher scavenging efficiency in Acc2 than Acc1. Since OC1 is the major contributor of the total organic mass, the overall organic carbon shows low scavenging efficiencies for both modes (mean 0.14±0.02).

Run	**OC1.2**	**OC1.3**	**OC2.1**	**OC2.2**	**EC**	**OC**	**TC**
6	0.24	0.08	0.17	0.19	0.45	0.17	0.17
7	0.11	0.06	0.11	0.34	0.78	0.11	0.12
mean	0.17±0.06	0.07±0.01	0.14±0.03	0.26±0.07	0.62±0.16	0.14±0.03	0.15±0.02

Table A2.6: Bulk scavenging ratios for different volatility-fractions of carbon.

The scavenging ratio of oxalate is 0.54±0.07 in Acc1 and 0.78±0.08 in Acc2. Oxalate is found at different diameter in the interstitial and in the residual phases. Interstitial oxalate belongs to the 0.1-0.25 µm size range, while the residual oxalate belongs to the 0.3-0.7 µm size range. It is interesting to

note that in Acc1 oxalate behaves similarly to other organic carbon compounds while in the second mode it rather behaves like sulfate and other ions.

	Total average	Mode 1 Dp>0.3	Mode 2 0.3<Dp>0.8
Sulfate	79±6	70±7	90±3
Oxalate	65±6	54±7	78±8
Formate	47±31	36±32	57±31
MSA	71±8	51±25	63±12
EC	43±17	39±16	97±2
OC1.2	17±6	18±6	13±5
OC1.3	7±1	6±2	9±8
OC2.1	14±3	12±4	28±6
OC2.2	26±7	25±8	45±3
OC	14±3	14±3	14±2
TC	15±2	15±2	17±1

Table A2.7: Scavenging ratio of sulfate, some organic acids, organic, black and total carbon for particle sizes belonging to mode Acc1 *and mode* Acc2.

The size segregated scavenging efficiency of BC is somewhat similar to that of oxalate but the difference between Acc1 and Acc2 is even higher (*Table A2.7*). BC present in Acc1 is clearly hydrophobic (ε_{BC}=0.39±0.16) while in Acc2 it hygroscopicity is similar to the most soluble ionic species (ε_{BC}=0.97±0.02). It should be kept in mind here that BC have a bimodal size distribution with a first mode associated with OC and a second mode associated to inorganic species.

These data clearly show that the particle size is not the only parameter driving ability of organic and black carbon aerosol to act as CCN. There is an anti-correlation between volatilisation temperature and scavenging efficiency of carbonaceous components. These observations strongly suggest that chemical composition and mixing states are key parameters.

4.3. Mass Scavenging efficiency

Figure A2.7 shows mass distributions in interstitial and residual phases for sample 7. Calculated ε_{mass} shows a mean bulk efficiency close to 0.46 (from 0.41 in Acc1 to 0.57 in Acc2).

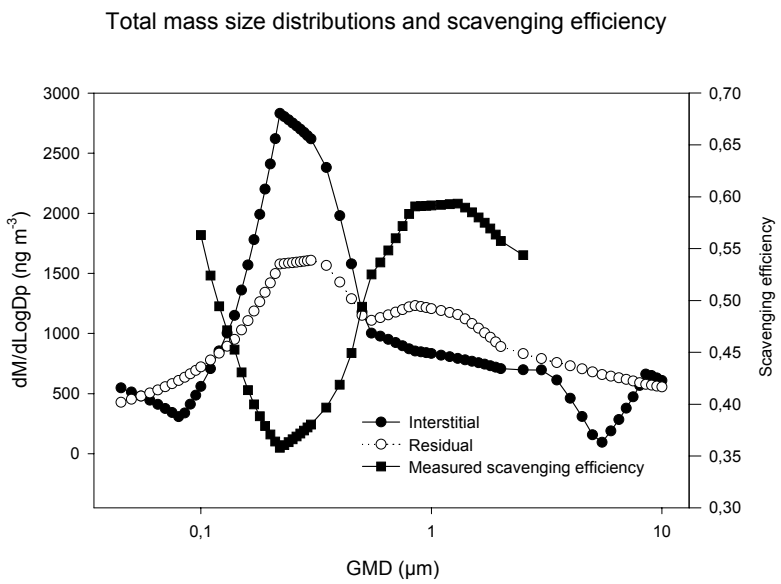


Figure A2.7: Total mass size distributions in the interstitial and in the residual phases and total mass scavenging efficiency calculated from sample 7.

In the following we have examined the consistency of ε_{mass} values with those of ε_{OC}, ε_{BC} and ε_{ion}. This was done on sample 7 by calculating the mass scavenging ratio based on the mean scavenging ratios of ionic species (derived for samples 2 to 5), mean scavenging ratios of carbon species (derived for samples 6 to 7), and the mean fraction of ionic and carbonaceous species to the total aerosol mass (calculated for samples 2 to 5).

The comparison between calculated and measured mass scavenging ratio, as well as averaged contribution of BC, OC and ions separated according to the two size classes are given in *Table A2.8*. Calculations have be performed with the fraction of organic carbon (without any conversion factor from OC to OM), and also with organic matter. We can see that calculated ε_{mass} agree within analytical uncertainty with measured ε_{mass} for both particle size modes. The mass scavenging efficiency are appropriately described by the single scavenging properties of ionic and carbon compounds measured separately.

ε (%)	Mode 1 Dp< 0.3µm	Mode 2 0.3< Dp < 1.2 µm
Inorganic	82±6	91±3
Organic Carbon	14±2	14±3
Black Carbon	39±16	97±9
Total measured	41	57

Mass composition	Mode 1 Dp< 0.3µm	Mode 2 0.3< Dp < 1.2 µm
%inorganic	33±5	58±12
% organic carbon	54±12	35±13
%black carbon	13±10	7±2
Calculated total ε	39±10	64±10
Calculated total ε (if OM instead of OC)	37±9	61±10

Table A2.8: Mass balance for Modes Acc1 *and* Acc2*. Contributions of different compounds to the total mass are calculated from samples 1 to 5 to the sum of the analyzed species. Inorganic partitioning is calculated as a mean from samples 1 to 5, while OC and EC partitioning are calculated as a mean from samples 6 to 7.*

5. Discussion

Analyses of the scavenging efficiencies of ion and carbonaceous material in-cloud suggest that the chemical composition is a key factor driving the activation into cloud drops but the influence of other factors has to be examined.

5.1. Influence of cloud dynamics and microphysics

Kasper-Giebl et al. [2000] found that ε_{SO4} values are higher with higher LWC values. This observation was confirmed by *Hitzenberg et al.* [2000] for sulfate but also for black carbon and total carbon. As seen in *Table A2.4* the highest ε_{SO4} values are found for low (0.15 g m^{-3}, sample 5) as well as high (0.44 g m^{-3} , sample 3) water liquid content, indicating no such anticorrelation. Our measurements are however integrated over long time scales with relative variations of LWC around a mean value that does not significantly change from one event to another. Second, previous studies showing a LWC dependence have used cloud water concentration instead of residual aerosol concentration. This method requires both solute concentration (µg compound per ml of water) and LWC (g of water per cubic meter of air) to derive an atmospheric concentration (µg compound per cubic meter of air). That leads to a greater sensitivity to variation of LWC than for our data. However, the lack of LWC dependency is expected from the sensitivity of our measurements. The activation diameter at the Puy de Dôme is usually low, typically varying from 0.02 to 0.1 µm [*Gérémy et al.*, 2000] as a result of low CN concentration (500-3000 cm^{-3}, Dupuy et al., in preparation, donne le titre) and high, orography driven, updraft velocity (1 m s^{-1}). This results on a limited variability of the total mass of interstitial particles and therefore on the dependency on the cloud microphysics .

Hallberg et al. [1998] observed many hygroscopic particles in interstitial air larger than the smallest cloud droplet nuclei at Mt Kleiner Feldberg (825m a.s.l.). They proposed several explanations to account for the fact that only a small fraction of hygroscopic particles formed cloud droplets, while many others in the same or larger sizes did not. The first hypothesis is linked to local variations in updraft velocity leading to changes in the maximum supersaturation achieved when clouds form and subsequent variation of the size of the smallest particle forming cloud droplets. The second hypothesis is that entrainment of non-cloudy air followed by subsequent mixing can result in increasing the number of hygroscopic particles in the interstitial air where large particles can then be found. Since these dynamic processes would act at time scales much shorter than our impactor measurements, we cannot rule out that these processes are efficiently acting on aerosol partitioning at Puy de Dôme. Local changes in the critical supersaturation or entrainement would significantly increase the interstial reservoir for limited periods but this effect could be detected on the long-time average due to the low concentration of the interstitial phase. This hypothesis however is not fully supported in our experiment. First, for a given particle size, chemical composition is different in the different reservoirs, contrary to expected by a dynamic effect. Second, interstitial and residual number concentrations are correlated for all samples but for sample 4 for which we observe an input of additional interstitial particles.

5.2. Influence of particle size

There is a significant change in scavenging properties between particles smaller and larger than 0.3 µm. Diameter is, in fact, the primary factor acting on ability of a particle to act as a CCN. The effect of size on scavenging efficiency can be estimated using a simple microphysical model to simulate particle growth above saturation. This is not to simulate the measured scavenging efficiencies but only to evaluate conditions for which the 50% mass scavenging efficiency falls within the size range of investigation.

The microphysics of the clouds is calculated with a spectral model which evolves in an air parcel driven along a trajectory identified by a meso-scale model for the conditions at Puy de Dôme [*Gérémy*, 2000]. The model simulates the evolution of drops and particle spectra for externally mixed aerosol particles. Neither liquid phase or gas phase chemistry is included in the module and we only here investigate effect of nucleation scavenging. The model does not take chemistry explicitly into account but only molecular weight, soluble fraction, and number of dissociate ions for each aerosol mode. We performed different runs corresponding to the evolution of aerosol distribution in remote continental conditions with 1500 particles cm^{-3} for different solubility fractions (10%, 50% and 90%).

The resulting activation diameters (i.e. for which 50% of particles are scavenged) are 70nm, 45nm and 40nm for 10%, 50% and 90% soluble fraction, respectively. This corresponds to a mass scavenged fraction close to 100% in the size range covered by impactors.

It appears therefore that measured CCN mass is lower than the one simulated by simple microphysical model. We can conclude that the behaviour of chemical species scavenging efficiencies that shows large variability in the 0.03-1 µm range cannot solely be accounted for by the change in aerosol number and solubility size dependence.

5.3. Influence of particle chemistry

There is a clear dependence of scavenging efficiency with chemistry of particles. Ionic material is efficiently scavenged at all sizes while volatile organic carbon remain mostly in the interstitial phase. The behavior of oxalate and black carbon is intermediate with very low ε for diameters below 0.3 µm, and enhanced values up to those of ionic material for diameters larger than 0.4 µm. Most of organic material present in aerosol particles belongs to the less hygroscopic particle population both in Acc1 and Acc2 with the exception of oxalate. It results that organic carbon is not a significant contributor to the CCN load in the free troposphere at Puy de Dôme. This is contrary to recent findings [*Novakov and Penner*, 1993], [*Facchini et al.*, 1999], and [*Rivera-Carpio et al.*, 1996] for which organic CCNs constitute a major fraction of all CCNs or can be as efficient as NaCl and NH_4SO_4 ([*Cruz*, 1997]; [*Corrigan and Novakov*, 1999]). This behavior has already been observed by [*Swietlicki et al.*, 2000] with an increase of the growth factor of dry particle size for the more-hygroscopic particles (ionic material) and a nearly constant or decreasing growth factor of dry particle size for the less-hygroscopic group (organic carbon).

Our results indicate that for a given size of particle, some species are well scavenged while others are not. That means therefore that there is a substantial degree of external mixing, in particular in Acc2. We can clearly identify, in the same size range, more and less hygroscopic particles with different chemical composition. This is supported by numerous measurements performed in continental air masses showing external mixture of particles as deduced by their hygroscopic behavior ([*Svenningsson et al.*, 1997], [*Berg et al.*, 1998a]; [*Berg et al.*, 1998b]). We estimated the soluble fraction of organic present in Acc1 and Acc2 modes during two experiments performed under clear sky conditions in winter 2001. We found soluble mass fractions of 36±2% and 57±16% in Acc1 and Acc2, respectively, which would correspond to the soluble fractions of less hygroscopic and more hygroscopic modes defined by [*Swietlicki et al.*, 2000], composed of 10% and more than 50% of soluble material, respectively.

Not all carbon species exhibit the same scavenging patterns in cloud. Organic compounds of the first type (OC1) seem to be poorly scavenged whatever their size while OC2 are better scavenged in Acc2.

BC is the less volatile of all carbon species and shows a behavior that is similar to the ionic material in Acc2. The behavior of oxalate is similar to that of BC, with significant variation of the scavenged fraction with size. Because BC particles are expected to have a low soluble fraction, the high efficiency of scavenging can either be explained by significant modification of its surface in contact with the atmosphere or by internal mixing with soluble material (i.e., sulphate or nitrate). It is difficult, without information on the single particle composition to favor one hypothesis or the other.

Mixing of aged carbon aerosols with highly soluble ionic compounds and particularly HNO_3 or NH_3 or SO_2 vapours is able to significantly change the hygroscopic properties of the original particle. Internal mixing between hydrophobic soot and hygroscopic particles has already been reported in previous studies [*Covert and Heinzenberg*, 1984]. At remote locations such as Puy de Dôme, the similar scavenging efficiencies of BC and SO_4^{2-} inAcc2 suggests that aged aerosols are often internally mixed rather than externally. It should be kept in mind that, at the Puy de Dôme, the internally mixed mass fraction of aerosol remains limited as the BC only accounts for 5 to 10% of total carbon. Activation of individual black carbon particles has by adsorption of H_2SO_4 vapor has been demonstrated by [*Wyslouzil et al.*, 1994]. In the case of Puy de Dôme, enrichment of HNO_3 in the residual phase can be an indication that a mixed soot-HNO_3 aerosol can be generated in the atmosphere with hygroscopic properties similar to those of purely ionic particles. The same conclusions can be drawn for oxalate although information on the mechanisms of the ion-oxalate system are not available. The amount of interstitial oxalate in Acc1 is very variable from run to run, contrary to residual oxalate in the same size range. A fraction of oxalate exhibits hygroscopic behaviour, and therefore seems to be internally mixed with ionic substances. The degree of internal mixing of hydrophobic and hygroscopic substances seems to be a key factor in the activation of carbonaceous aerosol to cloud drops. It had been already observed by [*Limbeck and Puxbaum*, 2000] that highly water soluble acids might be associated with the “sulfate mode”, while the less polar compounds might be more associated with the “carbon mode”.

In addition, the presence of organic particles appears to limit the mass of scavenged material: a minimum of the scavenging efficiency is detectable for ionic species and particularly for sulfate, associated to Acc1. Secondary organic particles are formed by nucleation of chemical compounds with significant partitioning in the particle phase [*Saxena and Hildemann*, 1996]. Condensation takes place onto existing particles or, for a few compounds only, by homogeneous nucleation. This condensation process can lead to the formation of an organic film on the particle surface. The presence of organic substances on the particle surface can affect the evaporation and absorption of water vapor by changing the surface tension and condensation coefficient of the droplet. The effect of organic films has been studied theoretically ([*Warner and Varne*, 1970]; [*Podzimek and Saad*, 1975]). It was found that organic compounds can affect droplets growth both positively and negatively. [*Saxena et al.*, 1995] used H-TDMA and impactor data to show that organic material can affect the hygroscopic behavior of aerosol particles below water vapour saturation showing that the organic fraction of

freshly produced aerosol particles limits the hygroscopic growth, while organic species in particles found in aged air masses seemed to increase the growth.

Our results show that the presence of organic compounds in the mode Acc1 tend to limit droplet growth of inorganic species. It that case, condensable organic vapors limit the H_2O uptake by the particles but the mechanism involved is still an open question.

The behaviour of OC and EC particles appears to be linked to their volatilisation temperatures. In fact, volatility can be seen as an indicator for atmospheric evolution in the atmosphere: low volatilisation temperature results in a gas/particle distribution favouring the gaseous phase. Oxydation processes in the atmosphere tend to increase the volatilisation temperature and decrease solubility. However, the solubility of single aerosol organic component may not be a well suitable factor to describe hygroscopic properties of particles since most of the soluble fraction is accounted for condensable ionic material. Volatility may be regarded as an information on the chemistry of the aerosol surface layer with volatility temperature increasing with the oxydation of the layer and the probability to mix with condensable species. In Acc1 high volatility organic material is present on the particle surface, limiting the uptake of water while in Acc2 the surface of aged organic compounds is likely coated with soluble material, resulting in high solubility and high volatility temperature. Ageing of organic species and subsequent mixing is driving scavenging efficiencies of carbon in-clouds.

6. Conclusions

Size dependent scavenging efficiencies vary differently with particle size for the different analyzed species. There is a clear change in scavenging properties of particles smaller than 0.3 µm compared to particles larger than 0.3 µm, especially for carbon species. We confirm the presence of two hygroscopic classes of submicron particles, the less hygroscopic particles being mostly composed of more volatile organic compounds and more hygroscopic particles composed of inorganic material as well as BC or oxalate.

Inorganic species are very efficiently scavenged in clouds (averaged mass scavenging efficiency close to 0.91±0.05) regardless of the size of particle. Surprinsingly, the enrichment of nitrate in the residual phase is found to be higher than the sulfate one. We cannot conclude on whether nitrate enrichment is due to condensation or solubilisation from the gas phase or from direct oxydation of NO_2 in the liquid phase. However, cloud processing of aerosols results in changing nitrate rather than sulfate concentration in the residual aerosols.

We do not confirm the large contribution of organic aerosols to cloud condensation nuclei concentrations observed some other previous studies. While carbonaceous species contribute to 93% of the interstitial composition, it only accounts for 21% of the cloud droplet composition. Residual organic carbon accounts for only 14% of total (interstitial +residual) organic mass. This is much lower than the scavenging efficiency of the ionic species for which 85 % of the mass is present in the residual phase.

The more volatile fraction of organic aerosol (OC1) is poorly scavenged (e_{OC1}=0.14) regardless of its diameter. OC1 accounts for the major fraction of the total organic carbon and its behavior therefore drives scavenging properties of bulk carbonaceous species. The less volatile fraction (OC2) shows evidences of interaction with inorganic species and is better scavenged than OC1 especially when associated to the Acc2 mode. The marked behavior of oxalate and EC is typical of the less volatile fraction of the carbon species.

The presence of inorganic species such as HNO_3 tends to favour the transfer of hydrophobic organic material to the liquid phase. On the contrary, surface coating of volatile organic species tend to decrease the hygroscopicity of the particles, especially in Acc1. This surface effect limits particle growth even for highly soluble species as evidenced by the relatively low scavenging efficiency of ionic species associated to carbonaceous material in the first accumulation mode.

The process of ageing and mixing among different species with different solubilities is a key step in the evolution of CN to CCN, especially for organic species. Since the aerosol population evidences a high degree of external mixing, the CCN mass is lower than expected from a simple microphysical model, even for a very low soluble fraction. Bulk solubility of the single aerosol components may not be relevant to simulate the growth of particle in humid environment because of the importance of surface composition which either favours or limits particle growth.

As mentioned earlier, our study does not confirm the role of organic CCN proposed recently by [*Novakov and Penner*, 1993], [*Facchini et al.*, 1999]. The ability of organic particles to act as CCN seems to be restricted to particles that are either mixed with more soluble condensates or that underwent chemical transformation in the atmosphere. Nevertheless, as in other studies, the concentration of organic carbon in the liquid phase of clouds (sampled by fog impactor) is fairly high. Three processes may cause the discrepancy between cascade impactor and liquid phase measurements.

II-3-2 Récapitulatif des résultats discutés dans l'article 2

II-3-2-1 Taux d'incorporation des composants inorganiques et organiques de l'aérosol

Notre dispositif expérimental nous a permis une mesure directe du taux d'incorporation des différentes composantes de l'aérosol. Ce taux est calculé pour chaque composé X et chaque diamètre de particule de la manière suivante :

$$\varepsilon_x = \frac{C_{X,CVI}}{(C_{X,CVI} + C_{X,RJI})} \tag{2.3.1}$$

Où $C_{X,CVI}$ est la concentration massique de l'espèce X dans la phase résiduelle échantillonnée par le CVI, et $C_{X,RJI}$ est la concentration massique de l'espèce X dans la phase interstitielle échantillonnée par le RJI.

Nous mesurons clairement que les composés inorganiques solubles sont efficacement incorporés dans les gouttelettes de nuage : les concentrations mesurées dans la phase résiduelle sont environ 10 fois plus importantes que dans la phase interstitielle. Outre le niveau de leur concentration respective, les deux phases diffèrent par leur composition et la chimie qui en découle, de plusieurs manières.

Alors que le sulfate est le composé inorganique le plus abondant dans la fraction submicronique de la phase interstitielle, le nitrate est le composé le plus abondant dans la phase résiduelle. Les particules du modes Aitken et Acc1, en particulier sont enrichies en nitrate dans la phase résiduelle par rapport à la phase interstitielle (46% de la masse des inorganiques dans la phase résiduelle au lieu de 28% dans la phase interstitielle pour le mode Aitken et 41% au lieu de 25% pour le mode Acc1). La présence de nitrate se traduit par une différence anions-cations (et donc une acidité) plus importante dans les particules résiduelles que dans les particules interstitielles qui elles sont proches de la neutralité. L'acidification par transformation dans les nuages ne se fait pas ici *via* l'incorporation du sulfate généralement observé dans la littérature.

A l'inverse, les particules appartenant au mode grossier incorporées aux gouttelettes de nuage sont appauvries en nitrate. L'association du nitrate avec des particules hydrophobe du mode grosses particules, et son incorporation dans les gouttelettes à partir de la phase gazeuse dans le mode accumulation sont les hypothèses avancées pour expliquer cette dernière observation.

Les taux d'incorporation du sulfate, calculés suivant l'équation (2.3.1) varient avec le type d'échantillon de 0.76 à 0.95 (moyenne=0.86±0.08), et sont très similaires aux taux mesurés pour l'ammonium et le nitrate, même si l'on observe des valeurs légèrement supérieures pour le nitrate 0.87

à 0.96 (moyenne=0.92±0.03). Ces valeurs sont dans la gamme des taux d'incorporations trouvés dans la littérature. Nous observons une anti-corrélation entre taux d'incorporation et la concentration particulaire ionique totale pour le sulfate et l'ammonium, illustrant l'augmentation du diamètre d'activation avec le nombre de particules disponibles pour un même contenu en eau ; cette observation n'est néanmoins pas vérifiée pour le nitrate, et à nouveau, nous pouvons nous demander si le nitrate mesuré en phase résiduelle n'est pas, pour une fraction non négligeable, issu de l'incorporation de d'acide nitrique gazeux.

La grande majorité de la masse inorganique soluble se trouve en phase résiduelle, quelque soit le diamètre de la particules considérée (et supérieure à 45 nm). Le mode dominant dans la phase interstitielle est le mode Acc1, alors que le mode dominant dans la phase résiduelle est le mode Acc2. Il en résulte que les espèces ioniques sont incorporées aux gouttelettes de manière très efficace pour le mode Acc2 (ε=0.92±0.05), un peu moins pour le mode Acc1 (ε=0.82±0.07). Les particules qui restent en phase interstitielle sont proportionnellement plus nombreuses lorsqu'elles sont associée aux tailles du mode « carbone ». En fait, les spectres de taux d'incorporation ont une forme en « U » indiquant que le diamètre d'activation est plus petit que 45 nm (ce qui est confirmé par la modélisation) et que la présence de particules carbonées sur le mode Acc1 influence l'efficacité avec laquelle les particules inorganiques solubles sont incorporées en nuage.

Les taux d'incorporation calculés pour les composés carbonés sont en revanche significativement plus faibles que pour les composés inorganiques solubles. Carbone organique et carbone total ont un taux d'incorporation moyen de 0.14±0.02. Les valeurs de ε_{TC} ou ε_{OC} sont inférieures aux mesures trouvées dans la littérature, à l'exception des mesures de Facchini et al., 1999 concernant le carbone insoluble en brouillard pollué de la vallée du Pô.

Les acides carboxyliques, mesurés par chromatographie ionique, sont les seules espèces carbonées identifiées pour lesquelles les taux d'incorporation sont connus. Ils varient de 0.47±0.3 à 0.75±0.08 suivant les composés ($HCOO^-$, CH_3COO^-, oxalate) et sont donc nettement mieux incorporés que les autres composés carbonés. Ces taux restent cependant plus faibles que pour les composés inorganiques solubles.

Le taux d'incorporation du carbone suie est de manière surprenante plus élevé que pour les autres composés carbonés et atteint 0.43±0.17. Ces valeurs de ε_{EC} sont proches des valeurs mesurées loin des sources. Le transport du carbone suie dans l'atmosphère favorise son hygroscopicité.

Comme pour les composés inorganiques solubles, les composés carbonés ont un comportement différent selon qu'ils appartiennent au mode Acc1 ou Acc2. Les classes de carbone organique les plus volatiles (OC1.2 et OC1.3) possèdent un taux d'incorporation très faible (comprise entre 0.1 et 0.2) pour toutes les tailles de particules, mais celui-ci est plus élevé pour les particules appartenant au mode Acc1 (18±6 et 13±5 pour OC1.2 et OC1.3 respectivement) que pour celle

appartenant au mode Acc2 (6±2 et 9±8 pour OC1.2 et OC1.3 respectivement). A l'opposé, les fractions moins volatiles ainsi que le carbone élémentaire et les acides organiques ont des taux d'incorporation plus élevés lorsqu'ils sont associés aux particules du mode Acc2 (28±6, 45±3 et 97±2 pour OC2.1 et OC1.3 OC2.2 et EC respectivement) que lorsqu'ils sont associés aux particules du mode Acc1 (12±4, 25±8 et 39±16 pour OC2.1 et OC1.3 OC2.2 et EC respectivement). Il est important de noter que les fractions les plus volatiles (OC1.2 et OC1.3) représentent la majorité du carbone total, en sorte que leur comportement est celui que l'on observe pour la carbone total lorsqu'aucune spéciation n'est faite.

On observe donc une augmentation du taux d'incorporation des particules carbonées lorsque la température de volatilisation du composé diminue. La température de volatilisation peut-être interprétée comme un indicateur de la complexité des composés organiques, et donc de leur degré de transformation par coagulation, condensation ou oxydation dans l'atmosphère. De nouveau, le degré de mélange et la nature des mélanges entre composés organiques et inorganique sont à la base de la nature CCN des particules.

Ainsi, la chimie des particules a une grande influence sur leur habilité à être incorporés ou non dans les gouttelettes de nuage, mais cette influence ne peut pas se résumer en une simple relation entre taux d'incorporation et fraction soluble.

La mesure du taux d'incorporation de la masse totale des aérosols confirme de manière indépendante la cohérence des mesures chimiques. Le calcul du taux d'incorporation total à partir des taux d'incorporation propres à chaque famille de composés (inorganiques solubles et carbonés) et des proportions de chaque classe de composés dans la composition de l'aérosol total correspond de manière surprenante à la mesure directe du taux d'incorporation de la masse totale pesée. Ceci valide, pour une classe de taille donnée, les propriétés individuelles d'incorporation de chaque classe de composé comme étant des propriétés intrinsèques. Le taux d'incorporation des particules en masse au puy de Dôme est de 0.46 pour la totalité des particules, 0.41 pour le mode Acc1 et 0.57 pour le mode Acc2. La forme du spectre de taux d'incorporation est celle des spectres conjugués de composés organiques et inorganiques. Un taux minimum est associé au particules du mode Acc1 correspondant aux aérosols carbonés.

II-3-1-2 Variables influençant les taux de fractionnement observés

Le but de ce travail n'est pas simplement de fournir des valeurs de taux de fractionnement mais de comprendre quelles variables ont influencé ces résultats. Nous sommes amenés à vérifier le rôle de certains paramètres, en particulier ceux utilisés par la théorie de Köhler.

Influence de la microphysique et de la dynamique des masses d'air

Alors que certains auteurs mesurent une dépendance entre le taux d'incorporation de composés comme le sulfate, le carbone suie ou le nombre total d'aérosols, nous n'avons pas pu mettre en évidence une telle relation. Les raisons peuvent provenir de notre méthode de mesure qui ne fait pas intervenir la valeur de LWC dans le calcul de taux d'incorporation (voir chapitre 3), ou bien le fait que nous travaillons sur des valeurs intégrées sur plusieurs heures. Il est donc difficile de relier ces deux variables à partir de nos mesures.

En revanche, nous pouvons éliminer l'hypothèse d'entraînement d'une masse d'air sec ou de changements locaux de sursaturation influençant les taux de fractionnements observés, proposée par plusieurs auteurs pour expliquer la présence de particules aptes à servir de CCN dans la phase interstitielle (Hallberg et al., 1998). En effet, le fait que la différence de taux de fractionnement pour une même taille de particules corresponde à des compositions chimiques très distinctes implique que le phénomène d'entraînement d'air sec n'est pas majoritairement responsable du fractionnement total observé (qui aurait amené à une composition chimique semblable dans la phase interstitielle et dans la phase résiduelle).

Influence de la taille des particules

Comme nous l'avons expliqué précédemment, il est très difficile de découpler le paramètre « taille de la particule » du facteur « composition chimique » puisque les deux varient simultanément et puisque nous ne pouvons, pour une gamme de taille considérée, séparer les particules de composition différentes. Nous pouvons, en revanche, à partir d'un modèle d'activation basé sur la théorie de Khöler et en tenant compte des conditions de prélèvement à l'aide d'un modèle méso-échelle estimer, pour un aérosol de composition chimique prescrite, le diamètre d'activation. Pour des diamètres de particule respectifs de 70, 45 et 40 nm et des solubilité de 10, 50 et 90%, nous calculons que théoriquement toutes les particules devraient être activées. La taille n'est donc pas le seul facteur dictant le comportement d'incorporation des particules mesurées au PDD.

Influence de la chimie des particules

Nos résultats montrent clairement l'influence de la composition chimique des particules sur les taux de fractionnements. Pour une même taille de particule, nous observons des taux d'incorporation significativement différents, correspondant à des natures chimiques différentes, et indiquant qu'une partie importante des particules cohabitent en mélange externe. Ceci confirme les hypothèses de mélange externe émises à partir des observations de distribution en taille dans le chapitre 1.

Le fait qu'un composé tel que le carbone élémentaire soit incorporé de manière radicalement différente dans de mode « Acc1 » et dans le mode « Acc2 » indique que, pour une taille supérieure à la taille critique, la connaissance de sa nature chimique ne suffit pas à déterminer l'efficacité avec

laquelle il va être incorporé. Il est clair que le degré de mélange interne avec d'autres composés est une composante importante de l'efficacité d'incorporation. L'association avec des composés plus solubles (ou moins solubles, dans le cas des composés inorganiques) pourrait ne requérir qu'une très petite quantité de matière pour modifier la nature hygroscopique des particules. Ainsi, l'état de mélange et par voie de conséquence le degré d'altération des particules seraient parmi les facteurs à considérer dans la capacité d'un aérosol à être CCN. Ils ne sont malheureusement pas facilement mesurables.

De fait, une information sur le degré de mélange ne serait peut être pas forcément suffisante. La présence en surface de composés organiques sur des substances inorganiques solubles ou inversement de composés inorganiques condensés sur des substances organiques hydrophobes amène à des propriétés hygroscopiques différentes. Sur ce point, il est intéressant de noter que la classe la plus volatile du carbone organique semble moins associée à des composés inorganiques solubles que la classe la moins volatile.

II-3-3 Résultats complémentaires

II-3-3-1 Relation entre taux d'incorporation et origine des masses d'air

La question la plus importante que l'on puisse se poser à l'issue de ces mesures porte sur l'effet d'une influence anthropique sur la formation de gouttelettes de nuage. Les échantillons analysés pour leur contenu en sels inorganiques (1 à 5) appartiennent aux masses d'air de types BG et ANT identifiées dans le chapitre 1. Nous pouvons donc observer la différence de comportement des particules suivant leur appartenance à chaque type de masse d'air. La *Figure 2.3.1* nous montre que les particules issues des masses d'air appartenant à la classe ANT sont moins efficacement incorporées que les particules issues des masses d'air appartenant à la classe BG. La diminution du taux d'incorporation des particules est très certainement le résultat de l'augmentation du nombre de CN.

En ce qui concerne les composés carbonés, nous ne travaillons que sur le type de masse d'air ANT. La *Figure 2.3.2* montre que les efficacités d'incorporation de carbone organique issu de deux échantillons sont très similaires. En revanche, l'échantillon 6, plus concentré, montre une meilleure efficacité d'incorporation, principalement pour le mode Acc1 et en particulier pour le carbone élémentaire.

Espèces inorganiques

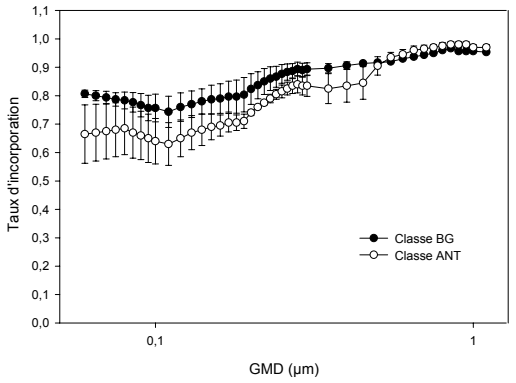


Figure 2.3.1 : Distributions en taille des taux d'incorporation des espèces inorganiques pour les échantillons des classes BG-C et ANT-C.

Espèces carbonées

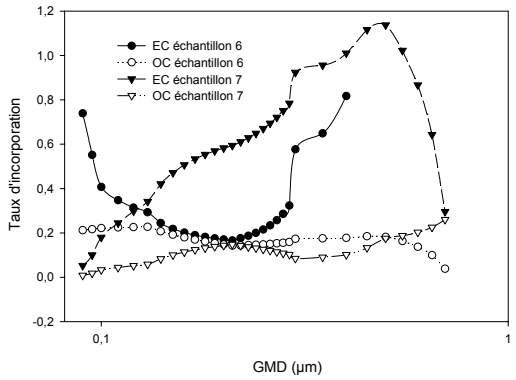


Figure 2.3.2 : Distributions en taille des taux d'incorporation du carbone pour les deux échantillons de la classe ANT-M

De nouveau, le degré d'altération du carbone est une facteur déterminant. Une incorporation moins efficace des particules peut être le résultat :

- d'une augmentation du nombre total de particule pour une même quantité de vapeur d'eau
- d'une altération de la surface des particules inorganiques et des particules de carbone élémentaire par des vapeurs de composés organiques limitant leur nature hygroscopique.

Nous pouvons émettre l'hypothèse que l'altération des particules carbonées d'origine anthropique est facilité par la présence de forte teneurs en HNO_3. En revanche, les particules organiques d'origine biogénique se retrouvent plutôt en mélange externe et leur taux d'incorporation est limité.

II-3-3-2 Taux d'incorporation des composés inorganiques mineurs

Nous avons discuté les observations de taux d'incorporation respectifs des composés inorganiques solubles principaux, en comparaison avec le taux de fractionnement des composés carbonés. Nous avons également la possibilité d'étudier le comportement de composés mineurs. Ces composés plus rarement mesurés au puy de Dôme et avec une incertitude plus élevée, mais en concentration suffisante pour que des distributions soient observables, sont le sel de mer, le NO_2 et le potassium. En revanche, pour les espèces marines Na^+ et Cl^-, seul un événement est assez concentré pour être étudié (événement 4).

II-3-3-1-1 Comportement du sodium et du chlore

On observe un déficit en chlore par rapport aux proportions Cl^-/Na^+ mesurées dans le sel de mer (le rapport molaire Cl^-/Na^+ est de 1 comparé au rapport dans le sel de mer de 1.12). Ce déficit, de l'ordre de 13% du Cl marin pour les particules résiduelles, est maximum pour les particules submicroniques interstitielles (64% du Cl marin). De plus, alors que Na^+ et Cl^- sont associées à des particules de même taille (supermicroniques) dans la phase résiduelle, ils se retrouvent sur des modes de tailles différentes et submicroniques dans la phase interstitielle (*Figure 2.3.3*). Les distributions en tailles dans la phase interstitielle montrent que le sodium est associé au mode accumulation Acc1 (mode « carbone ») alors que le chlore se trouve sur le second mode accumulation Acc2 (mode « inorganique »). Ceci est plutôt inhabituel pour ces espèces et l'on peut y voir l'indication d'une éventuelle source anthropique. La présence de sodium et chlore submicroniques en phase interstitielle, indiquerait l'existence de leur association avec des composés plutôt hydrophobes, et potentiellement une origine non marine.

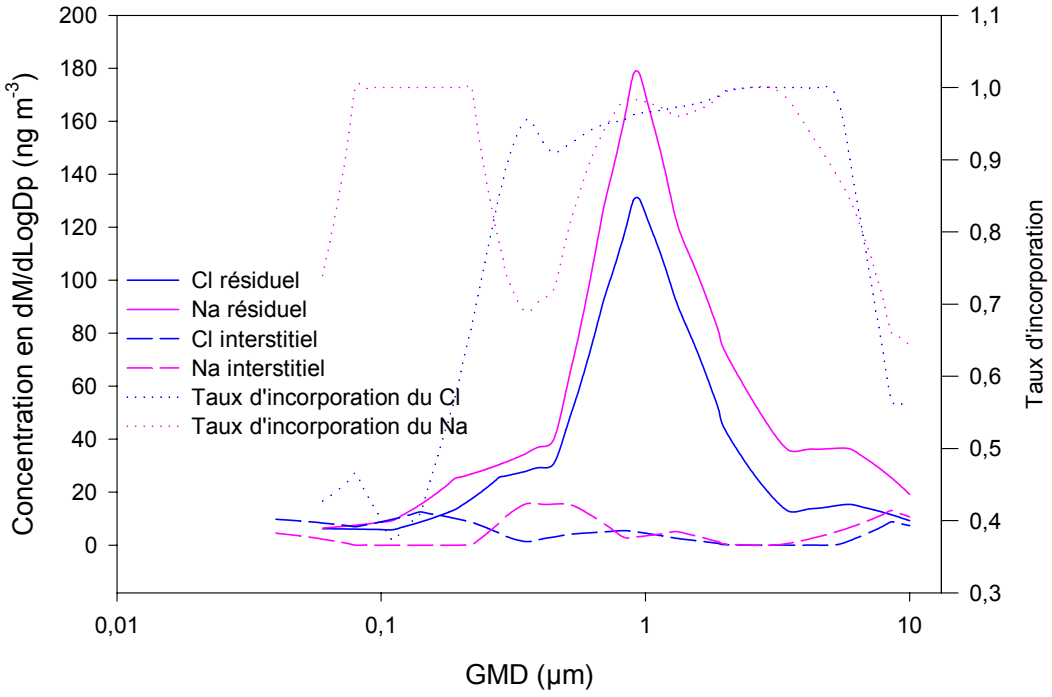


Figure 2.3.3 : Distributions en tailles des concentrations en chlore et en sodium dans les phases interstitielle et résiduelle, et distribution en taille du taux d'incorporation de ces deux espèces (échantillon 4) .

Les concentrations mesurées de Cl^- et de Na^+ sont faibles (75 et 120 ng/m^{-3} respectivement) et le calcul de taux de fractionnement est très incertain. De plus, la majeure fraction de ces espèces dans la phase résiduelle est située sur les particules supermicroniques pour lesquelles l'échantillonnage est

délicat. Néanmoins, si l'on fait le calcul, les taux d'incorporation sont 0.89±0.13 et 0.78±0.12 pour Cl^- et Na^+ respectivement.

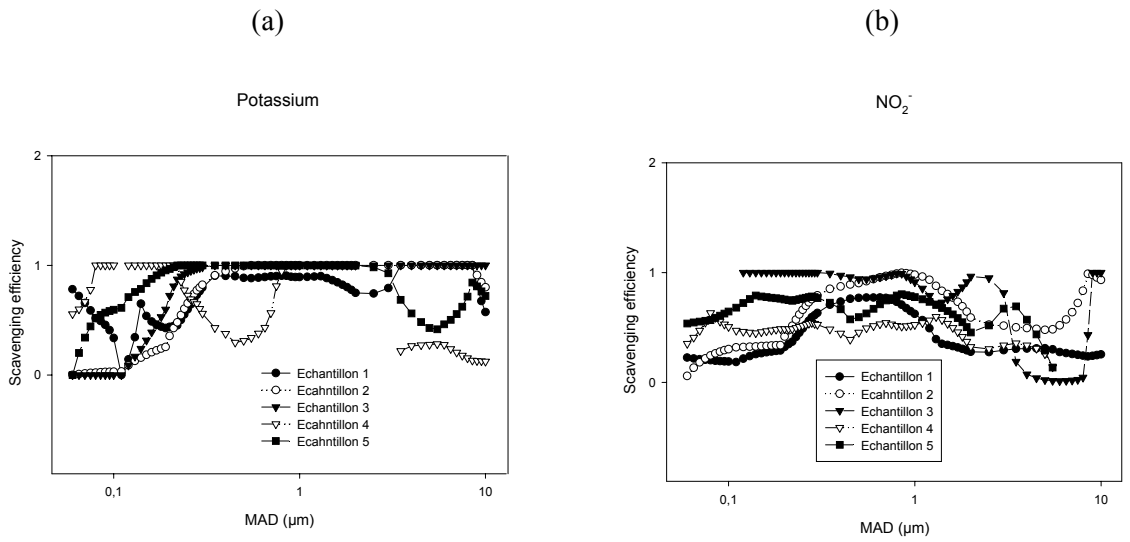


Figure 2.3.4 : Distributions en tailles des taux d'incorporation pour (a) le potassium et (b) le NO_2^-.

Les taux d'incorporation pour K^+ et NO_2^- sont plus faibles et plus variables que pour les espèces inorganiques majeures, puisque l'on obtient globalement (sans considération de taille) des valeurs de 0.7 à 0.95 (moyenne=0.81±0.09) pour ε_{NO2} et de 0.5 à 0.97 (moyenne=0.71±0.15) pour ε_K (*Figures 2.3.4*). En ce qui concerne le K^+, les valeurs de ε les plus fortes sont dues à la fraction submicronique du mode supermicronique de ce composé lorsqu'il est présent. Si ces données sont intéressantes car on ne trouve pas, dans la littérature, de valeurs de taux d'incorporation pour ces espèces, elles doivent être interprétées avec précaution étant données les faibles concentrations et, pour NO_2^-, la validité de son analyse par chromatographie ionique.

II-3-4 Discussion sur l'artefact « volatilisation de composés dans les impacteurs en cascade »

Les distributions du taux d'incorporation ε en fonction du diamètre des particules montrent que plusieurs valeurs de fractionnement peuvent être observés pour une même taille de particule (article 2). Cette observation a des implications importances concernant l'état de mélange des particules d'aérosol. En effet, elle permet d'exclure les hypothèses (1) d'entrées sporadiques d'une masse d'air hors nuage par turbulence et (2) d'incorporation variable à taille donnée en raison de variations locales de sursaturations dans le nuage. Ces hypothèses ont été formulées pour expliquer, entre autres, les observations faites durant CIME où une partie des particules appartenant au mode accumulation n'étaient pas incorporées alors que certaines particules du mode Aitken étaient

incorporées dans la phase liquide du nuage (Schwarzenböck et al., 2000). Nos données indiquent que l'hypothèse (3) de mélange externe de particules de compositions chimiques différentes serait la plus probable.

Il convient néanmoins de se demander si les différents taux d'incorporation mesurés pour les différentes classes chimiques de composés ne pourraient être le résultat d'un artefact de mesure comme, par exemple, la volatilisation préférentielle d'une classe de composés par rapport à une autre lors de l'échantillonnage. Les impacteurs en cascade sont sujets à la volatilisation à cause des basses pressions qui sont crées dans les étages les plus bas.

Dans l'hypothèse où les impacteurs en aval du CVI et du RJI fonctionnent de manière similaire, la volatilisation préférentielle dans une phase plutôt que dans l'autre serait alors due à la présence de composés de natures différentes dans chaque phase. Les travaux de Howell et al., (1999) indiquent clairement que la volatilisation de composés inorganiques est limitée dans les impacteurs, éliminant cette hypothèse pour les composés inorganiques. De plus, pour chaque classe chimique (organique et inorganique), il est clair que des concentrations non négligeables sont mesurées en aval d'au moins une des deux prises d'entrée (*Tableau 2.3.1*). En ce qui concerne les composés carbonés, le rapport de leur concentration totale (interstitielle + résiduelle) à la concentration totale inorganique est du même ordre de grandeur que ce qui est habituellement trouvé dans la littérature ; il est donc improbable qu'une quantité significative de ses composés se soient volatilisée et nous pouvons exclure une volatilisation majeure dans notre montage instrumental.

ng m^{-3}	RES	INT
OC	280±130	1210±290
INOrganique Soluble	1365±340	220±65

Tableau 2.3.1 : Concentrations totales dans les phases interstitielle et résiduelle des composés inorganiques solubles et carbonés. Moyennes et écart type sur l'ensemble des mesures.

Conclusion

L'utilisation d'impacteurs en cascade pour l'échantillonnage des deux phases (interstitielle et résiduelle) est un moyen de limiter les interprétations erronées provenant souvent d'artefacts divergents qui ont lieu lors de l'utilisation d'instruments différents (phase liquide totale par impacteur à nuage / aérosol résiduel par filtre total par exemple). Les basses pressions subies lors de l'échantillonnage, ainsi que le temps d'intégration de la mesure sur plusieurs heures peuvent avoir des conséquences sur les quantités absolues des espèces mesurées, mais elles n'engendrent pas, *a priori*, d'erreurs significatives dans la détermination d'une efficacité d'incorporation.

III-3-5 Conclusions

Notre travail a été la première occasion d'utiliser le CVI du laboratoire. C'est un appareillage lourd à mettre en œuvre: (mise en place dans la soufflerie, hautes vitesses engendrant des problèmes de givrage) et complexe (ajustement du contreflux, détermination du diamètre de coupure, de l'efficacité de collection et du facteur d'enrichissement, paramètres variables en fonction des conditions de vent et de pression lors de l'échantillonnage). La calibration du CVI est une opération délicate (*section II.2*), nous avons vu que l'utilisation des données issues d'impacteurs en cascade en aval du CVI nécessitait une calibration à l'aide des deux entrées complémentaires RJI et WAI. La relation liant diamètre de la gouttelette échantillonnée- particules résiduelle collectée- efficacité d'échantillonnage n'est pas simple et dépend fortement des conditions extérieures d'échantillonnage. Il est donc justifié de se demander si les avantages de l'utilisation du CVI sont en rapport aux difficultés d'utilisation.

Le principal avantage de l'utilisation du CVI est de permettre le calcul du taux d'incorporation d'une espèce même si cette espèce est préférentiellement dans l'une des deux phases. En effet, si l'utilisation de deux entrées WAI-RJI est plus aisée que l'utilisation CVI-RJI pour caractériser des taux d'incorporation, l'incertitude sur le calcul de ces taux est plus grande, en particulier pour les espèces hydrophobes. La mesure de taux d'incorporation < 20% serait difficile sans le CVI puisque les erreurs sur le WAI et le RJI sont de l'ordre de 15% chacune. Ceci implique cependant un bon traitement de la propagation des erreurs dans la prise d'entrée CVI. Il semble également important, dans les opérations futures de conserver la prise d'entrée WAI, extrêmement utile pour la validation indépendante des méthodes instrumentales.

Nos résultats sont en désaccord avec de nombreux travaux montrant la capacité de CCN des composés carbonés. Au sommet du Puy de Dôme, les composés organiques ne forment pas des noyaux de condensation de nuage efficaces. Sans doute est-ce le résultat de proportions importantes de carbone insoluble sur ce site mais nous ne pouvons pas exclure le fait que des méthodes de mesure différentes puissent amener à des résultats différents. Ce point sera abordé en détail dans la *section III.3* mais il est clair que, si nous avions basé le calcul des taux sur la composition d'échantillons liquides (comme la plupart des études), nos résultats auraient été différents.

Nous avons montré qu'il existait une différence importante entre les propriétés hygroscopiques des particules de diamètre inférieur à 0.3 µm (mode Acc1) et celles des particules de diamètre supérieur à 0.3 µm (mode Acc2). Ces comportements différents correspondent à deux classe de composés, l'une plus hygroscopique, l'autre moins hygroscopique.

Pour une même classe de taille, l'incorporation des composés inorganiques solubles est significativement plus élevée que l'incorporation des composés organiques carbonés, indiquant que les particules mesurées au Puy de Dôme sont présentes en mélange externe majoritairement. Toutefois, nous avons également observé qu'un même composé se comportait différemment suivant qu'il

appartenait au mode « moins hygroscopique » ou au mode « plus hygroscopique ». La taille de l'aérosol ayant été écartée pour expliquer cette divergence de comportement vis à vis de leur incorporation, l'hypothèse d'une modification des aérosols carbonés par la présence de composés inorganiques, ou inversement, d'une modification des composés inorganiques par des composés carbonés semble plausible. Chacune des deux fractions présente en mélange externe est donc composée d'une mixture à dominance hydrophile, ou à dominance hydrophobe.

La représentation du degré de mélange dans les modèles est complexe. Nous avons essayé, à partir d'un modèle de nucléation basé sur la théorie de Köhler, d'évaluer l'impact du degré de mélange de l'aérosol. Ceci pourrait permettre de valider, de manière indépendante, les mesures de taux d'incorporation. Ce travail est décrit dans le section suivante.

Quatrième section

II-4 Modélisation

Nous avons montré expérimentalement que le degré et le type de mélange de l'aérosol était un paramètre important dans le processus d'activation. Il apparaît très clairement au vu de nos résultats, que pour une de taille de particule donnée, les particules inorganiques et organiques se trouvent majoritairement en mélange externe. De plus, une même espèce chimique, associée au mode « condensation » ou au mode « gouttelette », n'a pas les mêmes propriétés hygroscopiques. Le but de cette exercice de modélisation est d'estimer l'influence du type de mélange (interne-externe) sur les taux d'incorporation prévus par la théorie de Köhler, comparés aux taux mesurés *in situ*.

Nous allons, à partir d'un modèle de croissance hygroscopique, estimer les taux d'incorporation relatifs à deux types d'aérosols différents:

- Le premier type d'aérosols (*cas 1*) correspond à la superposition de plusieurs modes (Aitken, Acc1, Acc2, grossier), chacun composé d'un mélange *interne* d'espèces de solubilité moyenne. La solubilité moyenne (s) utilisée pour chaque mode est le résultat de la contribution des composés inorganiques solubles (s>90%) et des composés organiques insolubles (s<10%). C'est en général la démarche qui est adoptée lors de la simulation de processus de croissance et activation des gouttelettes (Schell et al., 1997, Pradelle, 2001).
- Le deuxième type d'aérosols *(cas 2)* est similaire au précédent (modes identiques en position et amplitude) mais chacun des modes est composé d'un mélange *externe* de particules de solubilités différentes. Bien que la solubilité générale de l'aérosol soit la même, nous allons évaluer l'effet, pour une même taille, de la coexistence de particules de caractéristiques radicalement différentes, sur le taux d'incorporation de l'ensemble du spectre d'aérosol.

II-4-1 Le modèle ExMix

Le modèle ExMix (Externally Mixed) a été développé par Wobrock (1988) pour simuler la croissance et l'activation d'un spectre d'aérosols pour une sursaturation donnée. En amont du modèle ExMix , un module dynamique méso-échelle 3D (modèle de Clark (Clark, 1977 ; Clark, 1979)) génère, pour la période de simulation considérée, des champs tridimensionnels de température, d'humidité, de contenu en eau liquide et de vent. A partir de ces champs, une rétrotrajectoire est calculée, le long de laquelle un autre modèle (lagrangien de type « parcelle d'air ») régit l'évolution de la masse d'air (température, pression, humidité relative) au cours de son ascension verticale.

ExMix est basé sur la croissance et l'activation de particules d'aérosols suivant l'équation (2.1.1) modifiée. Le modèle permet à chaque instant de suivre individuellement la croissance d'une particule d'aérosol avant et après son activation de manière continue, puisqu'il ne considère qu'un seul spectre pour les aérosols et les gouttelettes nuageuses. Chaque particule peut être définie par une fraction soluble et une fraction de matériaux inactifs. ExMix permet donc de simuler l'activation de particules d'aérosols composées de deux fractions chimiques de solubilité différentes (mélange interne), et la superposition de plusieurs populations d'aérosols physiquement identiques, mais de compositions internes différentes permet au modèle de simuler l'activation d'un mélange externe de particules. Nous nous intéresserons également à une variable très intéressante pour les effets de surface de l'aérosol, qui est le coefficient de condensation (ou coefficient d'accommodation) α_c (présent dans la théorie de Köhler, équation (2.1.2)). α_c est généralement supposé égal à 0.04 pour l'eau pure, et diminue avec le nombre d'impuretés présentes. Le coefficient d'accommodation est une variable traduisant la dynamique de croissance des gouttelettes, il est relié à la vitesse de condensation des molécules de vapeur d'eau à la surface liquide.

Une étude de sensibilité des variations du taux de lessivage en fonction de la composition chimique du spectre d'aérosols initial a été faite, en utilisant ExMix, à partir des données de l'expérience CIME (Geremy, 1999). Les taux d'incorporation en masse des particules sont très similaires durant CIME et dans notre travail. Déjà, la forme des distributions en taille des taux présentaient un minimum autour de 0.1 µm. Les simulations de Geremy (1999) montrent que si toutes les particules d'une même taille ont la même composition chimique, on observe une courbe de taux d'incorporation en marche d'escalier, illustrant le fait qu'à partir d'un diamètre critique calculé par l'équation de Köhler, toutes les particules sont activées. Leur étude de sensibilité faite montre que la sursaturation nécessaire à l'activation des particules d'aérosol et le diamètre critique calculé à partir de l'équation de Köhler sont inversement proportionnels à la fraction soluble pour un même sel, ainsi qu'à la masse moléculaire du sel étudié pour une même fraction soluble (NaCl est plus efficacement

activé que $(NH_4)_2SO_4$). D'autre part, une augmentation de la concentration en nombre de CN abaisse le taux de nucléation. Le mélange externe de deux populations d'aérosols, l'une hygroscopique (s=0.5) et l'autre hydrophobe (s=0.04) amène à une courbe de fractionnement à deux marches d'escalier. D'après cette étude, la modification du coefficient de condensation a un effet important sur la taille et la position des marches de la courbe de fractionnement. Enfin, l'étude montre que l'entraînement d'air non nuageux est nécessaire pour expliquer l'activation de particules très fines. Néanmoins, la diminution du taux d'incorporation de 0.5 à 0.4 pour les particules proches de 0.1 µm n'est pas expliquée par l'entraînement, ni par le mélange externe.

Cette étude de sensibilité a été faite sans connaissance expérimentale de la composition chimique du spectre d'aérosol. Nous disposons désormais de cette information. Il est donc intéressant de comprendre si la connaissance la composition chimique des particules permet d'améliorer l'adéquation entre le taux d'incorporation modélisé par ExMix et le taux d'incorporation mesuré sur le site du puy de Dôme.

II-4-2 Aérosol de composition chimique moyenne au Puy de Dôme

Aucun des échantillons analysés ne rassemble toutes les mesures nécessaires à la caractérisation complète de l'aérosol. Nous allons donc dans un premier temps nous intéresser à un aérosol moyen pour lequel les caractéristiques chimiques sont déduites des divers échantillons.

II-4-2-1 Paramètres d'entrée du modèle

II-4-2-1-1 Décomposition en modes log-normaux

La première étape du traitement des données doit permettre de définir les caractéristiques de l'aérosol sous forme d'une somme de modes log-normaux, caractérisés par leur solubilité, leur diamètre médian, leur écart type et leur amplitude. Les distributions log-normales sont généralement adaptées pour décrire les distributions d'aérosols atmosphériques (Hinds, 1982). Les distributions en taille issues des données impacteurs doivent donc être normalisées, tel que nous l'avons décrit dans la section « traitement des spectres ». Nous avons choisi de calculer les modes convenant à la description de chaque distribution par itération, en faisant correspondre une somme de courbes de type log-normal (2.4.1) à la distribution mesurée.

$$y = \frac{c}{2.507\ \ln(a)} \exp\left[-\left(\frac{(\ln(x) - \ln(b))^2}{2\ln(a)^2} \right) \right] \qquad (2.4.1)$$

Où x= diamètre des particules, a= écart type du mode, b= diamètre moyen du mode et c= amplitude du mode.

Afin de fournir une description de la distribution moyenne (sur les échantillons 13-17-19-20, nous avons éliminé l'échantillon de type exceptionnel EC-C de cet échantillon moyen), nous avons dans un premier temps décomposé la distribution des concentrations pesées par gravimétrie. Six modes sont nécessaires à la description du spectre par gravimétrie. Les modes décrivant au mieux cette distribution sont représentés *Figure 2.4.1* et *Tableau 2.4.1*: Le mode grossier autour de 9 µm n'apparaît pas dans notre discussion au chapitre 1 étant donné sa masse réduite.

	Mode Aitken	Mode Acc1	Mode Acc2	Mode 1µ	Mode2.5 µ	Mode grossier
Diamètre (mode)	0.075	0.23	0.5	1.2	2.5	9
Ecart type	1.65	1.55	1.45	1.38	1.8	1.5
Amplitude	600	3700	3100	650	800	400

Tableau 2.4.1: position et écart types des modes décrivant au mieux les distributions moyennes gravimétriques. Calcul sur les distributions en taille en dM/dLogDp (ng.m^{-3})

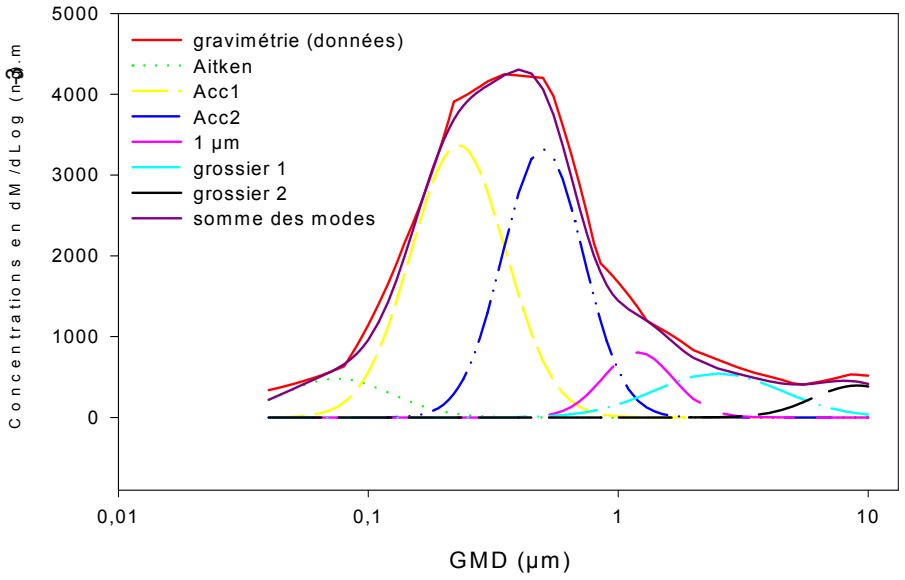


Figure 2.4.1 : Description de l'aérosol moyen pesé par la superposition de distributions log-lormales calculées par dichotomie.

Si l'aérosol pesé par gravimétrie est correctement décrit par les diverses analyses que nous avons effectuées, la position de ces modes (en terme de diamètre) correspondra pour les distributions correspondant à chaque famille de composés. Nous constatons cette correspondance, comme nous nous y attendions au vu de la bonne adéquation entre la gravimétrie et la somme des composés analysés observé au Chapitre 1.

		Mode Aitken	Mode Acc1	Mode Acc2	Mode 1µ	Mode2.5 µm	Mode coarse
EC	Ecart type	1.6	1.47	1.38	1.38	1.7	-
	Amplitude	110	355	150	20	10	-
OC	Ecart type	1.6	1.55	1.5	1.38	1.5	1.9
	Amplitude	150	2000	550	270	125	300
DOC	Ecart type	1.55	1.43	1.42	1.38	-	1.5
	Amplitude	30	90	180	25	-	25
Inorganique soluble	Ecart type	1.65	1.8	1.4	1.38	1.5	1.9
	Amplitude	140	700	1800	280	275	300

Tableau 2.4.2 : Ecart types et amplitude des modes décrivant au mieux la contribution de chaque classe de composés pour les diamètres de modes imposés par les résultats sur la gravimétrie

La contribution de chaque classe d'espèce chimique va donc être décomposée en modes log-normaux de diamètres médians correspondant aux modes décrits dans le *Tableau 2.4.1* pour la gravimétrie. Les résultats sont résumés dans le *Tableau 2.4.2*.

Pour chaque mode, nous avons calculé les aires sous les courbes log-normales de chaque classe de composé et fait le rapport avec les aires sous les courbes log-normales obtenues pour la gravimétrie. Nous obtenons les proportions massiques de chaque classe de composé dans chaque mode. Elles sont résumées dans le tableau suivant (*Tableau 2.4.3*). Ces contributions sont légèrement différentes des contributions calculées dans le chapitre 1, le mode de calcul étant ici plus lourd mais plus rigoureux. Le pourcentage de présence de chaque mode par rapport au spectre total nous indique que ces proportions sont surtout fiables pour les modes Acc1 et Acc2. Le mode grossier est très peu présent sur les distributions utilisées pour cet échantillon moyen, et les proportions ne sont pas réalistes et donc non représentées ici. Le pourcentage d'espèces solubles est évalué à partir de la somme des composés inorganiques solubles et du DOC. Inversement, le pourcentage de composés insolubles est évalué à partir de la somme de EC et de OC-DOC.

Nous pouvons voir que le mode Acc1 est principalement constitué de carbone organique, dont seulement 2% sont solubles, et le total de matière soluble pour ce mode s'élève à 21-25%. Le mode Acc2 a une composition inverse : principalement constitué de composés inorganiques solubles, la

proportion de matière insoluble qu'il contient est seulement de l'ordre de 17-21%. Le pourcentage de composés non analysés résultant de la présence de composés minéraux ou métalliques est significatif principalement pour les modes 1 et 2.5 µm ; pour les autres modes, le pourcentage de composés non analysés correspond d'une part à l'incertitude sur les mesures, et d'autre part au fait que ni le facteur de conversion entre carbone organique et matière organique, ni la masse d'eau pesée par gravimétrie à 50% de RH ne sont pris en compte.

	Mode Aitken	Mode Acc1	Mode Acc2	Mode 1µ	Mode2.5 µm	Total subµ
EC %gravi	20	9	5	3	1	8
OC %gravi	25	54	18	42	16	37
DOC %gravi	5	2	6	4	0	4
Inorg.soluble %gravi	23	18	59	41	35	35
% non mesuré	33	18	18	14	48	19
% soluble gravi	28	21	65	45	35	39
%soluble/somme	42	25	79	53	67	48
DOC/soluble	19	12	9	9	0	10
EC/insoluble	50	15	29	7	7	20

Tableau 2.4.3 : Contribution de chaque famille d'espèce chimique à la composition des modes formant le spectre dimensionnel moyen des particules d'aérosol, calculé à partir des concentrations massiques pesées Calculs sans application du facteur de conversion OC/OM.

Le même tableau peut être re-proposé en prenant en compte un facteur de conversion adapté pour que la différence entre la masse totale et la somme des composés analysés et de l'eau soit inférieure à 5% pour les particules submicroniques. Sachant que la quantité d'eau présente sur le mode le moins hygroscopique est moins importante que la quantité d'eau présente sur le mode « plus hygroscopique », nous avons choisi d'utiliser des fractions d'eau de 2% et 4% de la masse totale pesée respectivement pour les modes Acc1 et Acc2. Pour les autres modes, une fraction moyenne de 3% est utilisée pour le calcul. Nous voyons que le facteur de conversion est variable avec la taille des particules, pouvant indiquer la présence de composés carbonés de natures différentes suivant les modes sur lesquels ils se trouvent. Un calcul rigoureux montre que pour la majorité du carbone (situé sur le mode Acc1), le facteur de conversion est proche de celui que nous avons choisi pour convertir le carbone organique en masse organique lorsque nous avons fait un bilan en masse en fonction de l'origine des masses d'air dans le chapitre précédent. Après correction, la contribution de la fraction soluble aux modes Aitken, Acc1 et Acc2 est de 33-36, 21-22 et 69-74%.

	Mode Aitken	Mode Acc1	Mode Acc2	Mode 1µ	Mode2.5 µm	Total subµ
Facteur de conversion	2.0	1.3	1.6	1.2	2.5	
EC %somme	21	10	5	3	2	
OM %somme	42	68	21	48	53	
DOM %somme	11	3	10	5	0	
Inorg.soluble %somme	25	19	64	44	46	
% non mesuré	5	3	3	3	21	3
% soluble gravi	33	21	69	46	35	41
%soluble/somme	**36**	**22**	**74**	**49**	**46**	**44**
DOC/soluble	31	15	13	10	0	15

Tableau 2.4.4 : Contribution de chaque famille d'espèce chimique à la composition des modes formant le spectre dimensionnel moyen de la somme des espèces mesurées. Calculs avec application du facteur de conversion OC/OM. Les données principales utilisées dans ce tableau sont les % d'espèces solubles dans chaque mode.

II-4-2-1-2 Autres paramètres nécessaires à la description des modes

Nous avons calculé précédemment la solubilité caractéristique de chacun des modes à partir des données mesurées au puy de Dôme. Les autres paramètres d'entrée dans ExMix sont : la masse volumique, la masse moléculaire, le nombre d'ions libérés, et le coefficient osmotique (fixé ici par défaut à 1) de chacun des composés. Les caractéristiques de chaque classe de composés sont présentés dans le *Tableau 2.4.5*.

	DOC		$(NH_4)_2SO_4$ NH_4NO_3
	sub	super	
Densité g cm^{-3}	1.5	1.5	1.77
Masse moléculaire ($g.mol^{-1}$)	1500	3000	97.5
Nombre d'ions dissociés	4	4	2

Tableau 2.4.5 : Caractéristiques physico-chimiques des différents sels, nécessaires en entrée de modèle.

Les masses moléculaires pour les sels inorganiques solubles sont calculées pour les cinq modes (la proportion de chaque espèce de sels est sensiblement constante sur ces cinq modes) à partir de la composition médiane de l'aérosol décrite dans l'article 1: la moitié de la fraction inorganique soluble est constituée de sulfates, le tiers est constitué de nitrate et un sixième est constitué d'ammonium, en masse. En moles, cela correspond à 2 moles d'ammonium pour une mole de sulfate

plus une mole de nitrate (aérosol acide), donc un aérosol probablement constitué pour moitié de NH_4HSO_4 et pour moitié de NH_4NO_3. La masse molaire moyenne est donc de (115+80)/2=97.5 $g.mol^{-1}$. Le nombre d'ions dissociés pour la fraction soluble est proche de deux, puisque NH_4HSO_4 et NH_4NO_3 donnent deux ions.

Les composés organiques solubles représentant la mesure de DOC sont pour une fraction minoritaire des acides carboxyliques composés majoritairement des acides oxalique pour 50% (88 $g.mol^{-1}$), formique (45 $g.mol^{-1}$) et acétique (59 $g.mol^{-1}$). Une fraction du DOC est également composée d'espèces macromoléculaires assimilés à des substances humiques de poids moléculaires importants. (Zappoli, 2000). Néanmoins, ces composés macromoléculaires sont principalement présents sur les particules de gros diamètres, et donc a priori sur les modes 2.5 et grossier (S. Zappoli, communication personnelle). La contribution du DOC à la fraction soluble est inférieure à 10% sauf pour le mode Aitken, qui devrait être constituée de chaînes carbonées courtes, car non transformées. La contribution de la masse moléculaire du DOC à la masse moléculaire moyenne des composés soluble sera négligée, car présente en petites quantités ou proche de celle observée pour les sels inorganiques. Aucune donnée sur la densité du carbone organique soluble particulaire en atmosphère naturelle n'est publiée à ce jour. Puisque la densité du carbone organique total est estimée par Novakov et Penner (1993) à 1 $g.cm^{-3}$, nous considérons qu'une densité de 1.5 pour la fraction soluble de ce carbone organique est raisonnable. Cette valeur est proche de la densité de 1.4 utilisée par Dick, (2000). Le carbone organique soluble étant composé de molécules plus complexes que les composés inorganiques soluble, le nombre d'ions dissociés lors de sa solubilisation est estimé à 4.

Puisque nous n'allons pas utiliser le mode grossier à cause de la grande incertitude sur la mesure, nous allons travailler à partir d'un spectre de particules de 5 modes (Aitken, Acc1, Acc2 1 µm et 2.5 µm). Pour chaque mode, le modèle demande une solubilité moyenne, ainsi qu'un nombre d'ions dissociés, un poids moléculaire, et une densité relatifs à cette fraction soluble.

Ainsi, pour le cas (1) de mélange interne de particules, les caractéristiques de la fraction soluble de l'aérosol correspondra aux caractéristiques DOC et sels inorganiques, pondérées par leur fraction massique dans chacun des modes (*Tableau 2.4.6*).

Dans le cas (2), pour décrire correctement un mode constitué de deux types de composés distincts (fraction solubles et fraction insoluble), il faut définir deux modes situés sur le même diamètre, d'écarts types similaires mais de compositions différentes afin de schématiser la présence d'un mélange externe. Nous aurons donc en entrée du modèle ExMix dix modes dont la composition moyenne individuelle sera homogène. Les modes « solubles » ont une solubilité de 0.95, les modes insolubles une solubilité de 0.05. Les caractéristiques (nombre d'ions dissociés, etc.) des modes solubles seront les mêmes que celles définies précédemment dans le cas 1. Pour les modes « insolubles », toutefois, il nous faut définir la nature des composés représentant les 5% solubles de la masse totale. D'après la forme de la distribution en taille du carbone organique soluble, ces composés

semblent associés aux modes Aitken et Acc2. Nous considérerons donc les caractéristiques du DOC pour les modes Aitken et Acc2, et les caractéristiques de composés inorganiques solubles pour les autres modes. L'idée d'une condensation de vapeurs organiques sur ces modes ne semble pas aberrante, les autres modes carbonés pouvant être mélangés à des composés inorganiques par un processus différent.

	Aitken	Acc1	Acc2	1 µm	2.5 µm
Densité	1,69	1,73	1,73	1,74	1,77
Masse moléculaire	526	289	287	250	98
Nb ions dissoc	3	2	2	2	2
Solubilité	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
% mode soluble	36	22	74	46	46

Tableau 2.4.6 : Caractéristiques physico-chimiques de la fraction soluble des modes décrivant la distribution en taille de l'aérosol moyen

Il est important de noter que ces approximations sur les caractéristiques de la fraction soluble (nb ions, etc) n'ont pas beaucoup d'influence sur les résultats de la modélisation, et d'autant moins sur les modes carbonés insolubles, au vu de la faible contribution (5%) de cette fraction soluble.

II-4-2-1-3 Calcul du taux d'incorporation par ExMix

Le modèle ExMix est basé sur des distributions tridimensionnelles ; chaque point est une fonction $f(r_a, r_g, c)$ où r_a (rayon de l'aérosol initial), r_g (rayon de la gouttelette ou de l'aérosol hydraté), et c (composition chimique de l'aérosol de départ). Ainsi, pour toutes les gouttelettes de rayon r_g et composition chimique c, est gardé en mémoire le rayon de l'aérosol de départ r_a, de telle sorte que l'on peut calculer un spectre de taux d'incorporation de particules. Le calcul peut être appliqué aux conditions d'échantillonnage des campagnes de mesures : pour chaque classe de tailles de gouttelettes de diamètres supérieurs à 5 µm (diamètre de coupure du CVI), est calculé le rapport entre le nombre d'aérosols activés (ou grossis) et non activés (i.e. pas assez grossis pour être supérieur à 5 µm). La distribution du taux de fractionnement en masse ou en nombre est un quotient de deux spectres et donc ne dépend pas de l'unité. Nous allons donc pouvoir comparer les distributions de taux de fractionnement issues du modèle, directement avec les distributions de taux de fractionnement mesurés par les impacteurs.

II-4-2-2 Résultats : Etude par modélisation de l'influence du type de mélange sur la nucléation

Les conditions dynamiques utilisées pour cet échantillon moyen sont des conditions fréquemment observées sur le puy de Dôme. La masse d'air est amenée par un vent d'ouest temporellement et spatialement stable. En fait, ces conditions dynamiques correspondent aux conditions observées pour l'échantillon 7 que nous allons étudier dans le prochain paragraphe, et nous verrons alors le détail des champs de vent, de la position de la base du nuage, de la sursaturation, etc.
Les cas de mélange que nous allons étudier sont représentés *Figure 2.4.2* et *Figure 2.4.3*.

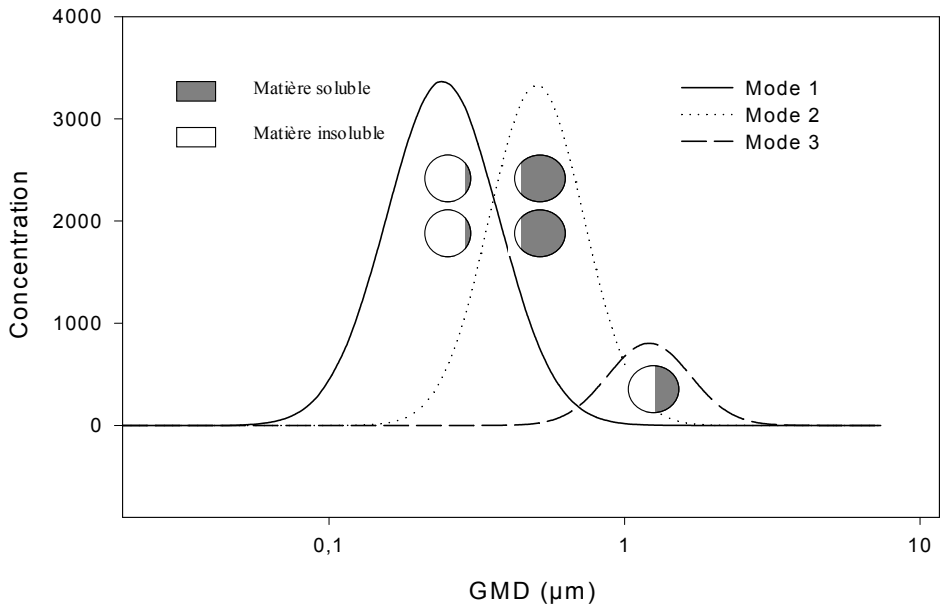


Figure 2.4.2 Schématisation d'un aérosol composé de trois modes en mélange interne : mode 1 à 10% d'espèces solubles (inorganiques et DOC), mode 2 à 90% soluble, mode 3 à 50% soluble.

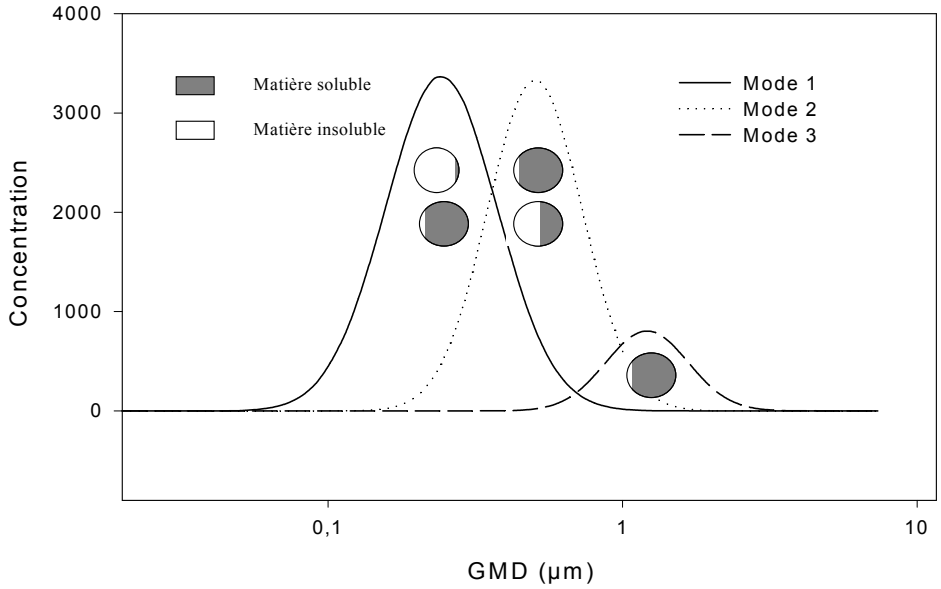


Figure 2.4.3 : Idem figure 2.4.2 en mélange externe :mode 1 contient 50% de particules à 90% solubles, et 50% des particules à 10% solubles ; le mode 2: 50% des particules à 90% insolubles, et 50% des particules à 50% solubles ; mode 3 :de 100% de particules à90% solubles.

II-4-2-2-1 Cas 1 : Mélange interne

Nous considérons dans ce cas que la distribution en taille de l'aérosol est une superposition de plusieurs modes (Aitken, Acc1, Acc2, grossier) de solubilités homogènes sur chacun des modes (*Figure 2.4.2*). Dans ce cas, lorsque l'on considère des diamètres proches du diamètre d'activation défini par Köhler, toutes les particules appartenant à cette classe de taille vont être activées (si elles rassemblent les conditions de taille et de composition nécessaires). On peut donc s'attendre à trouver une distribution de taux d'incorporation de particules en marche d'escalier. Cette vision du processus d'activation est parfaitement représentée par le modèle (*Figure 2.4.4*), ou l'on voit que toutes les particules de taille supérieure à une taille critique (ici une gamme réduite de tailles critiques de 45 nm à 65 nm), sont activées en nuage. Cette modélisation du processus d'activation n'est pas représentative de la réalité, puisque la section précédente nous a montré que la forme des taux d'incorporation des particules mesurés en fonction de leur taille n'était pas simplement une marche d'escalier.

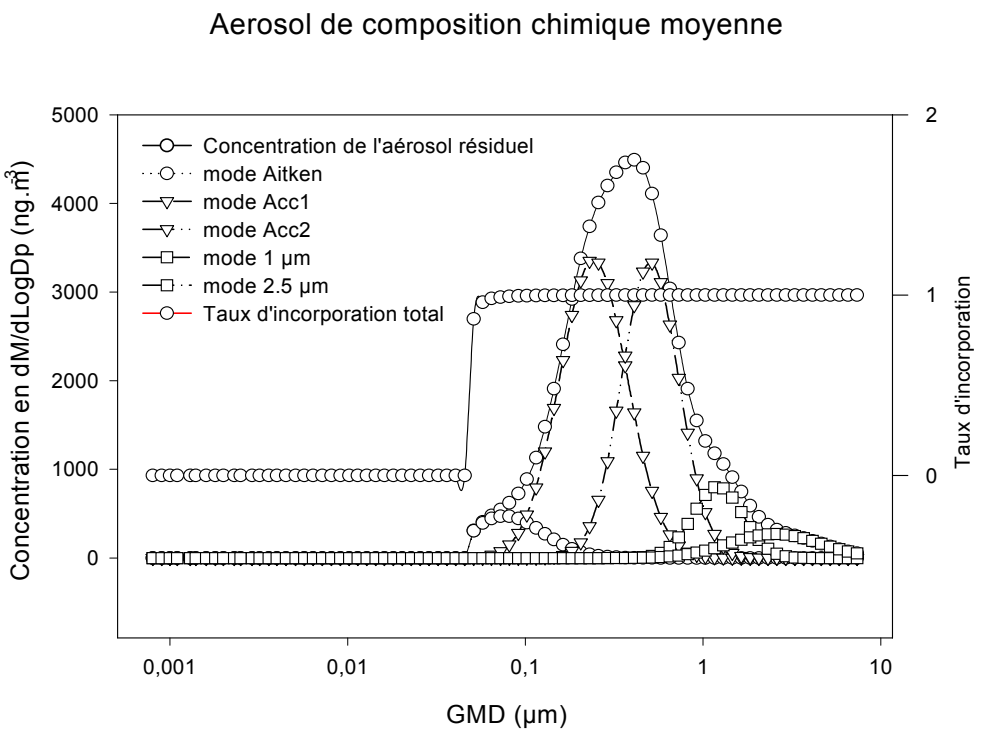


Figure 2.4.4 : Distributions en taille des particules résiduelles et taux d'incorporation modélisés en cas de mélange interne de particules pour un échantillon de composition moyenne.

II-4-2-2-2 Cas 2 : Mélange externe

Nous avons séparé chaque mode (Aitken, Acc1, Acc2,..) en deux « sous-modes » de solubilité différentes, de manière à simuler la présence d'un mélange externe. Dix populations d'aérosols différentes sont donc définies en entrée du programme. La simulation du taux d'incorporation des particules a alors une allure très différente (*Figure 2.4.5*). La première remarque porte sur le fait que le diamètre d'activation est plus bas que pour un mélange interne de particules (32 nm). A ce diamètre, seule la fraction la plus hygroscopique est activée. Entre 30 et 100 nm, le taux d'incorporation est inférieur à 0.5, et il coexiste des particules activées, et non activées. La deuxième remarque porte sur la décroissance du taux d'incorporation des particules supérieures à 2 µm. Cette décroissance n'était pas modélisée en mélange interne. Il semble que lorsque les grosses particules sont coexistantes en mélange externe, la compétition pour la vapeur d'eau soit défavorable aux particules insolubles.

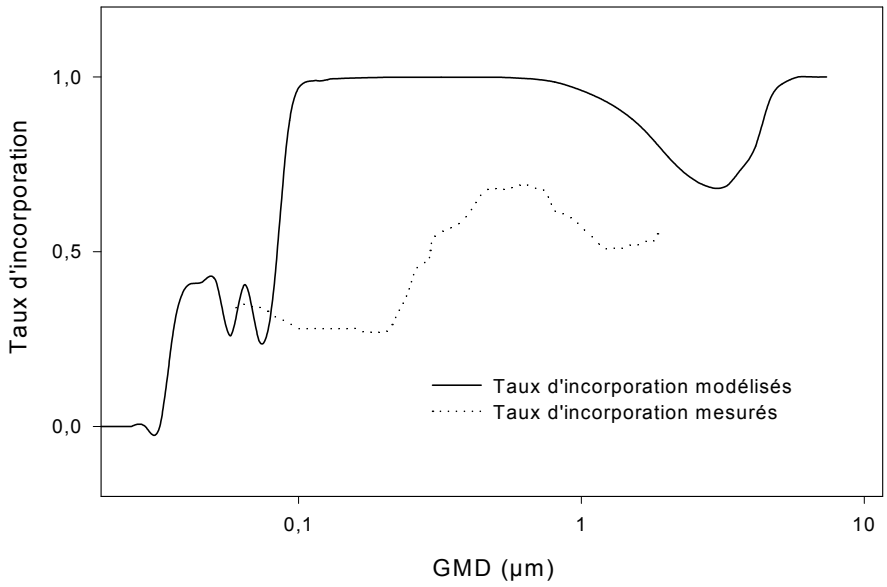


Figure 2.4.5 : Modélisation du taux d'incorporation des particules d'aérosol pour une composition chimique moyenne et dans le cas d'un mélange externe

En comparant ces taux d'incorporation modélisés aux taux moyens d'incorporation mesurés (résultant de la combinaison des taux d'incorporation mesurés pour les fractions inorganique et organique, pondérées par leur contribution à la composition chimique moyenne) (*Figure 2.4.5*), nous observons une divergence assez importante. Les taux d'incorporations modélisés sont surestimés pour une grande partie de la masse, comprise entre 0.2 et 0.8 µm. La composition chimique moyenne telle qu'elle est décrite par la solubilité de chaque fraction de composé, en mélange externe, ne suffit pas pour permettre à la théorie de croissance et d'activation des aérosols de rendre compte des taux d'incorporations moyens observés. Nous pouvons conclure de cette constatation :

(i) Soit que la théorie d'activation relative à l'*équilibre* de Köhler est incomplète, puisque toutes les données physico-chimiques de l'aérosol rassemblées ne décrivent pas correctement le processus,

(ii) Soit que la *dynamique* de la théorie de croissance des gouttelettes n'est pas convenablement modélisée par le coefficient de condensation des molécules de vapeur d'eau sur une surface d'eau pure,

(iii) Soit que la variabilité des taux de fractionnement est grande en fonction des conditions dynamiques, et l'étude d'un échantillon moyen ne rend pas compte de la réalité parce que les conditions dynamiques ne correspondent pas à celles que nous avons choisies.

L'hypothèse (ii) peut être étudiée immédiatement en modifiant la valeur du coefficient de condensation ; (iii) sera étudiée pour un échantillon en particulier, pour lequel les conditions dynamiques sont connues, ainsi que les taux d'incorporation, afin de déterminer si le facteur « dynamique de la masse d'air » est en effet le plus déterminant.

II-4-2-2-3 Prise en compte de la vitesse de condensation

Nous avons voulu observer l'influence d'une modification de la vitesse de croissance des gouttelettes, pouvant par exemple être induite par la formation d'un film de matière organique à sa surface. Puisque les taux d'incorporation sont surestimés par la modélisation, ce film de surface aurait une action de diminution de cette vitesse de condensation. L'hypothèse a premièrement été testée sur les modes solubles et insolubles des modes Acc1 et 1 µm, pour lesquels un pic de matière carbonée a été observé sur les distributions en taille. Cette hypothèse se traduit par une modification du coefficient d'accommodation de 0.04 (pour l'eau pure) à 0.02 et 0.03 pour les modes Acc1 et 1µm respectivement (cas (a)). La deuxième hypothèse (cas (b)) porte sur la modification du coefficient d'accommodation pour tous les modes *insolubles* (Aitken, Acc1, ..etc) de 0.04 à 0.01, ainsi qu'une légère modification de ce coefficient pour le mode soluble Acc1 et Acc2 (de 0.03 au lieu de 0.04). Les résultats (*Figure 2.4.6*) montrent que la deuxième hypothèse est la plus probable.

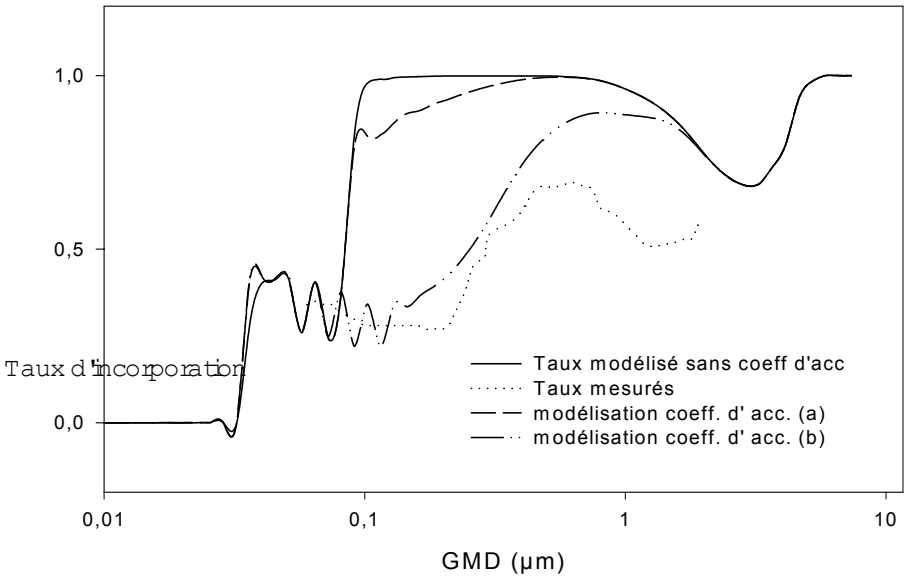


Figure 2.4.6: Taux d'incorporation modélisés et mesurés. Influence de la vitesse de condensation pour un échantillon de composition moyenne.

Nous observons une bien meilleure adéquation entre la prévision des taux d'incorporation et leur mesure dans le cas d'une modification des propriétés de surface des modes insolubles de toutes les tailles de particule (*cas (b)*). Du moins, la forme de la distribution en taille des ces taux d'incorporation est assez proche de la mesure, et l'on peut penser que la vitesse de condensation sur les particules carbonées est en effet très inférieure à la vitesse de condensation sur une surface d'eau pure.

II-4-3 Conditions dynamiques adaptées : échantillon 7

Nous allons à présent nous intéresser à un échantillon particulier dont nous connaissons les propriétés chimiques, ainsi que les conditions dynamiques qui le caractérisent. Nous disposons d'un cas de mesure (échantillon 7) pour lequel nous avons accès, par gamme de taille, aux paramètres d'entrée :

- la masse totale de l'aérosol pesé
- la fraction de carbone total et organique

mais aussi aux paramètres de sortie :

- le taux d'incorporation de la masse totale d'aérosol en nuage
- le taux d'incorporation des espèces carbonées

II-4-3-1 Données en entrée

L'échantillon 7 a été analysé en masse totale par gravimétrie en phases interstitielle et résiduelle et en composés carbonés. En posant l'hypothèse que la contribution des composés minéraux et du carbone organique dissous est faible en regard des concentrations en composés inorganiques soluble et en composés organiques, nous avons les caractéristiques suivantes :

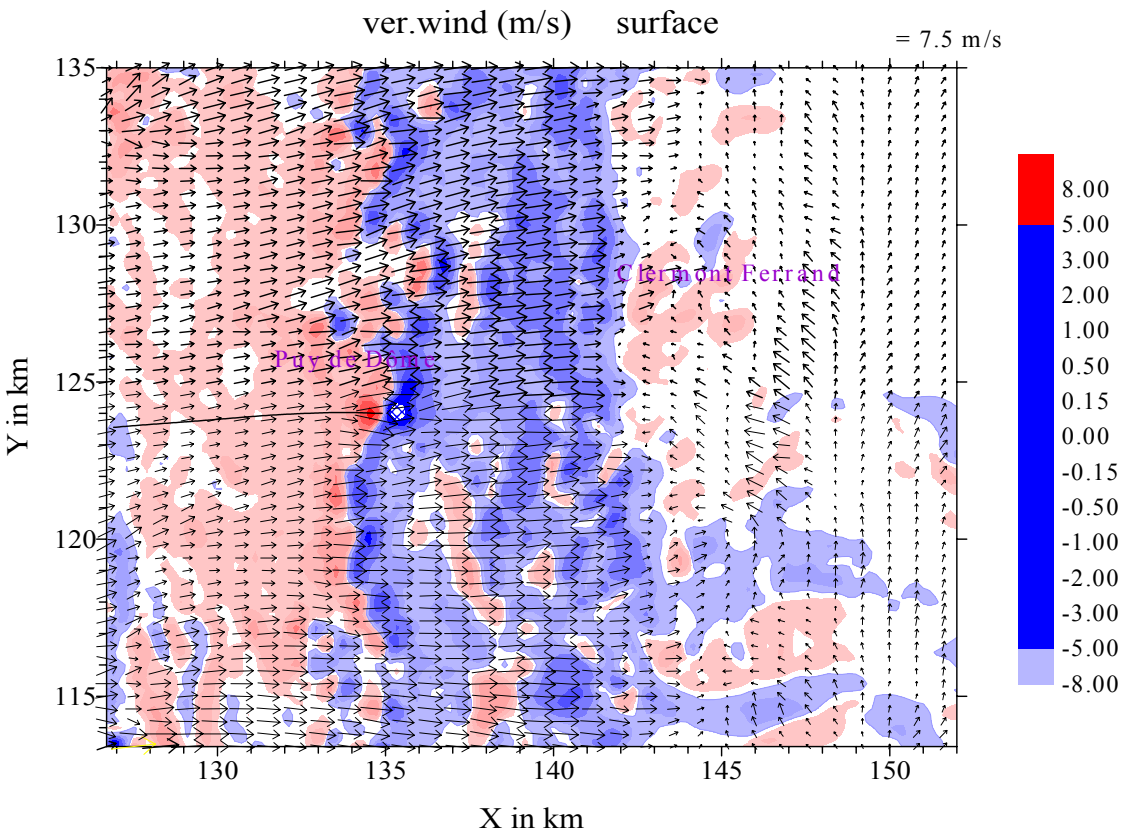
dM/dLog	Mode Aitken	Mode Acc1	Mode Acc2	Mode 1µ	Mode2.5 µm
Dp (µm)	0.075	0.24	0.45	1.1	3
Ecart type	1.65	1.54	1.45	1.38	1.3
Amplitude	150	6500	900	1200	320
% mode soluble	12.5	65	94	93	93

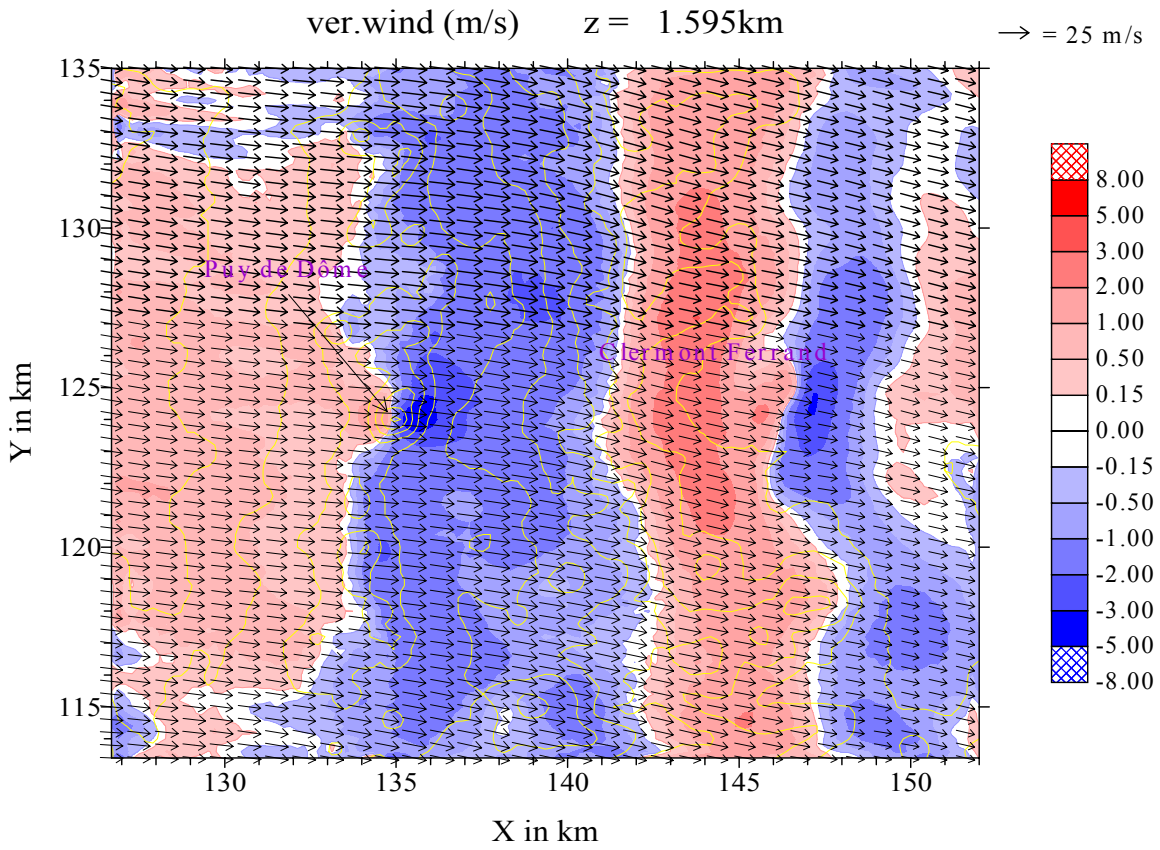
Tableau 2.4.7 : Caractéristiques des modes composant la distribution massique des aérosols mesurée par gravimétrie de l'échantillon 7, la fraction occupée par le mode soluble est calculée comme la différence entre gravimétrie et carbone mesuré.

Bien que nous ayons moins d'information sur la chimie, nous avons une idée plus réaliste des conditions dynamiques pour cet échantillon en particulier. Les caractéristiques propres à chaque fraction (solubilité, densité, etc) sont les mêmes que celles qui ont été présentées pour l'échantillon moyen.

II-4-3-2 Conditions dynamiques

Pour obtenir un contenu en eau de 0.2 g.m^{-3} moyen mesuré pendant la période d'échantillonnage, le modèle donne une base de nuage à 1300 m, une vitesse verticale de 1 m s^{-1} à la base et de 3.5 m s^{-1} au sommet du puy de Dôme. La sursaturation maximale résultante de ces conditions est déterminée pour chaque condition de composition chimique de l'aérosol et varie entre 1.2 et 1.5%.





Figures 2.4.7 et2.4.8 : Exemple de champs de vitesses de vents pour l'échantillon 7, champs en surface et champs à 1600m d'altitude.

Les *Figures 2.4.7 et 2.4.8* représentent un exemple de trajectoires du vent calculées à la surface et à 1600 m d'altitude pendant la collecte de l'échantillon 7. Ces trajectoires ont été calculées pour toute la période d'échantillonnage avec des intervalles de temps de 6 heures, et montrent une bonne stabilité sur cette période. Le flux d'ouest est maintenu de manière stable et permet de considérer ces conditions dynamiques comme représentatives de la période de collecte des aérosols.

II-4-3-3 Résultats

II-4-3-3-1 Cas 1 : mélange interne

De même que pour l'échantillon de composition chimique moyenne, nous avons modélisé les taux d'incorporation des particules récoltées pendant l'échantillonnage des 05 et 06/04/01.

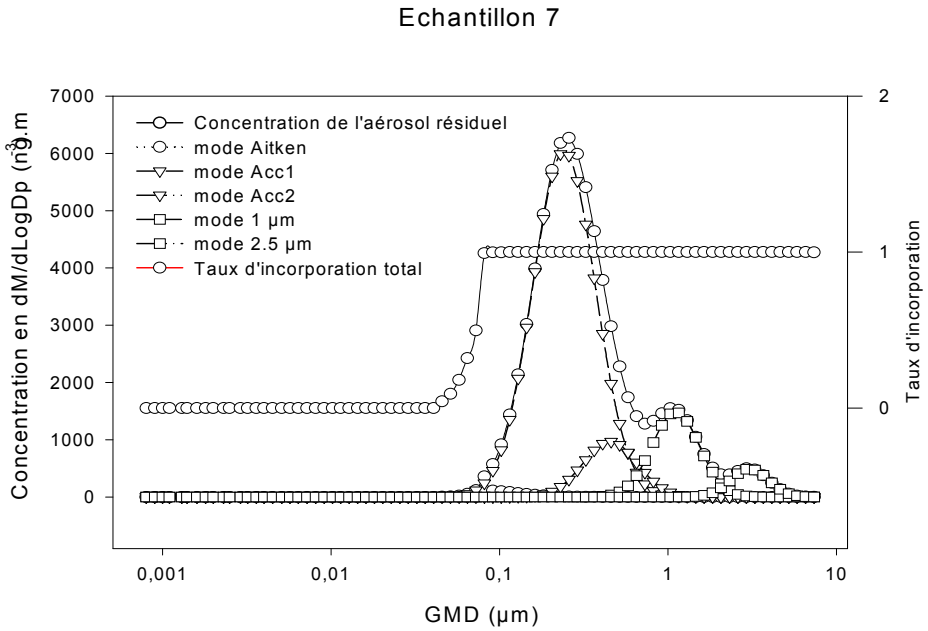


Figure 2.4.9 : Distributions en taille des particules résiduelles et taux d'incorporation modélisés en cas de mélange interne de particules pour l'échantillon 7.

Le mode Aitken est moins important que pour l'échantillon moyen (d'où une diminution de la taille du diamètre d'activation attendue), mais comporte une fraction de particules solubles également moins important (d'où une augmentation de la taille du diamètre d'activation attendue). Nous constatons sur la *Figure 2.4.9* que la « pente » du taux d'incorporation est plus faible entre 40 et 80 nm que pour l'échantillon moyen. Le diamètre des plus petites particules activées est plus faible (40 nm au lieu de 45 nm) et celui des plus grandes particules non activées plus grand (80 nm au lieu de 65 nm).

II-4-3-3-2 Cas 2 : mélange externe

Comparé au cas précédent, nous observons les différences suivantes :

(1) la fraction de particules supérieures à 2 µm non activées est moins marquée pour l'échantillon 7 que pour l'échantillon moyen.

(2) en mélange externe comme en mélange interne, le diamètre d'activation est plus petit.

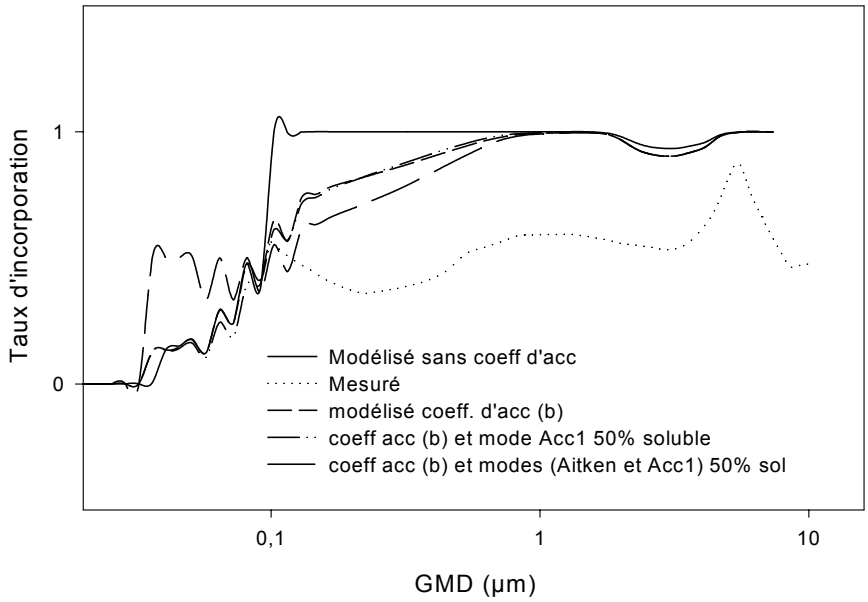


Figure 2.4.10 : Modélisation de la distribution en taille de l'aérosol résiduel et du taux d'incorporation des particules d'aérosols pour l'échantillon 7 (05 et 06/04/2001) dans le cas d'un mélange externe.

Les taux d'incorporation *mesurés* sont toujours inférieurs à 1, contrairement aux taux d'incorporation modélisés pour les particules supérieures à 100 nm. Le modèle ne parvient pas à modéliser la différence de comportement des particules suivant leur appartenance au mode moins hygroscopique (Acc1) ou au mode plus hygroscopique (Acc2) observé sur les mesures. Par conséquent, comme pour l'échantillon moyen, les concentrations en particules résiduelles sont surestimées par la modélisation, autant pour le mode Acc1 que pour le mode Acc2. Les mesures portant sur les particules appartenant au mode Aitken ne sont assez fiables pour pouvoir les comparer au modèle. Il en est de même pour les particules supérieures à 2 µm.

D'autre part, le fait de prendre en compte une modification de la vitesse de croissance pour les modes comportant principalement du carbone n'améliore pas significativement la simulation. La quantité de carbone mesurée rapportée à la gravimétrie a pu être mal évaluée (sous estimée) au vu des incertitudes sur les deux mesures. Dans le cas de l'échantillon moyen, les proportions de matière soluble et insoluble étaient calculées par rapport à la somme des composés analysés. Nous avons voulu savoir quelle aurait été la simulation dans le cas où nous aurions en effet sous estimé la fraction d'espèces carbonées. Le comportement des particules de cet échantillon dans le cas d'un mode Acc1 à 50% de matière insoluble a donc également été simulé et montre que les taux d'incorporations obtenus

sont très similaires de ceux observables cas (b). Le mode Acc1 étant particulièrement chargé en masse totale de particules par rapport à l'échantillon moyen, il est en fait étonnant que les taux d'incorporation mesurés soient si élevés. La possibilité d'un mode Aitken faiblement concentré et faiblement soluble pourrait expliquer cette observation. En fait, lorsque l'on simule une plus forte solubilité du mode Aitken, l'effet sur l'incorporation des particules du mode Acc1 est beaucoup plus important que les modifications sur le mode Acc1 lui même (*Figure 2.4.10*), et la distribution des taux d'incorporation simulés est plus proche dans sa forme de la distribution mesurée.

II-4-4 Conclusion

L'influence de la structure chimique de l'aérosol sur le taux d'incorporation a été observée, sous l'angle de l'effet d'un mélange interne ou externe de particules et de la modification de la vitesse de condensation des molécules de vapeur d'eau sur la surface des gouttelettes.

La connaissance du type de mélange améliore grandement la cohérence entre les observations et les simulations. La prise en compte d'un aérosol en mélange externe de particules plutôt qu'en mélange interne permet de mieux simuler par le modèle la forme de la distribution en taille du taux d'incorporation mesuré. En comparant les résultats de modélisation pour un échantillon moyen et pour un échantillon particulier, nous voyons qu'en cas de mélange interne, la prise en compte d'une dynamique adaptée n'augmente pas significativement la qualité de la prédiction.

Toutefois, même en cas de mélange externe, et quelque soit la précision de la description chimique en terme de solubilité des composés en présence, le processus d'activation n'est pas correctement modélisé sur la base de la théorie de Köhler si l'on considère que le coefficient de condensation des molécules est celui défini par rapport à une surface d'eau pure. Il est nécessaire de considérer une vitesse de croissance de la gouttelette inférieure à celle calculée pour l'eau pure pour que la différence de comportement entre les modes Acc1 et Acc2 puissent être simulée.

Geremy et al (2000) avaient fait intervenir un entraînement homogène pour expliquer les résultats de la campagne CIME. L'entraînement d'une fraction d'air sec dans le nuage n'a pas pu être étudié dans le cadre de ce travail. Toutefois, comme mentionné dans la section précédente, nous observons pour une même gamme de taille une différence nette entre la composition des particules interstitielles et la composition des particules résiduelles qui ne peut pas être expliquée par l'entraînement.

Enfin, la quantité et la nature (soluble/insoluble) des particules d'Aitken influe grandement sur l'incorporation des particules dans les modes accumulation. La connaissance de la chimie du mode Aitken est donc importante, même pour des considérations de masse d'aérosols incorporés. Or, en raison de la faible masse considérée, la composition chimique du mode Aitken est justement très mal connue. Un développement instrumental sur la chimie des particules ultra-fines serait extrêmement

utile. Une étude plus poussée de la sensibilité du modèle de croissance et activation aux différents paramètres en jeu serait également nécessaire, mais sort du cadre de ce travail et sera entrepris dans le cadre d'une autre thèse (C. Saugues, LaMP).

Chapitre 3

Chimie Multiphasique

La présence de la phase aqueuse atmosphérique modifie de manière primordiale le comportement des espèces chimiques dans la troposphère. Cependant, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les mécanismes d'incorporation et de transformation des polluants dans la phase aqueuse sont mal quantifiés. Nous allons, dans ce chapitre, nous concentrer sur la compréhension des interactions entre la phase gaz et la phase liquide des nuages, et chercher à comprendre le devenir des gaz dissous lors de l'évaporation des nuages. De plus, nous avons voulu savoir dans l'étape ultérieure de croissance de la gouttelette quel était le rôle de ces particules dissoutes dans l'équilibre gaz liquide observé.

La première section de ce chapitre rappellera brièvement les concentrations habituellement mesurées dans chacune des phases, ainsi que les répartitions entre phases, et les réactions en phase aqueuse rencontrées en atmosphère naturelle. La description du protocole expérimental fera l'objet de la deuxième section, notamment l'instrumentation mise en place au sommet du puy de Dôme pour séparer la phase interstitielle gazeuse de la phase résiduelle issue de l'évaporation des gouttelettes. Les résultats seront évoqués dans leur globalité dans l'article 3, composant la troisième et dernière section de ce chapitre.

Première section

III-1 Etat des connaissances

La composition chimique des gouttelettes de nuage dérive aussi bien de phénomènes physiques d'absorption et de volatilisation à l'interface air/gouttelette, que de phénomènes chimiques de réaction en phase liquide ou gaz qui interagissent de manière complexe. Il serait nécessaire d'étudier séparément chacun des mécanismes, afin de tenter de comprendre les observations ce qui n'est évidemment pas faisable hors du laboratoire. Ici, nous nous intéresserons à l'origine des composés présents dans la phase liquide pour comprendre les mécanismes d'absorption.

Nous allons dans un premier temps donner un aperçu très général des concentrations mesurées en nuage, à la fois pour les phases gazeuse et liquide (les concentrations en phase aérosol étant discutées dans la première partie), mesurées dans les sites similaires au site du puy de Dôme. Dans un deuxième temps, nous étudierons les répartitions (ou fractionnements) gaz/solide et gaz/liquide théoriques et observés en atmosphère naturelle. Enfin, nous nous intéresserons à la phase liquide, et aux mécanismes pouvant expliquer les répartitions entre phases observées.

III-1-1 Concentrations atmosphériques

III-1-1-1 Phase gazeuse

Les méthodes analytiques pour la mesure de la phase gazeuse atmosphérique sont innombrables et il serait beaucoup trop ambitieux et hors contexte de vouloir en faire ici une présentation exhaustive. Notons simplement que la mesure des gaz atmosphériques requiert soit une instrumentation de mesure spécifique à chaque composé gazeux (O_3, SO_2, H_2O_2, NO_x,…..) permettant une mesure en continu des concentrations, soit une instrumentation moins spécifique mais permettant la détection de plusieurs composés gazeux simultanément. C'est le cas des tubes dénudeurs, des « filter pack » (filtres imbibés) ou des chambres à brouillard (ou chambres à nébuliser). Nous utiliserons ces dernières dans cette étude, et leur fonctionnement sera décrit dans la prochaine section. Ces méthodes, basées sur un échantillonnage suivi d'une analyse, nécessitent des temps de prélèvement de plusieurs dizaines de minutes voir plusieurs heures. Nos mesures diffèrent en cela de celles faites durant l'expérience CIME.

Le Tableau 3.1.1 résume les niveaux de concentration observés dans les sites d'altitude similaires au site du puy de Dôme pour les espèces solubles auxquelles nous nous intéresserons dans cette étude. Les espèces dominantes varient en fonction des sites mais nous pouvons noter que les acides carboxyliques légers (HCOOH et CH_3COOH) sont souvent en concentrations plus fortes que les espèces inorganiques (SO_2, NH_3, HNO_3), et constituent une fraction beaucoup plus importante de la phase gaz que de la phase particulaire (cf. chapitre 1). Les concentrations gazeuses sont spatialement homogènes, et leur amplitude temporelle pour un même site dépasse rarement un ordre de grandeur. Notons néanmoins, que les gaz tels que HCl, HNO_3 et NH_3 HCOOH dont le rôle dans la chimie de la troposphère est fondamental ne sont documentés sur des sites de haute troposphère que de manière sporadique lors de campagnes intensives. Pour ces gaz, les méthodes utilisées pour le prélèvement sont très variables. Il existe donc un besoin d'intercalibration entre les méthodes de prélèvement existantes. Ce point sera abordé dans le prochain chapitre.

Les concentrations gazeuses mesurées au Puy de Dôme par Voisin et al. (2000) sont du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées pour des sites similaires.

$ng.m^{-3}$		SO_2	HNO_3	NH_3	HCl	HCOOH	CH_3COOH
Kleiner Fledberg	(1)		520-3600	< 220			
Sonnblick	(2)	150±150-700±1150	75±75-430±430	40±14-200±165			
Mauna Loa, Hawaii	(3)					154-850	230-916
Kleiner Fledberg	(4)	3000-12000	180	< 220		225-2250	300-3000
GDF	(5,6,7)	410-630	77-1030	70-690		250-1200	340-950
PDD	(8)	175-320	70-90	600-900	100-45000	500-800	700

Tableau 3.1.1: Récapitulatif des niveaux de concentrations gazeuses des composés usuels, mesurés sur les sites d'altitude en Europe ***hors nuage*** *(1) Wobrock et al. (1994), campagne intensive de deux semaines, Octobre-Novembre 1990. tubes denudeur.(2) Kasper et al. (1998), mesures hivernales parmi des mesures en continu sur deux ans, méthode du « filter pack » (3) Norton et al. 1992, campagne de trois semaines (mai 1992), denudeurs.*
Et mesures ***en nuage*** *(4) Wobrock et al. (1994) et Fuzzi et al (1994), campagne intensive de deux semaines, Octobre-Novembre 1990. SO_2 mesures en continu (chemiluminescence), NH_3 and HNO_3 tubes denudeurs, acides organiques : chambres à nébuliser (5) Cape 97, campagnes intensives avril – mai 97, denudeurs (6) Wells 97, avril-mai 1993, denudeur (7) Laj 97 « Cloud processing »,campagne intensive avril-mai 1997, mesures en continu (8) Voisin 2000, campagne intensive, denudeurs et chambres à nébuliser pour tous les composés.*

III-1-1-2 Phase liquide

Le Tableau 3.1.2. résume les concentrations en composés chimiques mesurées dans la phase liquide des nuages échantillonnés dans différents sites dont les principaux sites d'altitude en Europe. Les gouttelettes sont fréquemment échantillonnées à l'aide d'impacteurs à nuage, basés sur l'impaction des hydrométéores sur une ou plusieurs plaques par pompage de l'air à échantillonner à travers une fente. Nous avons également travaillé avec un impacteur à brouillard dont le fonctionnement sera détaillé dans la prochaine section. Nous présenterons uniquement les résultats d'études issues de ce type d'échantillonnage, par soucis d'homogénéité.

Les concentrations mesurées dans les gouttelettes de nuage étant la somme des contributions gazeuse et particulaire, et dépendant du contenu en eau, il n'est pas étonnant de trouver une grande variabilité dans les valeurs mesurées pour un même site, un même auteur et un même événement nuageux. Il en résulte que les concentrations mesurées en phase liquide sont beaucoup plus variables que les concentrations en phase gazeuse et l'on peut trouver des variations de presque deux ordres de grandeur pour un même site et auteur.

mg/l		pH	SO_4^{2-}	NO_{3-}	NH_4^+	Na^+	Cl^-	OA	OC	BC
Mt Sonnblick Autriche	(1)		3.0-6.8							0.85-1.1
	(2)		0.56-10.1						1.6-5.2	
	(3)							0.24-0.56		
Jungfraujoch Suisse	(4)		2.6	0.64	0.30					
	(5)		0.086-11.3	0.03-3.6	0.066-2.7		0.003-2.9			
Mt Rax Autriche	(6)									1.1-1.4
Kleiner Feldberg Allemagne	(7)	3.8	5.8	11.3	3.3	1.1	3.0			
Puy de Dôme France	(8)	3.5-6.5	0.4-35	0.3-62	0.3-38	0.05-5.2	0.2-12.8		1-10	
Atlantic Espagne	(9)	3.7-5.2	9-94	1.4-26.3	0.4-6.1	10.3-52	18.7-84			
Great Dun Fell Angleterre	(10)	3.6-4.8	3.8-23	3.1-21	1.6-11.5					
Mt Rigi Suisse	(11)	3-6	2.6	0.64	0.30	0.14	0.19			
White Face USA	(12)	3.6-3.9	2.4-6.7	8.7-13	0.6-1.6					
Mt. Norikura Japon	(13)		0.04-3.6	0-3.2	2.10^{-4} -2.3	2.10^{-3}-0.99				

Tableau 3.1.2 : Niveaux de concentration des gouttelettes de nuage dans divers sites. (1) Hitzenberger 2000 Fall96-spring97 (2) Kasper-Giebl et al (2000) (3) Limbeck and Puxbaum (2000) (4) Baltenberger 98 (5) Poulida et al., 1998.(6) Hitzenberger (2001) (April99-March00) (7) Wobrock et al., 1994 (8) Laj, 2000 and Claustre, 2002 (9) Bower et al., 2000 (10) Laj et al, 1997 (11) Collett et al., 1993 (12) Monhen; 1989 (13) Minami et Ishizaka 1996

La composition chimique des gouttelettes est à l'image de la composition atmosphérique en phases gaz et particulaire. La fraction inorganique comprend en général de 40 à 70% de la concentration totale en solutés, le reste étant représenté par les composés organiques (Fuzzi et Zappoli, 1996), et dans une moindre mesure par des composés minéraux (Wurzler et al., 1997), des métaux et complexes métalliques (Erel et al., 1993) et des entités biologiques (Fuzzi, 1997). Une grande partie des composés inorganiques est représentée par les espèces SO_4^{2-}, NO_3^- et NH_4^+ dans les masses d'air continentales, et par les espèces Na^+ et Cl^- dans les masses d'air marines (plus de 50% de la concentration en solutés).

Les composés solubles inorganiques sont bien documentés dans la phase aqueuse (Chandler et al., 1988 ; Chandler et al., 1988 ; Collett et al., 1993 ; Collett et al., 1995 ; Erel et al., 1993 ; Fuzzi et al., 1992 ; Fuzzi et al., 1994 ; Fuzzi et al., 1997). Elbert et al. (2000) rassemblent 101 références d'auteurs ayant mesuré les concentrations de composés inorganiques principaux dans la phase aqueuse des nuages et brouillard depuis 1984. Les composés organiques solubles organiques ont fait l'objet de

plusieurs études, plus rares et en majorité récentes. Pourtant, la fraction représentée par les composés organiques peut être conséquente (Aneja, 1993 ; Fuzzi et Zappoli, 1996 ;Novakov et Penner, 1993 ;Novakov et Corrigan, 1996 ; Hadi, 1995 ; Cruz, 1997). Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la fraction identifiée de ces composés organiques est faible et la variété de composés présents est grande.

La composition chimique des gouttes n'est pas uniforme et l'on mesure expérimentalement des grandes variations de concentration suivant la taille des gouttes (Collett et al., 1995 ; Laj et al., 1998 ; Schell et al., 1997 ; Fuzzi et al., 1998). Cependant, les distributions en taille de la composition des gouttelettes restent rares et peu précises en raison de la difficulté à séparer les différentes tailles de gouttelettes, de la multitude d'analyses à mettre en œuvre, de l'intégration dans le temps des prélèvements et des réactions en phase aqueuse post-prélèvement qui s'en suivent. Les tailles des gouttelettes rencontrées peuvent s'étendre sur des gammes de diamètres de 5 à 50 µm et ne permettent pas l'utilisation de collecteurs standards. Des techniques alternatives complexes ont été utilisées pour avoir accès à la dépendance en taille de la concentration des gouttes. Martinsson (1997) mesurent expérimentalement l'évolution d'un spectre d'aérosol vers un spectre de gouttelettes à l'aide d'un DAA (Droplet Aerosol Analyzer). Ils obtiennent un spectre de gouttelettes qui est fonction du spectre d'aérosols de départ. Gieray et al. (1997) constatent que pour un aérosol d'origine marine, les grosses gouttelettes sont issues des particules de sel de mer, et les petites gouttelettes sont issues de particules contenant du sulfate et du MSA. En général, l'analyse des ions majeurs montrent que la distribution en taille de la composition chimique des gouttelettes a gardé en mémoire la distribution des CCN. Toutefois, la dépendance en taille de la concentration est complexe ; elle est le résultat du mécanisme de croissance des gouttes et de la cinétique réactionnelle, de la composition des phases gazeuses et particulaires (Ogren et al., 1992). Il semble qu'il n'existe pas de mesures de distribution « type » de la composition des gouttelettes de nuage en fonction du type de masse d'air portant le nuage, comme il peut en exister pour les aérosols.

III-1-2 Fractionnement Gaz/Gouttelette

Approche théorique du fractionnement

Le fractionnement d'une espèce chimique X entre phase gaz et phase liquide tel qu'il est *mesuré in-situ* est défini comme :

$$f_{mesuré} = \frac{[X]_{aq}}{[X]_{aq} + [X]_{g}} \tag{3.1.1}$$

Où [X]aq est la concentration en phase aqueuse (M) et [X]g est la concentration en phase gazeuse (atm.). Si l'équilibre thermodynamique du système est atteint, la concentration du composé X en phase liquide est en relation avec sa concentration en phase gazeuse d'après la relation d'équilibre théorique de Henry :

$$K_H=[X]_{aq}/P_x \qquad (3.1.2)$$

où P_X est la pression partielle de l'espèce X dans la phase gazeuse (atm.), $[X]_{aq}$ est la concentration de l'espèce X dans la phase aqueuse ($mol.l^{-1}$), et K_H est la constante de Henry ($mol.l^{-1}.atm^{-1}$), définie pour l'espèce X à une température donnée.

Une fois en solution, le composé solubilisé peut se dissocier, entraînant un déplacement de l'équilibre liquide/gaz vers une plus grande quantité de gaz dissous. On définit donc une « pseudo constante de Henry H*, prenant comme $[X]_{aq}$ les concentrations en phase liquide de toutes les formes de composés contenant l'espèce X. Cette pseudo constante de Henry dépend donc du pH de la solution. Pour un acide, les réactions suivantes sont donc considérées :

$$[AH]_{gaz} \rightleftarrows [AH]_{liq} \qquad K_H \qquad (3.1.3)$$

$$[AH] \rightleftarrows [A^-]+[H^+] \qquad Ka \qquad (3.1.4)$$

La pseudo-constante de Henry H* est donc définie comme :

$$K_H* = \frac{[AH]_T}{P_{AH}} = \frac{[AH]_{aq}+[A^-]_{aq}}{P_{AH}} = K_H(1+\frac{Ka}{[H^+]}) \qquad (3.1.5)$$

Pour une base, le même raisonnement donne la relation suivante :

$$K_H* = \frac{[B]_T}{P_{AH}} = \frac{[B]_{aq}+[BH^+]_{aq}}{P_{AH}} = K_H(1+\frac{Kb[H^+]}{Kw}) \qquad (3.1.6)$$

Où Kw est la constante de dissociation de l'eau. Et enfin, pour un diacide, on peut calculer que :

$$K_H* = \frac{[AH_2]_T}{P_{AH}} = \frac{[AH_2]_{aq}+[AH^-]_{aq}+[A^{2-}]_{aq}}{P_{AH}} = K_H(1+\frac{Ka_1}{[H^+]}+\frac{Ka_1Ka_2}{[H^+]^2}) \qquad (3.1.7)$$

Les constantes de Henry à 298 K rapportées dans la littérature pour les composés qui nous intéressent sont données Tableau 3.1.3, ainsi que les constantes de dissociation (les réactions correspondantes à ces constantes sont également données dans l'article 3). La dépendance de ces valeurs de constantes de réaction avec la température est grande, et ces valeurs doivent être recalculées pour une température donnée, d'après la relation de Van't Hoff:

$$K(T) = K(298)\exp\left[-\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298}\right)\right] \qquad (3.1.8)$$

Les coefficients de Van't Hoff ($\Delta H/R$) correspondant à chaque constante sont également données Tableau 3.1.3. Notons que certains de ces coefficients ne sont pas disponibles dans la littérature. Nous utiliserons dans ce cas les constantes à température standard.

Constantes d'équilibre	SO_2/SO_3^{2-}	NH_3/NH_4^+	HNO_3/NO_{3-}	HCl/Cl^-	$H_2C_2O_4/C_2O_4^{2-}$	$HCOOH/HCOO^-$	CH_3COOH/CH_3COO^-
$K_{H(298)}$ (mol L^{-1} atm^{-1})	1.23	58	$1.5\ 10^5$	1.1	$5\ 10^8$	$3.7\ 10^3$	$5.0\ 10^3$
ΔH/R (K)	-3120	-4085	-8700	-2023	-	-5700	-5890
Référence	(1)	(1)	(2)	(3)	(4)	(2)	(6)
Constantes de dissociation							
Ka (mol L^{-1})	$1.7\ 10^{-2}$/ $6.3\ 10^{-8}$	$1.7\ 10^{-5}$	22	$1.7\ 10^6$	$5.9\ 10^{-2}$/ $6.4\ 10^{-5}$	$1.8\ 10^{-4}$	$1.8\ 10^{-5}$
ΔH/R (K)	-2090/ -1510	-4325	-	-6889	-	-150	-46
Référence	(1)	(1)	(1)	(3)	(5)	(1)	(1)

Tableau 3.1.3 : Constantes d'équilibre de Henry et constantes de dissociation des principaux composés en jeu dans la chimie multiphasique en nuage naturel. (1) Chameides, 1984(2) Jacob, 1986 (3) Marsh et Mc Elroy, 1985 (4) Saxena et Hildemann, 1996 (5) Weast, 1984 (6) Graedel et Goldberg, 1983

Un changement d'unité permettant d'exprimer P_X comme une concentration atmosphérique (ng.m^{-3} d'air) homogène à la concentration atmosphérique liquide (ng.m^{-3} d'air) nous amène à la définition du fractionnement théorique $f_{théorique}$ suivante (Warneck, 1986):

$$f_{théorique} = \frac{1}{1 + \frac{12.10^6}{K_H * .T.LWC}} \tag{3.1.9}$$

Où K_H est en mol.l^{-1}.atm^{-1}, LWC est en g.m^{-3} et T en K.

Ainsi, le fractionnement théorique entre phase liquide et phase gazeuse, basé sur l'équilibre de Henry et les réactions de dissociations, dépend du pH de la phase liquide (pour les acides et les bases), du contenu en eau du nuage et de la température.

On dispose de courbes théoriques de fractions aqueuses d'un composé en fonction du pH pour divers contenus en eau. Pour des pH compris entre 4 et 6 et un contenu en eau de 0.1 g m^{-3}, la fraction solubilisée de l'ammoniac est comprise entre 0.8 et 1 et décroît pour des pH plus grands et des contenus en eau plus faibles; ainsi, en nuage naturellement acide, l'équilibre NH_3/NH_4^+ est tel que la majorité de l'espèce est sous forme de NH_4^+ en phase liquide. Il en est de même pour l'acide nitrique, puisque sa fraction solubilisée est de 1 à partir d'un pH de 3 et dès un contenu en eau de 0.01 g.m^{-3}. La fraction liquide de l'acide formique pour les même pH et le même contenu en eau est faible mais augmente fortement avec le pH (0 à pH 4, 0.1 à pH5 et 0.65 à pH 6), sa répartition en nuage naturel sera donc beaucoup plus variable.

Il est rare que les phases gaz et liquide soient en équilibre en atmosphère naturelle (Facchini et al., 1992 ;Keene et al., 1995 ;Laj et al., 1997 ;Munger et al., 1995 ;Noone et al., 1991 ;Ricci et al., 1998 ;Rao et Collett, 1995 ;Winiwarter et al., 1992 ;Winiwarter et al., 1994), on parle de sur-saturation ou sous-saturation de la phase liquide par rapport à la phase gaz. Le *coefficient de saturation* (noté q) est défini comme le rapport entre la concentration aqueuse mesurée et la concentration aqueuse théorique, issue de l'équilibre de Henry :

$$q_X = \frac{[X]_{\text{mesurée}}}{H_X^* P_X} = \frac{[X]_{mesurée}}{[X]_{théorique}} \quad \text{(Winiwarter et al., 1994)} \qquad (3.1.10)$$

On parle également de *rapport de saturation*, qui compare les fractionnements théoriques et expérimentaux, cette notion semble moins sensible à l'incertitude sur la mesure de concentration gazeuse que la notion de coefficient de saturation, puisqu'elle compare les rapports $[X]_{liquide}/[X]_{tot}$ théoriques et mesurés (Equation 3.1.11).

$$R = \frac{f_{th}}{f_{mesuré}} \qquad (3.1.11)$$

Il a été mis en évidence que des concentrations globales (bulk C°) issues de nuages dans lesquels chaque gouttelette individuelle est en équilibre au niveau de la solubilité peuvent être soit sous-saturées, soit sur-saturées par rapport à la phase gaz. La sous-saturation apparente (q<1) serait plutôt observée lorsque la variabilité temporelle du LWC est importante, et la sur-saturation apparente serait plutôt observée lorsque le pH varie avec la taille de la gouttelette (Pandis et Seinfeld, 1991). L'influence de la variabilité du LWC sur la sous-saturation de la phase aqueuse a été remise en cause expérimentalement par Ricci et al. (1998), ainsi que l'influence de la variation du pH avec la taille des gouttelettes. Cette dernière étude montre en effet le rôle de l'aérosol sur la sursaturation apparente dans les gouttelettes. En fait, les équilibres sont si peu proches de la théorie, que les valeurs de q sont habituellement représentées pour un même composé et pour un même pH sur une échelle Log, et peuvent s'étendre sur plusieurs ordres de grandeur.

La présence de glace modifie la répartition des espèces entre les phases. On observe un dégazage plus ou moins important d'espèces chimiques lors du passage d'une gouttelette de l'état liquide à l'état glace. La quantité dégazée est variable et déterminée par le coefficient de rétention. Ce coefficient n'est connu que pour très peu d'espèces chimiques. Si les conditions cinétiques le permettent, on atteint ainsi un nouvel équilibre de Henry. Nous n'aborderons pas ici les problèmes posés par la présence de la phase glace. Cette problématique a été abordée en détail lors de l'expérience CIME (Laj et al., 2001). Notons néanmoins que les coefficients de rétention mesurés par Voisin et al., (2000) montrent généralement des valeurs proches de 1 pour les espèces considérées.

Fractionnements mesurés

Nous ferons ici référence aux résultats de 4 campagnes de mesures orientées sur l'étude du fractionnement gaz/gouttelettes :

- La campagne CHEMDROP, qui eu lieu dans la vallée du Po en 1994, s'est attachée à décrire le fractionnement des espèces inorganiques et organiques en brouillard dans une zone fortement anthropisée. Ces fractionnements sont basés sur la mesure de la phase liquide issue d'impacteurs à brouillard, de la phase gaz et particulaire interstitielle à l'aide de prise interstitielles (Jaeschke et al., 1998 ; Ricci et al, 1998).
- La campagne Great Dun Fell en Angleterre (1993), dans des nuages orographiques. La stratégie d'échantillonnage mise en œuvre fût l'échantillonnage des aérosols et des gaz en amont, au sein, et en aval du nuage orographique formé, afin de déterminer les transformations dues au passage dans un cycle nuageux (Cape et al., 1997; Laj et al., 1997).
- La campagne Kleiner Feldberg (1990) fût très similaire à la campagne du puy de Dôme du point de vue (1) du site (nuage orographique à 825 m a.s.l.) et (2) des méthodes d'échantillonnage (CVI, inlet interstitiel et impacteur à brouillard) (Fuzzi et al., 1994; Hallberg, 1994).
- enfin, la campagne de mesure CIME (sommet du puy de Dôme 1997-1998) est une source de données comparables aux nôtres, bien que l'objet des mesures aient été l'étude des répartitions multiphasiques en nuage froid (Voisin et al., 2000 ; Laj et al., 2001).

Les fractionnements mesurés lors de ces différentes études seront énoncés dans ce paragraphe. Le bref rappel des conditions d'échantillonnage permettra d'avoir un regard critique sur les valeurs qui ont résulté de ces campagnes de mesure.

En terme d'écart à l'équilibre (Equation 3.1.10), plusieurs ordres de grandeurs de différence ont été trouvés pour des gaz tels que SO_2, NH_3 ou H_2O_2, montrant soit une sous-saturation, soit une sursaturation de la phase liquide par rapport à la phase gaz (Facchini et al., 1992 ; Keene et al., 1995 ; Laj et al., 1997 ; Munger et al., 1995 ; Noone et al., 1991 ; Ricci et al., 1998 ; Rao et Collett, 1995 ; Winiwarter et al., 1992 ; Winiwarter et al., 1994). D'importants écarts à l'équilibre ont également été observés pour les espèces HCOOH et CH_3COOH. Voisin et al. (2000) trouvent de très importantes sous-saturation de la phase gaz par rapport à la phase liquide pour la plupart des espèces solubles, avec des coefficients de saturation descendant jusqu'à 10^{-6}. Les espèces moins solubles telles que les acides carboxyliques montrent des écarts à l'équilibre moins importants, dépendants du pH et de l'espèce considérée. Par contre, sur toute la gamme de pH, les espèces de S (IV) mesurées dans la phase liquide montrent une sur-saturation par rapport à la phase gaz.

Les Tableaux 3.1.4 et 3.1.5 rassemblent les différentes gammes de coefficient de saturation mesurés pour quelques composés, et pour des pH proches des extrêmes mesurés dans les gouttelettes de nuage (4 et 6). D'autres variables que la solubilité et la réactivité en phase aqueuse influencent la répartition des composés dans chaque phase du nuage. A moins que ces composés ne soient très solubles ou très insolubles, la cinétique de ces variables comparée à la cinétique du temps de vie d'une gouttelette dans le nuage est un facteur important. Ricci et al. (1998) montrent ainsi que si le fractionnement de NH_4^+ est effectivement dépendant du pH, le fractionnement du NO_3^- ne l'est pas. Le fractionnement de NH_4^+ est dépendant de la concentration en NH_4^+ provenant de l'aérosol et il y a en fait dégazage de NH_3 même si la gouttelette est acide. Inversement, le fractionnement du NO_3^-, proche de l'équilibre, est imposé par la limitation de transfert de masse à l'interface eau/air.

	q	LWC ($g.m^{-3}$)	Sites	Auteur
S (IV)	0.01-1	0.25	variés	Winiwarter et al. (1994)
	0.3-80	0.1-0.7	Great Dun Fell	Laj et al (1997)
	1	0.2-0.8	Puy de Dôme	Voisin et al. (2000)
NH_4^+	$R=5.10^{-3}$-0.05	0.25	variés	Winiwarter et al. (1994)
	5.10^{-2} (sursaturation)	0.2	Po Valley	Ricci et al. (1998)
	0.01 (sous saturation)		Po Valley	Jaeschke et al (1998)
	Sous-saturation	>0.2	Puy de Dôme	Laj et al. (2001)
	2.10^{-2}	0.2-0.8	Puy de Dôme	Voisin et al. (2000)
NO_3	R=1	0.2	Po Valley	Ricci et al. (1998)
	2.10^{-6}	0.2-0.8	Puy de Dôme	Voisin et al. (2000)
H_2O_2	$2\ 10^{-7}$-$1\ 10^{-5}$	0.2-0.8	Puy de Dôme	Voisin et al. (2000)
HCOOH	1	0.25	variés	Winiwarter et al. (1994)
	0.5-2	0.1-0.7	Great Dun Fell	Laj et al (1997)
	2.10^{-2}	0.2-0.8	Puy de Dôme	Voisin et al. (2000)
CH_3COOH	1	0.25	variés	Winiwarter et al. (1994)
	0.01-0.5	0.1-0.7	Great Dun Fell	Laj et al (1997)
	0.2	0.2-0.8	Puy de Dôme	Voisin et al. (2000)

Tableau 1.3.4 : Valeurs de coefficients de saturation traduisant l'écart à l'équilibre de Henry, pour différents sites dans la littérature pour un pH proche de 4.

	q	LWC ($g.m^{-3}$)	Sites	Auteur
S (IV)	0.1	0.1-0.7	Great Dun Fell	Laj et al (1997)
	0.1	0.2-0.8	Puy de Dôme	Voisin et al. (2000)
NH_4^+	0.5	0.25	variés	Winiwarter et al. (1994)
	$R=10^{-3}$	0.2	Po Valley	Ricci et al. (1998)
	0.3		Po Valley	Jaeschke et al (1998)
	2.10^{-2}	0.2-0.8	Puy de Dôme	Voisin et al. (2000)
NO_3	1	0.2	Po Valley	Ricci et al. (1998)
	1.10^{-7}	0.2-0.8	Puy de Dôme	Voisin et al. (2000)
HCl	1.10^{-8}	0.2-0.8	Puy de Dôme	Voisin et al. (2000)
HCOOH	5.10^{-2}	0.25	variés	Winiwarter et al. (1994)
	4	0.1-0.7	Great Dun Fell	Laj et al (1997)
	1.10^{-3}	0.2-0.8	Puy de Dôme	Voisin et al. (2000)
CH_3COOH	0.1	0.25	variés	Winiwarter et al. (1994)
	0.2	0.1-0.7	Great Dun Fell	Laj et al (1997)
	0.1	0.2-0.8	Puy de Dôme	Voisin et al. (2000)

Tableau 3.1.5 : Valeurs de coefficients de saturation traduisant l'écart à l'équilibre de Henry, pour différents sites dans la littérature pour un pH proche de 6

On voit ainsi qu'expérimentalement les valeurs d'écart à l'équilibre sont très variables et complexes suivant les situations. De plus, une incertitude élevée sur l'une des mesures du composé (en particulier lorsque le composé se trouve très majoritairement dans l'une des phases) produit une erreur importante sur le coefficient de saturation, qui est la comparaison entre la phase liquide mesurée et théorique connaissant la $C°_{gaz}$. Ceci est la source de nombreuses erreurs d'interprétation des sur- ou sous-saturations dans les nuages.

Une difficulté majeure pour rendre compte des répartitions observées est due à l'instabilité temporelle des fractionnements, qui sont fonctions de la concentration en gaz, de la maturité du nuage, des variables météorologiques fluctuantes etc. Toutefois, nous pouvons constater que dans toutes les études, la théorie décrivant la répartition des espèces entre phase gazeuse et phase liquide, basée sur la loi de Henry, ne parvient pas à rendre compte des répartitions observées en atmosphère naturelle. Les écarts à l'équilibre de Henry sont assez grands pour ne pas être seulement dus à la cinétique des transferts de masse à l'interface, et pour que l'on cherche alors à comprendre quelle est la nature des phénomènes physiques et chimiques qui n'ont pas été pris en compte dans cette théorie.

Nous allons donc dans un premier temps nous attacher à décrire l'ensemble des réactions observées en phase aqueuse (en plus des équilibres de dissociation), qui pourraient influencer les équilibres de

phase des composés étudiés dans les sections précédentes. Dans un deuxième temps, afin d'étudier l'influence de la présence d'une phase solide dissoute dans les gouttelettes sur l'équilibre des phases, nous allons nous intéresser aux mesures de contributions gazeuses et particulaire à la composition de gouttelettes de nuage.

III-1-3 Réactions dans la phase liquide des gouttelettes et « cloud processing » des différents composés

Au delà de la dissociation des composés incorporés dans la phase liquide, plusieurs réactions importantes ont pour effet d'affecter l'équilibre chimique de la gouttelette de manière considérable. Les réactions potentielles en phase aqueuse sont très nombreuses et ne seront évidemment pas exposées exhaustivement dans ce manuscrit. Seules les réactions nécessaires à l'interprétation des résultats observés pendant la campagne seront présentées, en particulier celles impliquants le SO_2, les NOx, le NH_3, et certains composés organiques.

Le Soufre

La majeure partie des études sur le soufre ont été faites dans les années 80 à la suite des problèmes d'acidification des précipitations (Jacob, 1986, Calvert, 1985). Le soufre (IV) (SO_2, HSO_3-) peut être oxydé par l'ozone dissous, par H_2O_2, par des peroxydes organiques CH_3OOH ou $CH_3C(O)OOH$, par l'oxygène dissous (réaction catalysée par le fer et le manganèse, toujours présents en petite quantité), par des radicaux OH, ou par NO_2 (Seinfeld, 1998). Toutes ces réactions mènent à un état du soufre oxydé S (VI) et stable. Les voies d'oxydation sont plus ou moins importantes en fonction du pH et des concentrations des divers oxydants. Aux pH mesurés au puy de Dôme (entre 4 et 6), et en présence de H_2O_2, NO_2 et O_3 de concentrations égales à 1 ppb, l'oxydation prédominante du soufre (IV) en soufre (VI) est l'oxydation par H_2O_2 (Seinfeld, 1998). De nombreux travaux mettent en évidence une production de soufre (VI) en nuage, principalement par le peroxyde d'hydrogène (Daum et al., 1984 ; Dutkiewicz et al., 1995 ; Laj et al., 1997), mais aussi par l'ozone (Jacob et al., 1987). Sur un site tel que le puy de Dôme, on constate qu'après incorporation, SO_2 est consommé par sa réaction avec H_2O_2 (Laj et al., 2001), avec une consommation plus forte lorsque le pH est plus bas (Laj et al., 1997 ; Warneck, 2000). Toutefois, en hiver sur ce site, les concentrations en H_2O_2 sont faibles (en général inférieures à 1 ppb), et les concentrations en NO_x et O_3 sont inférieures à la limite de détection, limitant la production de sulfate.

HSO_3^- et SO_3^{2-} réagissent avec le formaldéhyde dissous pour donner le HMS qui est un acide fort complètement dissocié en nuage en HMSA. Le HMSA peut réagir avec OH^- pour donner du SO_3^- et du formaldéhyde à partir de pH proches de la neutralité (presque jamais atteinte en nuage naturel). Le

soufre analysé par les méthodes usuelles dans la phase liquide l'est sous forme de soufre oxydé de la forme S (VI). Si le soufre est présent sous forme de HSO_3^-, SO_3^{2-}, ou HMSA, alors il n'est pas « vu » par la méthode d'analyse utilisée dans ce travail. Ce point sera abordé section 2.

Les Composés azotés oxygénés

L'oxydation des NO_x en NO_3^- et NO_2^- en phase aqueuse est lent et négligeable dans le lessivage des NO_x ou dans l'acidification du nuage (Seinfeld et Pandis, 1998). L'acide nitrique, en revanche, est un acide fort très soluble, produit de l'oxydation des NO_x. En phase aqueuse il est essentiellement présent sous forme de l'ion nitrate. L'acide nitreux est moins soluble, il est présent en phase aqueuse sous forme de l'ion nitrite pouvant être oxydé par O_3 pour former NO_3^-. D'autre part, il a récemment été mis en évidence que la production d'ions nitrate en solution pouvait être initiée par la présence d'acide pernitrique, présent en phase gaz pour des températures assez basses. Il est donc possible que cette réaction soit favorisée au Puy de Dôme, à cause des basses températures observées, par rapport à d'autres sites, tels que la vallée du Pô par exemple. Les réactions impliquées sont les suivantes :

$$(HO_2) + (NO_2) \leftrightarrow (HNO_4)_g$$

La solubilisation et la dissociation de HNO_4 dans les gouttelettes donnant H^+ et NO_4^- est aisée (Logager et Sehested, 1993), et sa réaction avec le soufre IV (Amels et al., 1996), peut être une réaction importante en haute atmosphère, contribuant significativement à l'oxydation du soufre dans le cas d'un environnement sous influence polluée (Leriche et al., 2000).

$$HNO_4 + HSO_3^- \rightarrow NO_3^- + HSO_4^- + H^+$$

Les Composés azotés réduits NH_3/NH_4^+

Le gaz ammoniac $(NH_3)_g$ n'est pas facilement oxydable dans l'atmosphère, à la différence du dioxyde de soufre (SO_2) et des oxydes d'azote. Néanmoins, $(NH_3)_g$ se dissout aisément dans les gouttelettes de nuage, et neutralise ainsi l'acidité de celles ci produite par les réactions du soufre et des oxydes d'azote.

La formation du sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$, ou d'un composé mixte tel que le NH_4SO_4 a lieu entre autre lors de la dissolution et réaction de NH_3 dans l'eau des gouttelettes, elle est prépondérante sur la formation de nitrate d'ammonium. La formation de sulfate d'ammonium est une réaction irréversible, puisque les sels de sulfate ne sont pas volatils dans les conditions atmosphériques (Wells et al., 1997).

Les Composés organiques

Pendant longtemps, l'étude des phénomènes d'oxydation des Composés Organiques Volatils (COV) dans la troposphère s'est limitée au domaine de la phase gazeuse homogène. Aujourd'hui, les principales étapes de ces mécanismes sont bien connues en ce qui concerne les espèces à courte chaîne carbonée. De jour, cette oxydation s'effectue en particulier par attaque des radicaux OH. Elle s'accompagne de la formation de composés organiques oxygénés (composés carbonylés ou hydroxycarbonylés, peroxydes, etc...) eux-mêmes oxydables de façon similaire pour former en bout de chaîne du CO ou du CO_2. Les différentes étapes de cette oxydation s'accompagnent de la formation de radicaux peroxy (HO_2) ou peroxy organique (RO_2). Ces radicaux jouent un rôle déterminant puisqu'ils interviennent dans les cycles photocatalytiques initiés par les oxydes d'azote (NO et NO_2), et participent donc à l'accumulation d'ozone troposphérique, lui-même source de nouvelles oxydations.

Si les recherches sont actuellement bien avancées dans le domaine de la photochimie des COV en phase gazeuse homogène, elles sont tout à fait balbutiantes en ce qui concerne les échanges entre phases et la réactivité en phase condensée. Depuis le début des années 90, ces deux derniers thèmes connaissent un essor du fait de la publication de plusieurs travaux de modélisation faisant état des connaissances en matière de photochimie multiphasique des COV et démontrant l'importance de son impact sur la capacité oxydante de la troposphère (Lelieveld et Crutzen, 1991 ; Crutzen et Lawrence, 2000). Ces modèles ont pu montrer que les flux de formation et de destruction des espèces chimiques sont fortement modifiés suivant que l'on considère un système monophasique gazeux ou un système multiphasique. Ainsi, l'oxydation des COV solubles en phase aqueuse forme systématiquement des acides carboxyliques, alors qu'en phase gazeuse, ces acides ne sont formés que par ozonolyse des alcènes. La production d'acides organiques en phase aqueuse peut être si importante qu'elle provoque une sursaturation dans la gouttelette et émission d'acides vers la phase gazeuse (Jacob, 1986).

Outre des travaux théoriques, des mesures de terrain ont plus récemment considéré une approche multiphasique et ont suggéré l'importance de la prise en compte de la photochimie en phase aqueuse couplée à celle en phase gazeuse pour expliquer de fortes diminutions des teneurs d'ozone dans l'air interstitiel des nuages (Acker et al., 1995; Möller et al., 1996; Mauldin et al., 1997), et la sursaturation des gouttelettes d'eau en H_2O_2 dans un nuage orographique (Laj et al., 1997).

Les réactions chimiques des composés oxygénés sont extrêmement nombreuses et ne peuvent bien sur être résumées ici. Notons simplement qu'il existe des sources d'acides carboxyliques intrinsèques à la phase nuage. Une des réactions les plus importantes est initiée par l'attaque de $OH_{(aq)}$ sur le formaldéhyde hydraté :

$$H_2C(OH)_2 + OH_{(aq)} \xrightarrow[O2]{} HCOOH_{(aq)} + HO_{2(aq)} + H_2O$$

D'un autre coté, l'acide formique formé réagit rapidement à nouveau avec $OH_{(aq)}$ pour donner du CO_2 et HO_2, précurseur de H_2O_2.

$$HCOOH_{(aq)} + OH_{(aq)} \xrightarrow[O2]{} CO_2 + HO_2 + OH^- \text{ (ou } H_2O)$$

En considérant les constantes de réaction des transformations de l'acide formique en solution et les équilibres de Henry pour l'acide formique et le formaldéhyde, on obtient une production globale d'acide formique pour des pH usuels et un rapport P_{HCHO}/P_{HCOOH} habituel de 10. On constate en effet en pratique que HCOOH est produit en nuage, et facilite la production de H_2O_2 (Laj et al., 1997). Le dégazage de HCOOH augmente lorsque le pH baisse. CH_3COOH se dissout puis dégaze lors de la dissipation du nuage (Laj et al., 1997). H_2O_2 est consommé par la réaction avec le soufre, mais il produit en phase aqueuse par l'intermédiaire de HCOOH, instaurant un équilibre.

III-1-4 Contributions particulaire/gaz à la concentration de la gouttelette

Les gouttelettes de nuage, formées par nucléation hétérogène puis condensation de vapeur d'eau et autres composés gazeux, ont une composition chimique qui est fonction de ces deux processus et des réactions qui ont lieu dans le milieu aqueux. Si les gouttelettes atteignent une taille suffisante pour précipiter, les composés présents dans cette phase liquide seront éliminés du réservoir atmosphérique. Il est donc important de connaître la phase origine (particulaire/gazeuse) des composés qui sont lessivés.

D'après Krämer et al., 1995, environ 30 à 40% de la masse totale (soluble et insoluble) des composés analysés dans la phase liquide des gouttelettes provient de la phase particulaire, alors que le reste provient des gaz incorporés. Kasper-Giebl et al. (1999) analysent la contribution des composés gazeux non pas dans les gouttelettes mais dans les précipitations, et trouvent que 89 à 96 % du sulfate est issu de la phase particulaire, alors que 88 à 96 % du nitrate est issu de la dissolution de l'acide nitrique gazeux et 49 à 71 % de l'ammonium est issu de la phase particulaire. Husain et al. (2000) mesurent à Whiteface Mountain, N.Y., une contribution de 72 % de l'aérosol à la composition de la gouttelette, et 28% due à la production de SO_4 en phase liquide à partir de SO_2 gazeux, pour des concentrations en SO_2 et H_2O_2 de 1.4 ppb et 1.1 ppb respectivement et un pH de 3.5. Pour les acides organiques, leur présence dans les gouttelettes implique qu'ils soient incorporés majoritairement à partir de la phase gaz, puisque leur répartition hors nuage est fortement déséquilibrée vers la phase gazeuse, à l'exception de l'oxalate. Aucune étude n'a évalué la contribution gazeuse aux concentrations des

gouttelettes de nuage pour ces composés. Nous nous proposons dans la suite de ce chapitre de fournir des données de contributions spécifiques au site su puy de Dôme, aussi bien pour les composés inorganiques solubles majeurs cités ci-dessus (SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+) que pour des composés inorganiques mineurs et quelques acides organiques.

III-1-5 Conclusions

L'approche théorique de l'équilibre ne permet de rendre compte des fractionnements observés expérimentalement entre phase liquide et phase gazeuse. Des écarts à l'équilibre de plusieurs ordres de grandeur sont observés, sans que les limitations de transfert de masse et les approximations de valeur intégrées dans le temps ne puisse les expliquer.

Les mécanismes les plus efficaces impliqués dans le contrôle de la concentration liquide des gouttelettes sont les mécanismes d'incorporation de particules par nucléation, et d'incorporation de gaz en phase liquide pour répondre à l'équilibre imposé par la loi de Henry. Parce que le transfert de masse pour ces deux mécanismes est connu avec une incertitude importante, l'estimation de la composition d'une gouttelette de nuage est délicate. Les facteurs influençant la composition chimique des gouttelettes sont rarement documentés. Les études négligent soit la contribution particulaire à la concentration liquide (principalement des études dynamiques de modélisation, mais aussi des études de calcul de contribution gazeuse (Krämer, 2000 ; Husain et al., 2000)), soit la contribution gazeuse à la gouttelette (principalement des études de la capacité des particules à jouer le rôle de noyaux de nucléation en nuage). Ces approches sont évidemment contradictoires, et il est nécessaire d'estimer la contribution de chacune des phases particulaire et gazeuse à la concentration des gouttelettes. Nous proposons dans ce travail un montage expérimental permettant de découpler chacune de ces contributions.

Deuxième section

III-2 Matériel, Méthodes et Stratégie de prélèvement

Le fractionnement des espèces chimiques entre les différents compartiments du nuage est le résultats de mécanismes physiques (équilibre de Henry, limites de transfert de masse…) et chimiques complexes. Si l'on veut pouvoir quantifier les proportions d'une espèce dans l'une ou l'autre des phases du nuage, un échantillonnage simultané de toutes les phases en présence est nécessaire. Un tel échantillonnage se heurte à des problèmes complexes puisque la mesure elle même implique parfois un transfert de phase. De plus, et il s'agit là d'un problème majeur déjà mentionné dans le chapitre précédent, les espèces se trouvent souvent, suivant leur solubilité, très majoritairement dans une phase ou l'autre du nuage. Il faut donc, pour mesurer un taux de fractionnement réaliste, que les techniques permettent la mesure dans la phase minoritaire, mais également s'assurer que l'incertitude sur la mesure dans la phase majoritaire ne dépasse pas la concentration dans la phase minoritaire. La stratégie d'étude expérimentale devient alors tout à fait cruciale.

Nous traiterons dans ce chapitre de l'approche expérimentale utilisée au puy de Dôme. Elle repose sur la multiplication des systèmes de prélèvement permettant un recoupement indépendant de toutes les mesures. La description des prises d'entrées CVI, RJI et WAI, menée dans le chapitre précédent, sera complétée ici par la présentation des impacteurs à gouttelettes ainsi que des méthodes de prélèvement et de caractérisation des espèces gazeuses en aval des prises d'entrée. Parce que cette étude est basée sur la comparaison de concentrations issues de plusieurs types d'instruments de prélèvement, un effort particulier sera à nouveau apporté à la calibration des appareils ; pour les mêmes raisons, une réflexion particulière portera sur les artefacts possibles lors de chaque mesure.

III-2-1 Dispositif de prélèvement

III-2-1-1 Stratégie générale

L'étude repose sur la détermination des concentrations gazeuses, liquides et particulaires à partir :

- De deux séries de chambres à nébuliser permettant l'échantillonnage des gaz. Une première série de chambres à nébuliser est placée en aval du RJI afin de mesurer les concentrations gazeuses interstitielles, la seconde série de chambres à nébuliser est placée en aval du WAI afin d'échantillonner les concentrations de gaz évaporés des gouttelettes de nuage en addition des concentrations gazeuses interstitielles (concentrations totales). La différence entre les concentrations des deux séries de chambres permet de déduire les concentrations des gaz issus de l'évaporation des gouttelettes.
- D'un impacteur à brouillard permettant d'avoir accès aux concentrations en phase liquide. Ces concentrations correspondent à la dissolution des particules au sein des gouttelettes mais aussi aux gaz dissous et aux produits de réactions en phase aqueuse.
- D'un impacteur en cascade en aval du CVI tel qu'il a été décrit dans les chapitres précédents. Il permet d'évaluer la quantité de résidus solides, pouvant être assimilés comme la contribution particulaire à la concentration des gouttelettes.

La Figure 3.2.1 suivante illustre l'ensemble de l'installation. Les impacteurs en cascade et les prises d'entrée CVI, RJI et WAI ayant été décrits dans les sections précédentes, nous nous intéresserons ici à la description des chambres à nébuliser et de l'impacteur à gouttelettes.

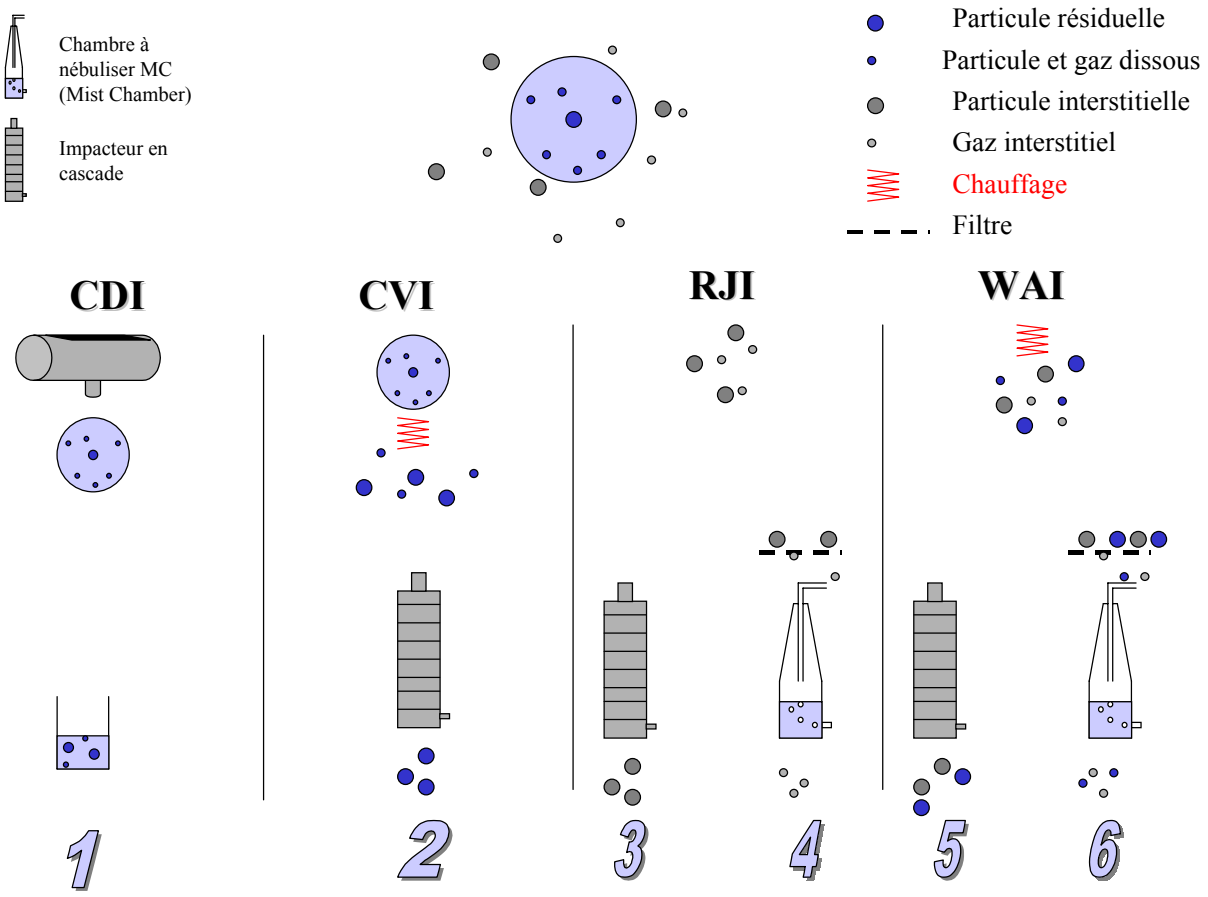
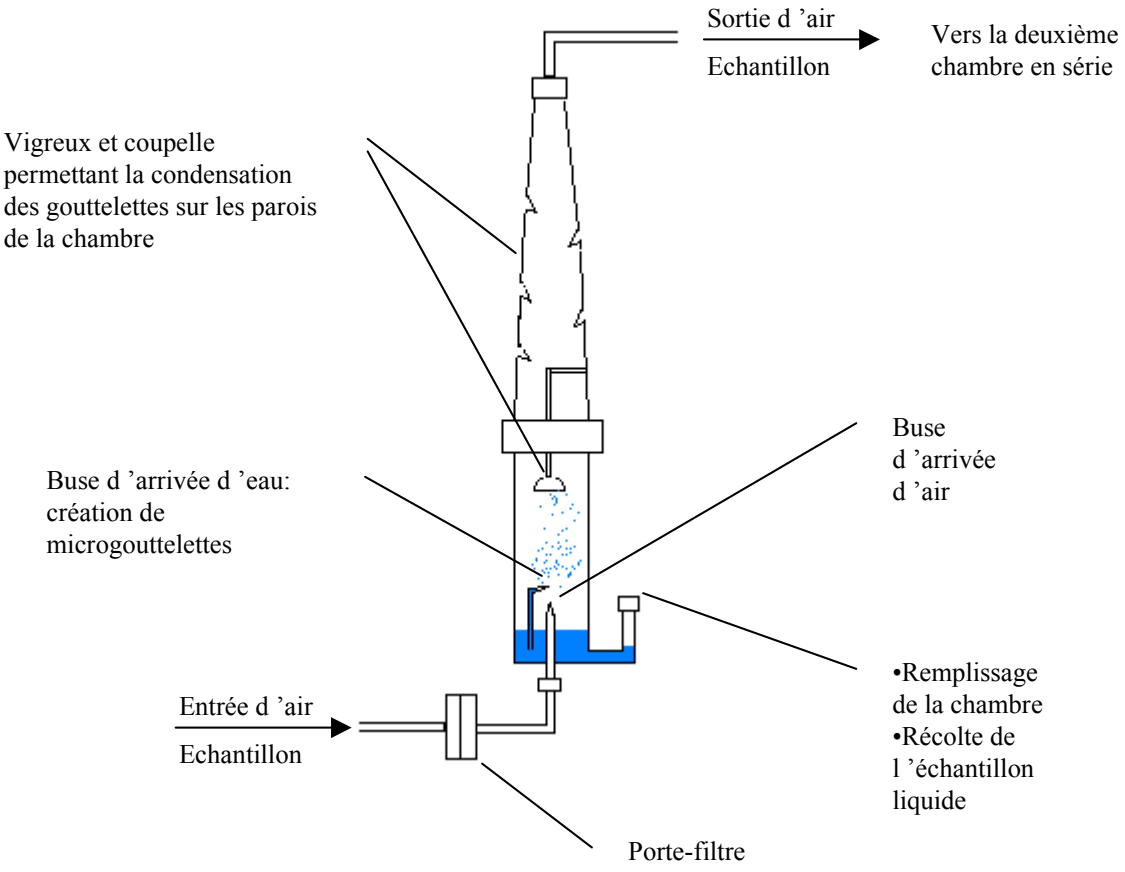


Figure 3.2.1 : Schéma du dispositif de mesure des particules et des gaz en nuage lors de la campagne 2001. La contribution gazeuse à la concentration de la gouttelette peut être évaluée par la méthode « Chambre à brouillard » (MC) en comparant les résultats de (6)-(4) avec les résultats de (2) ; puis par la méthode CDI en comparant les résultats de (1) avec les résultats de (2).

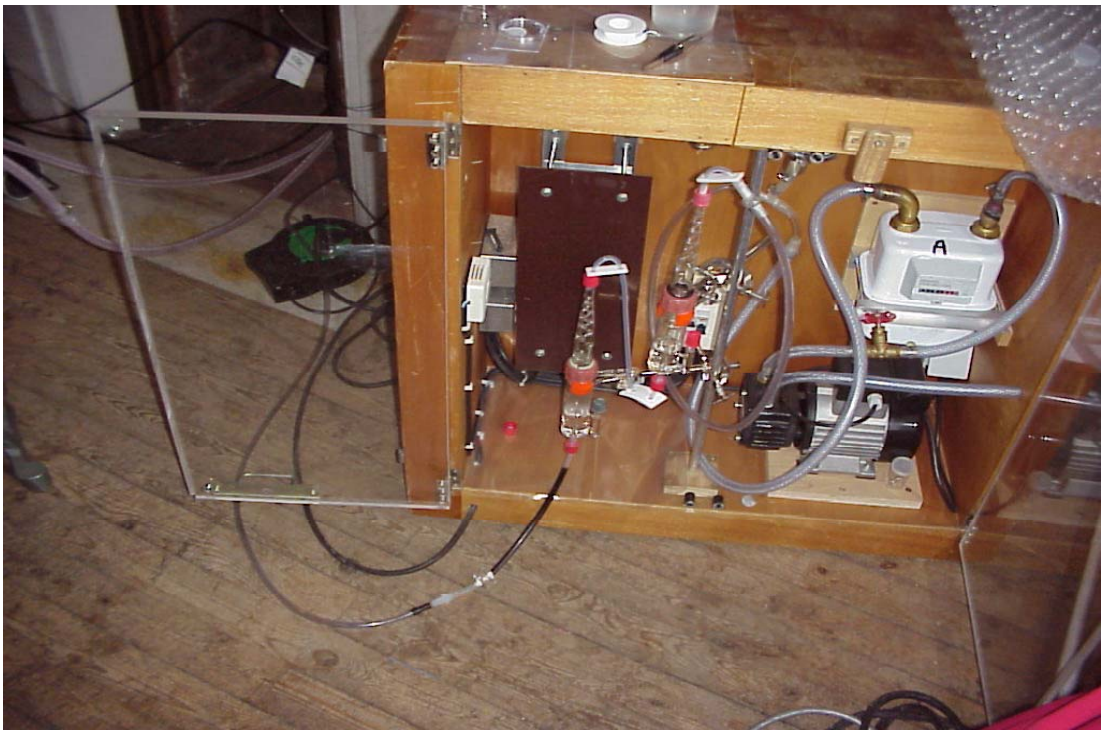
III-2-1-2 Les chambres à nébuliser (MC)

Les chambres à nébuliser (ou chambres à brouillard, ou Mist Chambers) fonctionnent sur le principe de la dissolution des gaz atmosphériques à la surface de gouttelettes ultra fines d'eau pure, suivant le principe énoncé par Talbot et al. (1997), et initialement proposé par Cofer et al. (1985). Le flux d'air atmosphérique est pompé à travers un premier capillaire qui, par effet Venturi, créé une dépression à l'entrée d'un second capillaire en connexion avec un réservoir d'eau ultra pure. L'eau est entraînée à travers l'orifice de ce deuxième capillaire entraînant la nébulisation du liquide en un brouillard de nombreuses fines gouttelettes, et offrant ainsi une grande surface de réaction. L'importante surface d'échange air/eau générée par ce brouillard rend très efficace la solubilisation des gaz dans la phase liquide, par ce processus transférés de la phase gaz à la phase aqueuse. Une coupelle et une colonne de type Vigreux permettent le reflux des gouttelettes dans la chambre limitant les pertes en eau du système (Figure 3.2.2a).

(a)



(b)



Figures 3.2.2 : (a) Schéma du principe de fonctionnement d'une chambre à nébuliser, et (b) Vue d'une série de chambres à nébuliser utilisées lors des campagnes PDD2000 et PDD2001.

La restitution de la concentration atmosphérique d'une espèce à partir de chambres à nébuliser n'est pas immédiat. La dissolution des gaz dans la première chambre n'est en général pas complète et de plus, une partie des micro-gouttelettes produites par la nébulisation peuvent, en dépit de la morphologie des chambres, être entraînées avec le flux d'air. Nous travaillerons donc ici avec deux chambres identiques montées en série (Figure 3.2.2b), que nous nommerons chambre 1 pour la première chambre rencontrée, et chambre 2 pour la deuxième chambre rencontrée par le flux d'air. Ce dispositif offre deux avantages :

(1) la deuxième chambre en aval permet la récupération des gouttelettes perdues par la première (le même problème se pose pour la deuxième chambre mais les concentration mises en jeu sont plus faibles et l'artefact moins important)

(2) il est possible, à partir des concentrations aqueuses issues de l'analyse des deux chambres en série, de calculer un rendement d'échantillonnage propre à chaque composé gazeux et à chaque condition d'échantillonnage de pression et de température. Le calcul se fait suivant l'Equation 3.2.1:

$$E_X=1-m_2/m_1 \qquad (3.2.1)$$

où E_X est le rendement des chambres pour le composé X, m_1 est la masse du composé X mesuré dans la première chambre rencontrée, et m_2 est la masse du composé X mesuré dans la deuxième chambre rencontrée.

Protocole de prélèvement d'un échantillon et analyses

Avant échantillonnage, les particules présentes dans le flux d'air extérieur sont filtrées à l'aide d'un filtre en Téflon (Zéfluor, diamètre de pores 0.2 µm) en amont des chambres. Les filtres sont changés pour chaque prélèvement, afin de limiter la volatilisation de composés particulaires retenus sur le filtre.

Chaque chambre est remplie de 40 ml d'eau ultrapure, après rinçage avec le même volume suivi d'1 minute de fonctionnement. La durée de prélèvement varie entre une et trois heures, les volumes finaux de liquide sont exactement mesurés à l'aide d'une seringue, puis stockés dans des flacons de type Shott en verre et immédiatement congelés en attendant d'être analysés. La chambre 2, moins concentrée que la chambre 1, est systématiquement prélevée la première : cette précaution évite la contamination d'une chambre sur l'autre par la seringue commune. Le volume d'air échantillonné est mesuré à chaque prélèvement à l'aide d'un compteur à gaz de type Gallus 2000 de Schlumberger et corrigé de la perte de charge mesurée immédiatement en amont du compteur à gaz.

Une fois les prélèvements terminés, les échantillons de chambres à nébuliser sont analysés en chromatographie ionique. Les conditions opératoires sont similaires à celles décrites dans le chapitre 1.

Il est souvent d'usage de diviser l'échantillon en deux volumes, et d'en oxyder une partie afin de mesurer la quantité de soufre qui est resté sous forme de soufre (IV) dissous. Un essai d'oxydation a été opéré sur quelques échantillons, sans résultats probants. En effet, l'oxydation par une solution de H_2O_2 que nous avons appliquée, rend les chromatogrammes difficilement exploitables. Toutefois, d'après les analyses de Voisin et al. (2000), la majorité du soufre (IV) est naturellement oxydé en soufre (VI) au sein des flacons « shotts » entre l'échantillonnage et l'analyse.

D'autre part, une partie du soufre (IV) est également présent sous forme de son complexe avec le formaldéhyde dissous : le HMSA (section 3.1.3). Les quantités de formaldéhyde présent sur le site du puy de Dôme sont assez faibles (inférieures au ppbv dans la majeure partie des cas durant l'expérience CIME) pour nous permettre de négliger cette fraction. Dans un site similaire au puy de Dôme, et pour une période également hivernale, Fuzzi et al. (1994) mesurent moins de 10% du soufre total présent sous forme de HMSA. Le sulfate analysé en chromatographie ionique, reste néanmoins la limite inférieure de la quantité de S(IV) total présent dans l'échantillon.

Calcul des concentrations atmosphériques

L'utilisation du rendement entre les deux chambres 1 et 2 d'une série est fréquemment utilisée pour calculer les concentrations atmosphériques (Voisin et al, 2000, Ricard et al, in press). L'hypothèse avancée pour un tel calcul est la suivante : le rapport de la concentration atmosphérique d'une espèce X à sa concentration en sortie de la première chambre C_o/C_1 est dépendante de l'efficacité de piégeage E_X. Si cette efficacité de piégeage est la même dans la chambre 1 que dans la chambre 2, E_X peut être calculé comme dans (3.2.1). Néanmoins, il arrive que l'une des deux chambres d'une série nébulise plus efficacement que l'autre, engendrant une variation d'efficacité entre la première et la deuxième chambre. De plus, il n'est pas évident que l'efficacité de piégeage ne soit pas dépendante de la concentration du composé gazeux en entrée de chaque chambre. Enfin, un biais découle également du fait qu'une partie de l'eau de la première chambre est entraînée dans la deuxième, comme le montrent les tests effectués récemment par Maeseele, (2002).

Par conséquent, dans ce travail, nous baserons le calcul des concentrations atmosphériques sur l'addition des masses trouvées dans chacune des chambres en série, et non pas sur l'utilisation du rendement des chambres. Les rendements d'échantillonnage ne sont pris en compte que pour déterminer si les concentrations calculées sont fiables. En effet, un rendement très bas indiquerait une perte conséquente dans les chambres et les concentrations mesurées ne seraient alors pas réalistes. Le Tableau 3.2.1 résume les rendements moyens pour chaque composé, ainsi que les rendements spécifiques à la chambre en aval du WAI et celle en aval du RJI. Nous avons également inclus dans le

tableau le pourcentage de mesures pour lesquelles l'efficacité d'échantillonnage est supérieure à 0.5 (c'est à dire que la masse recueillie dans la chambre 1 (m_1) est supérieure à la masse recueillie par la deuxième chambre 2 (m_2) de la série).

	CH_3COOH	HCOOH	HCl	HNO_2	HNO_3	S (VI)	$H_2C_2O_4$	NH_3
moyenne	0.76	0.76	0.85	0.66	0.55	0.54	0.77	0.89
Ecart type	0.08	0.09	0.18	0.11	0.15	0.21	0.11	0.06
Ecart type %	11	13	21	16	28	39	14	6
% efficacité WAI	94	100	38	94	75	69	50	100
% efficacité RJI	100	100	50	100	80	70	10	100
Efficacité WAI	0.79	0.80	0.72	0.64	0.53	0.59	0.77	0.89
Efficacité RJI	0.68	0.58	0.79	0.63	0.62	0.41	-	0.82
Efficacité en 2000	0.52	0.75		0.60		0.67		0.84
Voisin et al. (2000)	0.7	0.75		n.a.		0.68 (SO_2)		0.76

Tableau 3.2.1 : Efficacité d'échantillonnage des chambres à nébuliser placées en aval du WAI et du RJI . Le % d'efficacité est la proportion d'échantillons pour lesquels il a été possible de calculer une éfficacité (i.e. pour lesquelles les concentrations ne sont pas trop faibles). L'efficacité WAI est calculée pour les échantillons du WAI uniquement, de même pour Efficacité RJI.

Nous voyons que les rendements sont en général assez élevés quelles que soient les espèces chimiques. Ces résultats sont en accord avec les tests effectués sur les chambres par Maeselee (2002) et Albinet (2002). L'efficacité est supérieure à 0.5 pour tous les composés sauf l'oxalate interstitiel, la moitié de l'oxalate issu du WAI et la moitié des concentrations en chlore, souvent présents en faibles concentrations (dans ces cas, les concentrations sont considérées inférieures à la limite de détection). L'écart type sur l'efficacité moyenne est inférieure à 20% pour toutes les espèces sauf pour le nitrate et le sulfate, dont les concentrations sont variables, et également à plusieurs reprises inférieures aux limites de détection.

III-2-1-3 Calibration des chambres à nébuliser

Au delà du simple rapport entre les masses dissoutes dans les deux chambres en série permettant de calculer une efficacité relative, l'efficacité d'échantillonnage des gaz peut être étudiée (1) de manière absolue à l'aide de gaz de référence de concentrations connues issues d'une chambre à perméation et (2) de manière relative à l'aide d'une intercomparaison entre deux jeux de chambres similaires (séries A et série B).

Calibration à l'aide d'une chambre à perméation

Ce travail a fait l'objet d'un stage de maîtrise (PA Devaux), la plupart des résultats expérimentaux sont tirés de ce travail. La chambre à perméation modèle 360 de Thermo environmental Instrument est un appareil permettant de fournir le flux d'un composé donné avec une concentration connue. L'utilisation d'une chambre à perméation a pour but de calibrer les chambres à nébuliser par rapport à une référence absolue. La chambre fonctionne sur le principe de la connaissance de la concentration gazeuse en équilibre avec une concentration liquide à une température donnée (équilibre de Henry). Un tube à perméation, spécifique du composé à calibrer est installé au sein d'une chambre en verre étanche et calorifugée. La chambre est traversée par un gaz porteur inerte dont le flux peut être contrôlé, une chambre de mélange permet une dilution si nécessaire (Figure 3.2.3). Nous avons travaillé avec deux tubes à perméation, un tube d'acide acétique et un tube d'acide nitrique. Les concentrations produites par la chambre à perméation sont de 216 et 146 $\mu g.m^{-3}$ pour l'acide acétique et l'acide nitrique respectivement. Elles sont calculées d'après les données constructeur des tubes (1418 $ng.min^{-1}$ à 50°C pour HNO_3 et 2100 $ng.min^{-1}$ à 50°C pour CH_3COOH) pour un débit de fonctionnement de 9.7 $l.min^{-1}$ dans les chambres à nébuliser (débit choisi pour représenter les conditions de fonctionnement en campagne). Ces concentrations sont beaucoup plus élevées que les concentrations atmosphériques mesurées habituellement, et la divergence d'un ordre de grandeur est à prendre en compte dans l'interprétation des résultats de cette calibration.

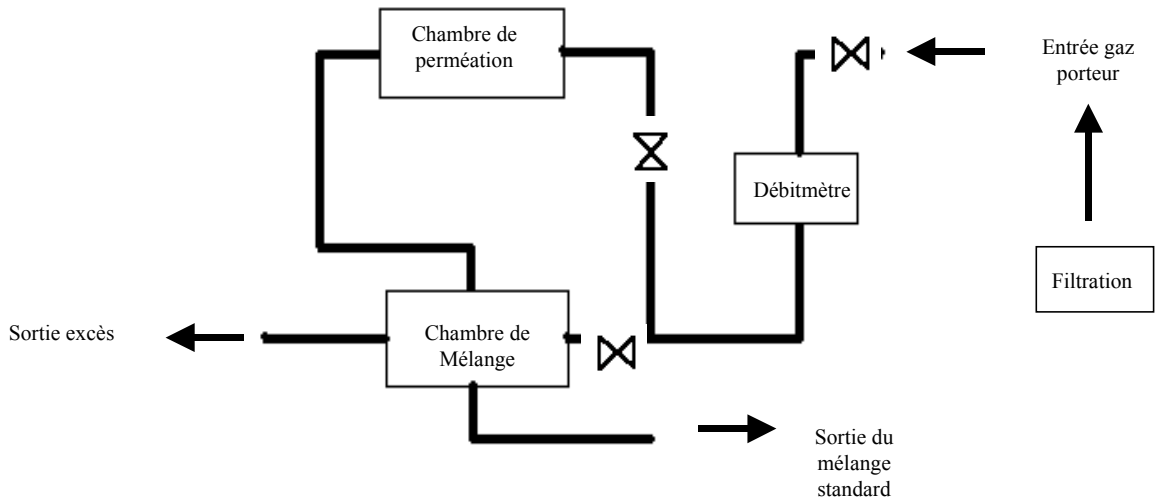


Figure 3.2.3 : Montage expérimental lors des tests de calibration des chambres à nébuliser à l'aide d'une chambre à perméation

En amont de la chambre à perméation, un dispositif de filtration permet de fournir un flux d'air propre et sec. Le système est constitué d'un préfiltre pour les particules de diamètre supérieur à 15 µm, suivi d'un filtre fin filtrant à 0.1 µm, d'un déssicant pour la vapeur d'eau, d'un filtre fin à poussière à 1µm, puis d'un filtre à charbon actif pour les gaz.

Nous avons effectué deux séries mesures d'une heure de test pour chacune des séries de chambres à nébuliser (série A et série B) et pour chacun des deux composés acide acétique et acide nitrique HNO_3. La comparaison des concentrations (expérimentales) d'acide acétique mesurées par les chambres à nébulisation avec la concentration (théorique) fournie par la chambre à perméation montre que l'écart est de l'ordre de 30-40%. Notons que l'efficacité E_{ace} d'échantillonnage de l'acide acétique à ces niveaux de concentrations est mauvaise, indiquant qu'il y a eu saturation de la solution de la première chambre rencontrée et éventuellement de la deuxième et donc sous-échantillonnage d'une partie du flux gazeux de calibrage. Il s'en suit que cette valeur de précision est probablement une majoration de l'erreur sur la mesure. Aux concentrations atmosphériques habituelles, néanmoins, l'efficacité d'échantillonnage de l'acide acétique, calculée à partir de l'Equation 3.2.1 sur les concentrations mesurées pendant les campagnes, est de l'ordre de 70% pour les concentrations faibles et 80% pour les concentrations plus élevées et ce problème n'a pas été rencontré.

La calibration de l'acide nitrique n'a pas fonctionné, les concentrations étant beaucoup plus faibles que prévu pendant les tests HNO_3 et en même temps trop élevées pour les tests n'impliquant que les tubes à perméation d'acide acétique. L'acide nitrique est un gaz très « collant » et peut adhérer aux parois des tuyaux entre la chambre à perméation et les chambres à nébuliser. Si cette hypothèse est vérifiée, alors le phénomène est important puisque l'on a entre 98 et 100% de perte sur une longueur de 1m de tuyau. Certains travaux, comme la comparaison entre chambres à nébuliser et dénudeurs confirment cette hypothèse, montrant que sur 3m de tuyau, 100 % de l'acide nitrique et 50 % de l'acide chlorhydrique sont perdus (Legrand, communication personnelle). D'autres l'infirment (Maeseele, 2002 ; Albinet, 2002), et cette contradiction indique que plusieurs facteurs sont en jeu, tels que la concentration initiale en HNO_3, la température, la nature des tuyaux, etc. et le phénomène reste encore à quantifier.

Intercomparaison en atmosphère réelle

Au vu de ces résultats, nous avons effectué des tests en atmosphère réelle. Ces tests sont basés sur la comparaison de la mesure des deux chambres d'une même atmosphère. La différence entre les mesures des deux chambres permet de fournir un ordre d'idée de l'incertitude sur la mesure d'une chambre. Nous avons placé côte à côte les séries de chambres A et B, en prise directe à l'extérieur de la station météorologique du sommet du puy de Dôme, pour deux tests d'une demi heure chacun. Les entrées des deux chambres sont munies chacune de 1 m de tuyaux en Téflon, afin que le prélèvement soit surélevé par rapport au sol. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.2.2.

Nous pouvons voir que la chambre B donne systématiquement des concentrations inférieures à celles de la chambre A. En moyenne, la chambre B donne 40% à 60% des résultats de la chambre A. L'acide chlorhydrique et l'acide nitrique sont les composés pour lesquels la différence entre les deux chambres est la plus grande, et l'on arrive à une valeur de 10% de la valeur de A mesurée par B pour les deux composés pour le test 2.

Ng m^{-3}	CH_3COOH	HCOOH	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	NH_4^+	Moy.	σ
test1-A	1538.6	616.4	184.2	1387,8	451.9	645,3	596.2		
test1-B	716.7	554.6	109.4	248,1	379.8	310,1	479.0		
B/A	0.5	0.9	0.6	0,2	0.8	0,5	0.8	0.6	0.2
test2-A	1332.8	681.1	381.5	2706,1	692.3	537,8	707.0		
test2-B	535.4	415.0	41.3	195,3	341.2	284,9	516.4		
B/A	0.4	0.6	0.1	0,1	0.5	0,5	0.7	0.4	0.2
moyenne	0.43	0.75	0.35	0,13	0.67	0,51	0.77		
Ecart type	0.03	0.15	0.24	0,05	0.17	0,02	0.04		

Tableau 3.2.2 : Résultats d'intercomparaison des chambres A et B en prise directe. La notation 1 et 2 représente le numéro du test, la notation A et B traduit la série de chambre considérée.

Puisque nous avons vu avec la calibration par chambre à perméation que les concentrations en acide nitrique n'étaient pas fiables, ces résultats ne sont pas étonnants. Nous pouvons déduire de ces tests que la chambre B mesure systématiquement des concentrations, en moyenne 35% plus faibles que la chambre A. Ceci a déjà été observé sur d'autres systèmes de chambres (Maeseele, 2002; Albinet, 2002) et est attribué à des divergences de géométrie des chambres (impliquant des divergences de nébulisation). Il en découle que pour de faibles concentrations comme celles que nous avons échantillonnées la précision sur la mesure d'une chambre n'est pas supérieure à 35%, ce qui implique que nous ne pourrons pas comparer les concentrations issues du WAI avec les concentrations issues du RJI pour en déduire une concentration en gaz évaporés des gouttelettes de nuage.

Enfin, les deux inlets WAI et RJI ont été comparés en regard de leur efficacité respective d'échantillonnage des gaz. Les concentrations mesurées en aval des deux entrées sont réunies dans le Tableau 3.2.3, les efficacité médiocres d'échantillonnage de l'acide chlorhydrique et de l'acide oxalique n'ont pas permis d'en présenter les résultats. En ciel clair, les concentrations gazeuses mesurées en aval du WAI doivent être les mêmes que les concentrations gazeuses mesurées en aval du RJI. Nous pouvons constater que le rapport de concentrations entre les deux systèmes de chambres est de deux tiers en moyenne. Ce rapport est très similaire à ce que nous avons trouvé en comparant les chambres en prise directe, si les acides chlorhydrique et oxalique sont écartés, ce qui nous porte à croire que l'utilisation des inlets WAI et RJI n'ont pas (ou la même) influence sur les concentrations gazeuses.

Nous pouvons nous intéresser aux artefacts éventuels inhérents à l'utilisation des inlets WAI et RJI, relatifs à chacun des composés analysés. Les écarts entre la chambre WAI et la chambre RJI étudiés composé par composé, sont similaires aux écarts pour les chambres placées côte à côte lors du test en prise direct, à l'exception du formate et du nitrate.

En ce qui concerne le nitrate, en prise directe, la chambre B n'échantillonne que 35 % de la chambre A. Lorsque l'on place la chambre B en aval du RJI et la chambre A en aval du WAI, la différence entre les deux chambres se réduit, et la chambre B (RJI) échantillonne alors 65% de la chambre A (WAI). Ce composé étant présent en petites quantités sous forme gazeuse, le rapport de concentrations est très variable et peu fiable. De plus, le parcours dans la veine de mesure du WAI étant plus grand que le parcours dans la veine de mesure du RJI, il est possible que l'acide nitrique adhère préférentiellement aux parois du WAI.

En ce qui concerne le Formate, l'effet est contraire : on échantillonne plus de formate dans le WAI comparé au RJI si l'on se réfère aux tests en prise directe. La encore, la variation peut être due aux faibles concentrations échantillonnées.

ng/m^3	CH_3COO^-	$HCOO^-$	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	NH_4^+	Moy.	Ecart type
WAI-1	2585	1164	280	-	934	-	1229		
RJI-1	1548	703	134	-	598	-	1186		
RJI/WAI	0,60	0,60	0,48	-	0,64	-	0,97	0,73	0,22
WAI-2	2635	1181	689	-	943	-	1212		
RJI-2	1456	647	356	-	507	-	857		
RJI/WAI	0,55	0,55	0,52	-	0,54	-	0,71	0,62	0,13
WAI-3	1459	702	101	-	399	-	382		
RJI-3	391	295	97	-	340	-	387		
RJI/WAI	0,27	0,42	0,96		0,85	-	1,01	0,66	0,29
Moyenne	0,47	0,52	0,65	-	0,68	-	0,90		
Ecart type	0,15	0,08	0,22	-	0,13	-	0,13		

Tableau 3.2.3: comparaison des concentrations mesurées par chambre à brouillard en aval du WAI et en aval du RJI.

Les divergences de fonctionnement des séries de chambres à nébuliser doivent être prises en compte lors des campagnes de mesures. Un facteur de correction est appliqué aux concentrations issues du RJI avant de les confronter aux concentrations issues du WAI. Ce facteur de correction n'est pas le même pour toutes les espèces, parce que les efficacités d'échantillonnage ne sont pas les mêmes pour toutes les espèces. Puisque nous ne savons pas vraiment ce qui se passe pour les acides nitrique, chlorhydrique et oxalique, nous n'avons pas appliqué de facteur correctif. Ceci n'a pas d'implication

majeure puisque les concentrations mesurées dans la chambre B (placée en aval du RJI) sont en dessous de la limite de détection en phase interstitielle du nuage, pour ces composés.

Composé	CH_3COO^-	$HCOO^-$	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	NH_4^+
Correction	2.1	1.9	1	1	1.3	1	1.1

Tableau 3.2.4 : Facteur de correction apporté aux concentrations en gaz mesurées à l'aide de la chambre à nébuliser B, pour permettre sa comparaison avec la chambre A en campagne.

Conclusions sur l'utilisation des chambres à nébuliser

(1) Les efficacités calculées comme le rapport des concentrations entre les deux chambres en série sont bonnes pour tous les composés présents à des concentrations suffisamment élevées (deux fois la limite de détection).

(2) Lors de nos mesures, nous avons constaté une bonne cohérence globale entre les mesures des deux chambres à nébuliser, avec une divergence constante de 35%, due à la différence de nébulisation. Toutefois, les tests montrent une efficacité médiocre de collection en cas de concentrations trop importantes d'acide nitrique. La possibilité de dépôt d'acide nitrique sur les parois des tubes entre la chambre à perméation et les chambres à nébuliser remet en cause tous les systèmes d'analyse de gaz pour lesquels la prise d'air n'est pas directe, et les concentrations sont élevées. Pour ce composé, il est clair que l'interprétation des concentrations gazeuses atmosphériques issues des mesures par chambre à nébuliser doivent être faites avec beaucoup de précautions. Ces soupçons portent également sur l'acide chlorhydrique, bien qu'ils demandent confirmation. Les concentrations mesurées au puy de Dôme sont trop basses pour déterminer les artefacts de collage de manière précise.

III-2-1-4 Echantillonnage de la phase liquide : l'impacteur à brouillard (CDI)

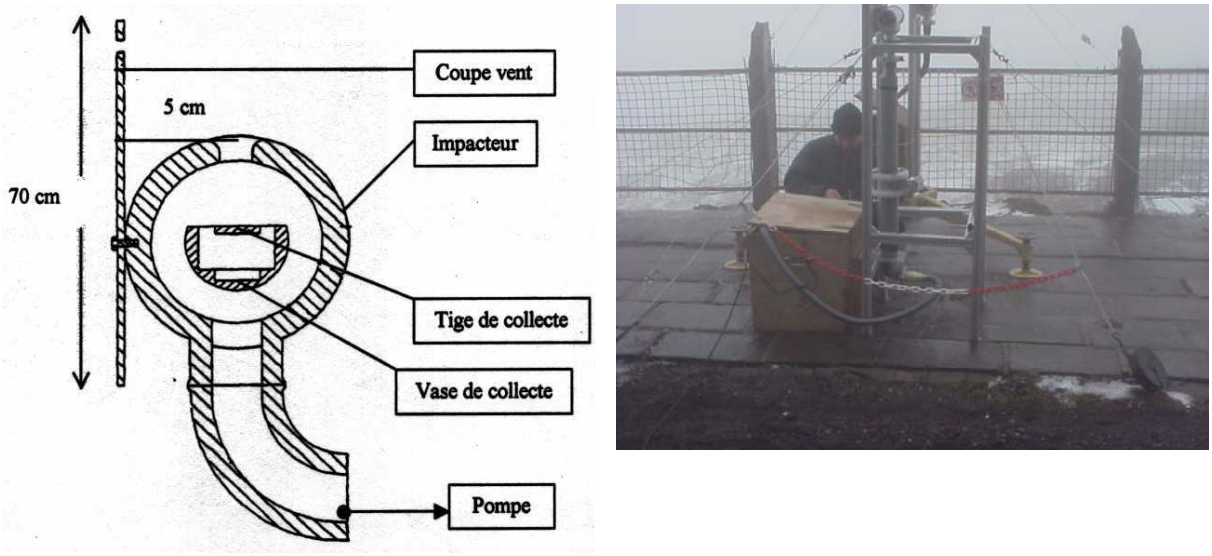
La phase liquide est échantillonnée à l'aide d'un impacteur à nuage. Le principe de fonctionnement est basé sur l'inertie des gouttelettes de nuage et est similaire à celui précédemment décrit pour les impacteurs en cascade. L'air est accéléré lors du passage au travers une fente et les gouttelettes dont l'inertie est suffisante viennent s'impacter sur une plaque située sous la fente (Figure 3.2.4a).

Dans nos conditions opératoires, le diamètre de coupure est 7 µm pour un débit de 105 $m^3 h^{-1}$. Lorsque le nuage est chaud (T>0°), les gouttelettes restent sous forme liquide à l'impaction et l'eau

recueillie s'écoule sur la plaque et s'accumule dans un réservoir. Lorsque le nuage est froid (T<0°), l'eau givre à l'impaction, et est recueillie sous forme de glace sur la plaque.

L'impacteur à nuage vient s'insérer dans un ensemble varié de méthodes d'échantillonnage des gouttelettes. Le principe de fonctionnement de ces instruments est en général l'impaction ; ils peuvent ensuite être classés en deux familles distinctes qui sont les échantillonneurs passifs et les échantillonneurs actifs. Les instruments passifs utilisent le mouvement d'air naturel entraînant les gouttes vers une surface d'impaction ; alors que les instruments actifs soit (i) déplacent la surface d'impaction par un mouvement de rotation par exemple, soit (ii) forcent le mouvement de l'air par aspiration (comme c'est le cas pour l'impacteur à brouillard).

(a) (b)



Figures 3.2.4 : (a) Schéma en coupe de l'impacteur à brouillard. (b) Vue des deux impacteurs à brouillards installés pendant la campagne 2001

Les collecteurs passifs englobent les échantillonneurs à fils montés sur un support de forme cylindrique ou conique (Derexel, 1991), les échantillonneurs à filets (Schemenauer et Cereceda, 1994), et les échantillonneurs à grilles (Daube et al., 1987). Les avantages de ces collecteurs relèvent de leur simplicité, et de leur indépendance vis à vis d'une source d'énergie. Ils ne comportent peu ou pas de parties mobiles, ce qui les rend robustes et peu coûteux. Le désavantage majeur de ces types de collecteurs réside dans leur manque de souplesse vis à vis des conditions extérieures d'échantillonnage (vitesse du vent), engendrant un manque crucial d'information sur la taille des gouttelettes récoltées, ainsi que sur l'efficacité de collecte de l'ensemble du dispositif. Les collecteurs actifs rassemblent les collecteurs en mouvement tels que le « Rotating Arm Collector » (Munger et al., 1983 ; Jacob, 1984 ; Fuzzi, 1984), et les collecteurs actifs statiques tels que les collecteurs de type

CALTECH, commercialisés par plusieurs sociétés (MTX Italia, et Kroneiss), et les impacteurs à brouillard que nous avons utilisés.

Plusieurs inconvénients sont observés lors de l'échantillonnage par impacteur à brouillard. Premièrement, en nuage surfondu, l'accumulation des gouttelettes gelées sur la plaque d'impaction entraîne un changement dans la géométrie de la plaque et donc un changement dans le diamètre de coupure en fonction du temps. De plus, lors du gel à l'impaction des gouttelettes surfondues, on observe un dégazage de certaines espèces (Section 3.1); le phénomène n'a pas à ce jour été identifié de manière claire sur des échantillons de terrain. Deuxièmement, même si l'artefact est moins marqué que pour les échantillonneurs passifs, les variations de vitesse et de direction du vent engendre également des variations de diamètre de coupure et d'efficacité d'échantillonnage du dispositif. Enfin, les réactions en phase liquide entre les composés contenus dans les différentes tailles de gouttelettes peut entraîner une différence de composition de la phase liquide par rapport à la composition individuelle des gouttelettes à l'origine. Toutefois, malgré ces artefacts dont il faut être conscient, l'impacteur à brouillard est l'une des méthodes les plus fiables pour l'échantillonnage des gouttelettes de nuage, et la seule permettant l'échantillonnage des gouttelettes en nuage surfondu.

Le passage à des concentrations atmosphériques dans la phase liquide (ng m^{-3} d'air) à partir des données issues de l'impacteur à brouillard ($C°_{IB}$ µg l^{-1} d'eau) demandent la prise en compte du contenu en eau du nuage (LWC en g d'eau m^{-3} d'air). L'incertitude sur les concentrations atmosphériques dépend donc de la précision sur la mesure des concentrations liquides, de l'efficacité d'échantillonnage des gouttelettes (dépendant de la taille des gouttelettes à échantillonner et donc favorisant éventuellement une concentration correspondant à une taille privilégiée), mais aussi de la précision sur la mesure du contenu en eau et de l'erreur effectuée en moyennant ces mesures (constante de temps de l'ordre de la seconde) sur le laps de temps nécessaire au prélèvement d'un échantillon d'eau nuageuse à l'aide de l'impacteur en cascade (minimum 30 min.). De nombreux auteurs observent une anticorrélation entre les concentrations aqueuses et le contenu en eau, illustrant la dilution des solutés lors de la croissance des gouttelettes. D'après Wells et al. (1997), du fait de cette anticorrelation entre LWC et $C°_{IB}$, les valeurs intégrées de LWC engendrent une sous-estimation des concentrations atmosphériques.

III-2-3 Cohérence des mesures par chambre à nébuliser et impacteur à brouillard

Les concentrations de gaz évaporés des gouttelettes de nuage puis échantillonnés par chambre à nébuliser (mesurées par différence entre MC_{WAI} et MC_{RJI}), sont confrontées aux concentrations mesurées dans les échantillons d'impacteur à brouillard (CDI). Nous observons que les concentrations

mesurées dans les échantillons liquides (CDI) , résultat de la dissolution des noyaux de condensation, puis incorporation des gaz environnants, sont inférieures aux concentrations de gaz évaporés des gouttelettes. Cette incohérence implique soit une surestimation des concentrations issues des chambres à nébuliser soit une sous estimation des concentrations issues de l'impacteur à brouillard.
La calibration des chambres à nébuliser nous montre que la variation des divergences entre les deux chambres, sur la mesure d'une même masse d'air et sur la même entrée, est grande même pour un même composé: de ±8 à ±26 %. Or, les différences trouvées en campagne entre WAI et RJI sont de l'ordre de 15 à 54 % (NH_4^+ et CH_3COOH) ce qui implique que l'erreur due à la variation de valeur entre les deux chambres (nébulisation plus ou moins efficace, géométrie différente) est du même ordre de grandeur que les variations observée entre phase condensée et phase interstitielle. Par conséquent l'incertitude sur la mesure des chambres rend le calcul des concentrations dans les gouttelettes délicat.
De plus, l'étude des échantillons particulièrement concentrés montre que les fortes concentrations observées simultanément dans la phase liquide (CDI) le sont également dans la phase solide issue du CVI, mais elles ne sont pas observées dans la phase gaz (sauf pour l'acide acétique et l'acide formique). Par conséquent, nous avons évité par la suite de confronter les concentrations issues des chambres avec celles issues de l'impacteur à brouillard (CDI), dans les calculs de contributions. Nous avons plutôt privilégié, pour effectuer des comparaisons, tous les calculs pouvant se faire uniquement à partir des données de l'impacteur à brouillard.

III-2-4 Bilan sur les méthodes de mesure

De nombreuses incertitudes et inconnues sont apparues lors de la calibration des instruments de collecte des phases liquide et gaz. L'impacteur à brouillard fournit des mesures de concentrations cohérentes avec les mesures de résidus solides, comme nous le verrons dans la prochaine section de ce chapitre. Son efficacité de collecte par rapport aux concentrations réelles atmosphériques étant délicate à évaluer, nous aurons recours à des calculs de concentrations relatives (par rapport à un composé de référence) afin de vérifier la cohérence des mesures. Les chambres montrent des divergences d'efficacité d'échantillonnage suivant les composés, mais également entre elles pour des causes de différences de géométrie. La calibration des entrées et des chambres à nébuliser ayant été effectuée dans le but de comparer les concentrations gazeuses des phases liquide évaporé et gaz interstitiel en nuage, nous avons mis en place une intercomparaison permettant de corriger les concentrations d'une série de chambre par rapport à l'autre. Il apparaît toutefois que les concentrations gazeuses ne pourront être exploitées avec assurance qu'a l'exception des acides nitrique et chlorhydrique.

Il résulte de ces divergences de méthodes d'échantillonnage que la confrontation des concentrations entre phases sera observée avec une grande marge d'erreur. La possibilité d'évaluer les répartitions entre phases, et les contributions gaz/particule à la phase liquide par plusieurs méthodes est une chance d'évaluer la cohérence de nos mesures.

Nous allons pouvoir présenter les résultats obtenus pendant la campagne 2001. Dans le cas de nuages de type orographique, les nuages formés sur le sommet du puy de Dôme sont échantillonnés au bout d'un temps de vie qui reste constant lors de l'échantillonnage. La cinétique des relations multiphasiques ne pourra donc pas être étudiée directement par l'observation d'une succession d'échantillonnages dans le temps. L'observation de la répartition des espèces, comparée à la répartition théorique en situation d'équilibre thermodynamique pourra néanmoins fournir des informations sur cette cinétique d'incorporation des espèces gazeuses en phase liquide pour les nuages du puy de Dôme.

Troisième section

III-3 Chimie multiphasique : Résultats

III-3-1 Niveaux de concentrations gazeuses au puy de Dôme

Les concentrations de plusieurs espèces chimiques ont été déterminées en phase gazeuse à l'aide des chambres à nébuliser. Ces concentrations correspondent soit à des mesures effectuées en ciel clair soit en présence de nuage, en aval du WAI. Les concentrations mesurées en sortie du WAI, résultats des gaz interstitiels et des gaz évaporés des gouttelettes de nuage, constituent une bonne approximation des concentrations gazeuses habituellement mesurées au Puy de Dôme hors nuage. Les niveaux de concentrations mesurées en ciel clair et en nuage (concentrations totales issues du WAI) sont données Tableau 3.3.1 et Tableau 3.3.2.

$ng.m^{-3}$	CH_3COOH	HCOOH	HCl	HNO_3	SO_2	$H_2C_2O_4$	NH_3
Ciel clair 1	1539	617	1388	184	452	645	596
Ciel clair 2	1333	681	2706	381	692	538	707
Ciel clair 3	2585	1164	142	280	934	79	1229
Ciel clair 4	2635	1181	188	689	943	56	1212
Ciel clair 5	1459	702	86	101	399	39	382
Moyenne ciel clair	**1910**	**869**	**902**	**327**	**684**	**271**	**825**
Ecart type	**575**	**249**	**1024**	**204**	**230**	**264**	**339**

Tableau 3.3.1: Concentrations atmosphériques gazeuses mesurées en ciel clair lors des tests sur les chambres à nébuliser effectués en 2000 (tests 1 et 2) et 2001 (tests 3 à 5).

ng.m^{-3}	CH_3COOH	HCOOH	HCl	HNO_3	SO_2	$H_2C_2O_4$	NH3
Moyenne 2000	**3299**	**824**	**4593**	**93**	**174**	**45**	**931**
écart type	**4399**	**897**	**8458**	**228**	**209**	**55**	**806**
médiane	720	443	3383	0	87	12	502
Quartile 25	505	262	559	0	45	9	320
Quartile 75	4182	1127	4356	85	182	57	1527
Moyenne 2001	**931**	**527**	**99**	**73**	**319**	**18**	**624**
Ecart type	**437**	**349**	**112**	**92**	**287**	**15**	**258**
médiane	764	509	93	50	176	13	599
Quartile 25	678	279	9	17	125	5	482
Quartile 75	1279	633	123	83	386	28	692

Tableau 3.3.2 : Concentrations moyennes mesurées en aval du WAI pendant les campagnes 2000 et 2001. Les calculs portent sur 18 échantillons pour 2000 et 18 échantillons pour 2001

Les concentrations mesurées en ciel clair sont en général inférieures, mais du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées en nuage, indiquant que l'échantillonnage des gouttelettes par le WAI fonctionne de manière satisfaisante. Les valeurs anormalement élevées d'acides acétique et chlorhydrique proviennent de problèmes rencontrés lors des analyses chimiques en 2000. Les concentrations en oxalate sont en dessous de la limite de détection (les limites de détection sont données Tableau A3.2 de l'article 3), reflétant le fait que cette espèce est surtout présente sous forme particulaire.

Les concentrations mesurées au puy de Dôme sont similaires aux concentrations moyennes mesurées dans les sites d'altitudes de références (Tableau 3.1.1), confirmant que la station est bien représentative d'un site de bruit de fond continental mis à part pour le NH_3 pour lequel les apports régionaux pourraient ne pas être négligeables, comme le montraient déjà les mesures effectuées durant CIME (Laj et al., 2001). En revanche, les concentrations en HNO_3 probablement sous-estimées de 30% environ, et en SO_2, sont du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées au sommet du Mont Sonnblick. Les concentrations des acides formique et acétique sont supérieures à celles mesurées sur les autres sites sans que nous puissions en expliquer la cause.

En présence de nuage, les concentrations des gaz dans la phase interstitielle dépend, bien sur, de la solubilité intrinsèque des gaz. Les concentrations interstitielles mesurées se trouvent et sont discutées dans le troisième article de ce travail. Elles présentent un bon accord avec les mesures effectuées par Voisin et al., (2000) pour toutes les espèces chimiques sauf le NH_3 trouvé en

concentrations légèrement inférieures. La répartition des composés entre les différentes phases du système nuageux fait l'objet du troisième article.

III-3-2 Contribution des Phases gaz et particulaire à la concentration des gouttelettes de nuage : Article 3

Contribution of gaseous and particulate species to droplet solute composition

K. Sellegri (1), P. Laj (1), A. Marinoni (1), R. Dupuy (1), M. Legrand (2), and S. Preunkert (2),

(1) *Laboratoire de Meteorologie Physique, Université Blaise Pascal, 24, av; des landais 63 177 Aubiere cedex, France*

(2) *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, 54, rue Molière, 38402 St Martin d'Hères cedex, France*

To be submitted to Atmospheric Environment

Abstract

Chemical reactions of dissolved gases in the liquid phase play a key role in atmospheric process both in the formation of secondary atmospheric compounds and their wet removal rate but also in the regulation of the oxidizing capacity of the troposphere (Lelieveld and Crutzen, 1991). The behavior of gaseous species and their chemical transformation in clouds are difficult to observe experimentally given the complex nature of clouds.

In this study, we have deployed an experimental set-up to provide an in situ quantification of phase partitioning and chemical transformation of both organic (CH_3COOH, HCOOH, $H_2C_2O_4$) and inorganic (NH_3, HNO_3, SO_2, HCl) species in cloud.

We found that, for mono-carboxylic acids and reduced nitrogen species, dissolution of material from the gas phase is kinetically limited and never reaches the equilibrium predicted by thermodynamics, resulting in significant sub-saturation of the liquid phase. Only the presence of significant aerosol-

derived material transferred through nucleation scavenging can, in the case of NO_3, Cl^- and SO_4^{2-}, compensate for the liquid phase deficit.

Upon droplet evaporation, most species, including SO_2, tend to efficiently return back into the gas phase. In that sense, these species contribute to acidification (for carboxylic acids) or neutralization (for NH_3) of the liquid phase but not totally of the processed aerosols. The only species that appears to be modified in the multiphase system is nitrate. A fraction (10 to 40%) of liquid phase NO_3^- originates from dissolved HNO_3 of which a fraction only evaporates back to the gas phase upon evaporation, resulting in a NO_3^- enrichment of the aerosol phase. In-cloud gas-to-particle transfers of HNO_3 possibly play a key role in aerosol acidification and in the modification of their hygroscopic properties.

Our study emphasizes the need to account for the in-cloud interaction between particles and gases to provide an adequate modeling of multiphase chemistry systems and its impact on the atmospheric aerosol and gas phases.

Key words: Solute composition, nucleation scavenging, gas-liquid equilibrium.

1. Introduction

The chemical composition of cloud droplets results from chemical and physical processes that include the dynamics of cloud formation, the composition and concentration of the aerosols that served as CCN (nucleation and impaction scavenging), the transfer of volatile species across the air/water interface during the cloud lifetime and the chemical reactions that can take place in the liquid phase. Each one of these processes can modify the original solute concentration of cloud drops and the observed chemical composition and concentration of cloud drops results from a combination of all these processes. Predicting the chemical properties of cloud drops therefore requires an accurate knowledge of the efficiency by which chemical species are transferred to and transformed into cloud drops under varying environmental conditions. The transfer efficiency to the condensed phase has considerable impact on the lifetime of some chemical substances as well as on oxidants levels in the troposphere (Lelieveld and Crutzen, 1991, Lawrence and Crutzen, 1998).

The most efficient mechanisms that control the solute composition and concentration in cloud drops are nucleation scavenging for particles and gas-liquid equilibrium for gases.

Nucleation scavenging of particles is often described by the Koehler theory: an aerosol particle will or will not be activated to a cloud drop according to its diameter and chemical composition and to the supersaturation of water vapor (Pruppacher and Klett, 1997). This theory, however, appears to be limited to properly describe the activation of organic aerosol particles in particular in the presence of either slightly soluble compounds that dissolve at supersaturation lower than 1% or of elevated concentration of soluble gases that can depress the water vapor pressure on the

droplet surface, shifting the activation radius at a given R.H. towards smaller particles (Kulmala et al., 1995). At present, prediction of the number of CN serving as cloud condensation nuclei (CCN) under given supersaturation condition are therefore highly uncertain. Generally, between 50 and 90% of particle mass is scavenged into cloud drops through nucleation corresponding to 10 to 90% of the particle number. After condensation of water onto the particle is initiated, the growth of cloud droplet at equilibrium results in large solute concentration that tends to decrease due to diffusional growth after droplet activation (Ogren et al., 1992; Ogren and Charlson, 1992; Flossmann et al., 1998; Flossmann, 1994). Consequently, large variability of solute concentration in cloud droplets arises from different environmental conditions.

The scavenging of gases is often estimated by considering Henry's law equilibrium existing between the different phases of the system between gas and aqueous phases for both aerosols and cloud droplets (Warneck, 1986; Schwartz, 1986; Lelieveld and Crutzen, 1991). This assumption, however, does not appear to be fully supported by experimental studies in fog and cloud systems. Deviations from theoretical equilibrium of several orders of magnitude have been found for gases such as SO_2, NH_3 or HCOOH, showing either sub- or super-saturation of the liquid phase of clouds (Facchini et al., 1992; Facchini et al., 1992; Keene et al., 1995; Laj et al., 1997; Munger et al., 1995; Noone et al., 1991; Rao and Collett, 1995; Richards et al., 1983; Winiwarter et al., 1988; Winiwarter et al., 1994). Such deviations are not easily explained neither by additional equilibrium nor by in-cloud formation of new compounds (Winiwarter et al., 1994), nor by sampling artifacts due to long integration time or droplet heterogeneity (Ricci et al., 1998; Pandis and Seinfeld, 1991; Winiwarter et al., 1992). Mass transfer limitation across the droplet interface (Schwartz, 1986), inadequate description of cloud dynamics (Audiffren et al., 1996) and/or analytical uncertainties may also result in significant deviations from equilibrium. It is therefore important to assess the extent to which the departures observed at different sites represent the actual behavior of chemical compounds in cloud and to quantify the possible implications of non-equilibrium for the cloud processing of chemical species in the atmosphere. Overall, it is estimated that uncertainty in describing the equilibrium can lead to significant errors in estimating wet deposition of soluble gases (Lawrence and Crutzen, 1998).

Because the rates of chemical transfer from both nucleation scavenging and gas-liquid equilibrium are often known within a large uncertainty, estimating the solute composition and concentration is not straightforward. Moreover, it is also difficult to estimate the relative contribution of each process to the resulting solute composition. Knowledge of this information, however, would be very valuable not only to contribute to the understanding of the chemical cycling of key atmospheric species but also to validate multiphase atmospheric models.

In past literature, these two mechanisms are often considered independently from each other to derive estimates of scavenging efficiencies. For example, Krämer (2000) and Husain et al. (2000) calculate the gas contribution to droplet concentration under the assumption that all particulate material is scavenged with similar efficiency. On the contrary, aerosol particle scavenging efficiencies is

calculated by comparing droplet and interstitial aerosol concentrations and assuming negligible contribution of gases in the cloud droplets (Hitzenberger et al., 2000; Kasper-Giebl et al., 1999; Kasper-Giebl et al., 2000; Limbeck and Puxbaum, 2000).

In the present paper, we propose an experimental methodology to de-couple contributions from gaseous and particulate phase to the solute composition and concentration in cloud samples. The methodology is applied to the study of multiphase systems at the observation site of Puy de Dôme (Central France) to estimate the phase partitioning of sulfur, ammonia, nitrate, carboxylic and dicarboxylic acids between gas and condensed phases and discuss the particulate and gaseous contributions to the ionic concentration in cloud droplets.

2. Experimental methodology

2.1. Sampling strategy

Multiphase systems are extremely complex and formed by both dissolved and interstitial gases and aerosols. The experimental strategy is based on separate sampling of the different cloud reservoirs coupled with accurate measurements of cloud microphysics. The experimental deployment is similar to that described by Wobrock et al. (2001) and Sellegri et al. (submitted a and b). Here, we will simply recall the characteristics of the different samplers that are shown in Figure A3.1.

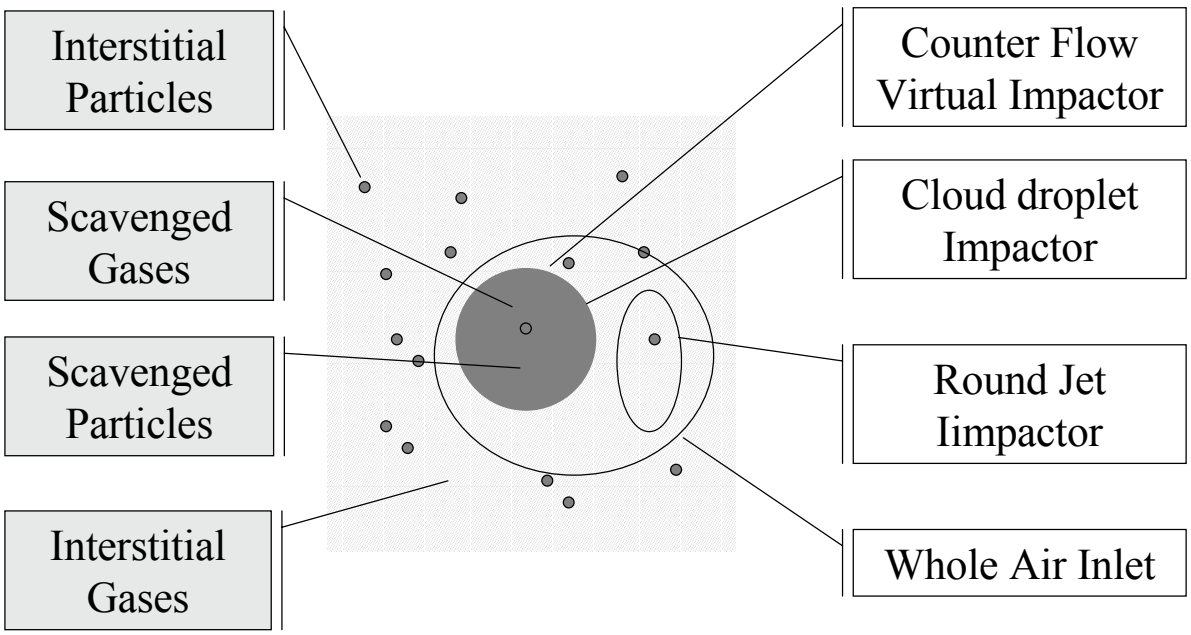


Figure A3.1: Experimental devices (right labels) used in sampling the different cloud reservoirs (left labels).

Simultaneous sampling with a Counterflow Virtual Impactor (CVI) and a Round Jet Impactor (RJI) allows the separation between interstitial gases and aerosols and the condensed phase.

The CVI is based on the principle of the inertial sampling of droplets in a counter-flow of pure and dry air (Ogren et al., 1985). The size cut of the instrument is evaluated to 4-5 µm by a set of laboratory, in-situ and modeling calibration experiments. A detailed description of the calibration procedures is given by Vocourt (2002). Droplets sampled by the CVI are heated and evaporated into both residual particles and gases originally dissolved in droplets.

The RJI is a one-stage impactor with a 50% cut-off close to 5 µm (Wobrock et al., 2001). It is therefore complementary to the CVI inlets as it only samples interstitial gases and aerosols.

The condensed phase can be directly sampled using a one stage droplet impactor with a 50% cut-off at 7 µm. Contrary to the CVI this sampler collects aerosol particles and dissolved gases together in the liquid (or ice) phase.

Finally, a Whole Air Inlet (WAI) samples both interstitial and condensed phases. All phases of the multiphase system are sampled into a stainless-steel duct. A windshield that lowers air speed around the air inlet increases the duct sampling efficiency. All parts of the inlet are heated to avoid ice formation when temperatures are near or lower than 0°C. Sampled droplets are gently evaporated maintaining a relative humidity between 40 and 60% in the duct regardless of the outside conditions.

As schematized in Figure 1, these four sampling devices are clearly complementary and can be used to study partitioning of chemical species between the different reservoirs. For example, summing measurements in the CVI and the RJI directly compares to measurements performed in the WAI. Similarly, CVI and RJI measurements provide direct access to partitioning of aerosols and gases between interstitial and condensed phases and comparing gas concentrations in WAI and RJI gives access to the amount of dissolved gases.

2.2. Field site and meteorological conditions

Sampling has been performed between February 8 and March 1st 2001 at the summit of the Puy de Dôme (1465 m a.s.l.), France. Prevailing western winds allows for the sampling of oceanic air masses, which have evolved over 250 km of land, and which characteristics are typical of a free troposphere site during wintertime. Local contamination at the site is extremely limited in winter, since the access to the station is restricted to authorized personnel. The site, that is detailed in Wobrock et al. (2001) is part of several measuring networks that provide information on concentration of several gases as well as on particle levels. It is equipped for meteorological and cloud microphysical measurements. In this paper, we will report information from five different cloud events. An overview of the measurements of interest to this study is given in Table A3.1.

Impactor sample	Date/hour	Number of CDI samples	Number of MC sample	Mean LWC (g/m3)	Temperature K	pH
1	12/02 22h10 14/02 10h00	9	6	0.37 ± 0.17	272,7 ± 1.2	3.6
2	17/02 12h40 18/02 10h00	11	2	0.44 ± 0.09	268.2 ± 0.6	3.1
3	22/02 15h36 23/02 11h45	10	4	0.29 ± 0.08	271.8 ± 1.05	5.3
4	23/02 15-20h 24/02 02-06h	8	1	0.27 ± 0.05	270.3 ± 2.1	4.4
5	28/02 00h15 01/03 10h00	10	3	0.15 ± 0.06	267.4 ± 0.3	3.2

Table A3.1 Microphysical parameters measured during sampling. All cloud water samples were taken during super-cooled conditions

2.3. Chemical analyses

Gases are sampled in the total phase (WAI) and the interstitial phase (RJI) with modified versions of the mist chamber (MC) technique (Talbot et al., 1997). Soluble gases are absorbed on mist droplets created by capillary in a sampling glass vessel. The sampled air is filtered using Teflon 0.2 µm porosity filters before entering the mist chamber. Sampling duration ranged from one to three hours, at flow rates of 10 l/min and 12 l/min for RJI and WAI mist chambers respectively. The volume of sampled air is measured with gas volume meters and corrected for the pressure drop. Each sampling system is composed of two separate mist chambers in order to estimate the collection efficiencies of each component. Both vessels are filled with 40 ml of ultra pure water (tandem Millipore Milli-Q - ELGA Maxima system) and new pre-filters are used after each run.

Cloud water is sampled in the CDI with a typical time step of 1 hour. Depending on air temperature, the water is either found in the liquid state on the impacting collector or in the frozen state (after contact freezing of super-cooled droplets) onto the impacting plates. The impactor is made of both aluminum and stainless steel. All parts of the impactor in contact with the samples are cleaned with repeated immersion and sonication in MilliQ water. The sampled water is transferred either directly or after reduced melting into 250 ml glass vials cleaned with similar procedures as described above. Samples are kept frozen until analysis. All manipulations are performed under a horizontal laminar flow bench equipped with an additional activated charcoal filter to limit interaction of substrates with HNO_3 or NH_3 vapors possibly present in the room.

The liquid water content of the cloud is measured by a Gerber probe PVM-100 installed in a wind tunnel at the station. Previous measurements show that LWC is measured with a precision of about 20%.

Aerosol particles are sampled in the CVI using a 12 stages low pressure cascade impactor (SDI 11 l/min), with cut size diameters of 0.045, 0.086, 0.153, 0.231, 0.343, 0.591, 0.796, 1.060, 1.66, 2.68, 4.08, 8.39 µm, respectively. The sampling time resolution is typically 20 hours. Zhang et al. (1992) studied the artifacts due to the volatilization of nitrate in the instrument and concluded that it is significantly lower than when sampling with filters, Turpin et al. (2000) came to the same conclusion for organic compounds. Concerning nitrate, a high gas-particle ratio increases losses, and they are expected to be significant for ratios ranging from 1.0 to 10.0. As gases are excluded during sampling with the CVI, this artifact can be definitely excluded. Polycarbonate filters (0.2 µm pore size) are used as impaction substrates. They not are coated in order to eliminate analytical complexities associated with the use of grease. Bouncing of particles from one stage to another is limited due to low concentration of particles (especially in the super-micronic range) and the sampling RH maintained between 40 and 60%. Impactor loading and unloading is performed in the field inside the horizontal laminar flow bench Samples are stored in individual tight petri dishes (Analyslides®) and kept frozen until analyses. Blank impaction substrates are performed on a regular basis by loading the impactors in the field and performing extraction and chemical analyses similar to those performed for samples. The mass concentration of particles is calculated by summing all impactor stages.

All liquid (FI and MC) samples and impaction substrates are frozen until analysis, which is usually performed no more than a few days after sampling. Ionic composition and concentration is measured by Ion Chromatography using standard procedures previously described by Jaffrezo et al. (1998). Filter extraction and IC analyses are performed inside a Class 1000 clean room to prevent from external contamination. Polycarbonate filters are extracted in ultra pure water by 15 minute soaking. Instead, MC and CDI samples already in the water phase do not undergo any pretreatment before analysis. All samples are analyzed using a DIONEX 100 chromatograph, equipped with a CS12 column for cations, and with a DIONEX 500 chromatograph, column AS11 for anions. Analyzed species are CH_3COO^-, $HCOO^-$, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Ox^- ($C_2O_4^-$), NH_4^+. Further details on analytical procedure are given in Ricard et al. (2001).

ng/m^3	CH_3COOH	HCOOH	Cl	NO_3	SO_4	C_2O_4	NH_4
Aerosol	1.7	0.8	3.7	1.7	2.63	0.23	0.87
Liquid	3.1	3.6	5.7	15	32	1.2	8.2
Gaz	27	32	82	27	118	31	96

Table A3.2 Atmospheric detection limits for a typical 25 m^3 sample.

The accuracy of the analytical method precision is evaluated to 10% for samples above detection limit and around 50% for samples close to detection limit. Atmospheric detection limits per impactor stage are derived from the analysis of blank values and defined as mean blank plus standard deviation on

blank, for an arbitrary sampling volume of 25 m^3 for impactor data, for a typical 0.3 g/m^3 LWC for CDI data; and for a typical one hour long sampling time for MC data (Table A3.2).

2.4 Measurement uncertainties

Because the methodology is based on comparing different instrumentation connected to different inlets, it is important to discuss the possible sampling artifacts and errors.

First, slight differences exist between the cut-off size of the various samplers (5 µm for CVI and 7 for Cloud Droplet Impactor), an under-estimation of the liquid phase concentration can arise in the CDI due to the fact that small droplets are generally more concentrated than larger ones (Laj et al., 1998, Schell et al., 1997). On average, in a typical cloud droplet spectrum at the Puy de Dome conditions, the water mass comprised between 5 and 7 µm is lower than 5% of the total mass. Under this conditions, and assuming that smaller droplets (<7 µm) are 20% more concentrated than larger ones (Schell et al., 1997), this would lead to a difference in concentration of the order of 6%.

Second, the liquid phase concentrations are corrected for the LWC to be compared to the other cloud reservoirs. We have used an average LWC value over the sampling duration. The LWC, however, varies during the course of a cloud event. Moreover, high LWC values are generally linked to increased small droplet concentrations, which are not efficiently sampled in the CDI. This will instead tend to over-estimate the liquid phase concentration after conversion to atmospheric concentration (mg m^{-3}).

Third, the cloud LWC is known with a Gerber-PVM probe with an accuracy of about 20% resulting in a large uncertainty in the atmospheric concentrations of the liquid phase.

Fourth, an additional source of errors arises from contact freezing of super-cooled cloud samples and unknown retention coefficients between liquid and ice phases. This point is discussed later in the paper.

Finally, some of our measurements are in theory redundant. However, it is clear that comparison of instrumentation is often difficult especially when their conception differs fundamentally. Based on these considerations, it should be kept in mind that large measurements errors are associated to some of our results, in addition to analytical uncertainties. To overcome this problem, we often based the discussion on relative rather than absolute differences. In fact, because our results tend to show very consistent figures for the different cloud events, atmospheric processes can successfully be studied with this methodology. In addition, whenever possible comparisons between similar instrumentation is preferred over comparisons between different instrumentation.

3. Results

3.1 Chemical composition of the liquid phase

More than 80% of the total analyzed anions are accounted for SO_4^{2-} NH_4^+ and NO_3^- while 8 and 9 % is accounted for by chloride and carboxylic acids respectively. The contribution of organic acids is low compared to the major ions and never exceeds a few percent of the total mass. Sulfate concentrations are ranging from 0.4 to 4 mg l^{-1}, that is very similar to levels found in clouds at most of the European altitude sites -between 2.6 to 6.8 mg.l^{-1} are measured at Mt Sonnblick (Hitzenberger et al., 2000), Mt Jungfraujoch (Baltensperger et al., 1998) and Kleiner Feldberg (Wobrock et al., 1994)-. The maximum values are an order of magnitude lower than concentrations measured at Puy de Dôme during the CIME 1997 experiment and at Great Dun Fell, (35 and 23 respectively, Laj et al., 2001; Laj et al., 1997). Similar considerations can be made for NH_4^+ and NO_3^- concentrations (0.5-2.7 mg.l^{-1} and 0.75-5.8 mg.l^{-1} respectively), comparable to the concentrations measured at Kleiner Feldberg (3.3 and 11.3 g.l^{-1}; Wobrock et al., 1994), but an order of magnitude higher than those measured at Jungfraujoch (0.3 and 0.64 mg.l^{-1}; Baltensperger et al., 1998), and an order of magnitude lower than the those measured at the puy de Dôme or Great Dun Fell (1.6-38 mg.l^{-1} for NH_4^+ and 0.3-62 mg.l^{-1} for NO_3^-; Laj et al., 2000; Laj et al., 1997).

The liquid phase concentration can be converted to atmospheric concentrations using an integrated value of LWC over the sampling duration. This makes comparison with other cloud reservoirs much easier. Concentrations after conversion to ng m^{-3} are presented in Table 3 for each cloud event, along with pH. This leads to extremely variable atmospheric concentrations due to changing LWC, ranging from 0.5 to 7.8 ng m^{-3}. The chemical composition of cloud droplets does not undergo significant variation during the course of a cloud event while concentrations can vary up to a factor of 20 between different events. Overall, concentrations of SO_4^{2-}, NH_4^+ and NO_3^- vary from 0.1 to 2 µg m^{-3}, 0.1 to 1.1 µg m^{-3} and 0.2 to 5.3 µg m^{-3} respectively. The concentrations of acetic and formic acids are both ranging from 20 to 100 ng m^{-3} while that of oxalate is lower (5 to 60 ng m^{-3}).

Most samples are slightly acidic with a median cation/anion equivalent ratio of 0.88 ± 0.16, as expected from previous measurements at PDD (Flossmann et al., 2000). The $NH_4^+/(SO_4^{2-}+NO_3^-)$ ratio increases with increasing acidity confirming that sulfate and nitrate play a substantial role in the acidification process. The NO_3^-/SO_4^{2-} equivalent ratio ranges from 0.4 to 1.4 that is lower than that reported by Fuzzi et al. (1994) for the Kleiner Feldberg (equivalent ratio of the order of 1-3). Two samples, corresponding to two fractions of the same cloud event, are basic as a result of NH_4^+ increase. The Cl/Na ratio is 80% higher than sea-salt ratio indicating a clear Cl^- enrichment, likely from gaseous HCl.

Event	CH_3COO^-	$HCOO^-$	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	NH_4^+	NH_4/SO_4+	NO_3/SO_4
1	57.5	51	206	643	301	16	208	1.8	1.7
2	128	105	325	5306	1963	57	1125	1.5	2.1
3	36.5	29	15.4	246	102	11.2	134	3.5	1.9
4	102	80	273	859	592	23	366	1.6	1.1
5	86.2	47	139	885	496	22	258	1.4	1.4

Table A3.3 : Concentration (in ng m^{-3}) in the liquid phase of clouds measured with the CDI. Samples are averaged over the entire period of the cloud event and corrected for LWC to convert from ng l^{-1} to ng m^{-3}.

As mentioned earlier, most samples are collected during freezing conditions. Upon freezing, a fraction of the gas dissolved in the super-cooled droplets is transferred back to the gas phase while another is retained in the ice matrix. The retention coefficient is defined as the fraction remaining in the ice. There is still a lot of uncertainty on the retention coefficient even for the most common atmospheric gases. A low retention coefficient would lead to an underestimation of the gaseous concentrations in super-cooled water. However, the retention coefficient observed by Voisin et al. (2000) for HNO_3, HCl and NH_3 is close to 1. This is confirmed by the fact that samples collected during warm events do not show higher condensed-to-gas phase ratio than the other samples. We do not have any information on retention coefficients for organic acids.

3.2 Composition of particulate droplet residuals

The chemical composition of droplet particulate residuals measured during the five cloud events is given in Table 4. Because the chemical and physical properties of the aerosol at Puy de Dôme are discussed in details by (Sellegri et al. submitted a), we will here restrict the discussion to issues related to multiphase chemistry of clouds.

First, the total mass of particulate inorganic residuals ranges from 0.4 to 3 µg m^{-3}. As expected, most of the mass (>90%) is accounted for by NH_4^+, SO_4^{2-} and NO_3^-. The contribution of organic acids and oxalate is lower than 2% of the total ionic mass while that of Cl^- is less than 5%. The $NH_4^+/(SO_4^{2-}+NO_3^-)$ ratio ranges from 0.7 to 1.4, that is lower than in the liquid phase (0.9 to 3). This possibly indicates a higher contribution of SO_4^{2-} and NO_3^- to the liquid phase as respect to NH_4^+. As for the liquid phase, NO_3^- is, mass wise the most concentrated ion. Note that this is not usually the case for bulk (interstitial + residual) aerosols in the absence of cloud for which SO_4^{2-} is the predominant ion (Sellegri et al., submitted b). As for Cl^-, NH_4^+ and organic acids, the contribution of NO_3^- with respect to SO_4^{2-} is often proportionally higher in the liquid phase than in the residual particles, showing

significant contribution of the gas phase. On the contrary, the Oxalate/SO_4^{2-} ratio is similar in both liquid and residual phases.

The Cl^-/Na^+ ratio is lower than sea-salt ratio in the droplet residuals as opposed to the liquid phase, indicating a Cl^- loss corresponding to up to 79 % of the expected marine concentration. This confirms that most of the Cl originally in the liquid phase volatilize back to the gas phase upon droplet evaporation.

Event	CH_3COO^-	$HCOO^-$	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	NH_4^+	NH4/SO4	NO3/SO4
1	<dl	0.9	15.1	372	182	5.92	106	1,6	1.6
2	6	7.6	30	1633	1190	17.3	472	1,1	1.1
3	<dl	<dl	17.9	216	84	7.67	108	3,4	2
4	2	<dl	116	493	326	10.1	218	1,8	1.2
5	2	1.5	17.9	289	306	6.94	133	1,2	0.7

Table A3.4: Atmospheric concentrations of particulate residual aerosol, in ng/m^3, ionic ratios are calculated from concentrations in eq.m^{-3}.

3.3 Composition of the interstitial gaseous phase

Because sampling is performed in cloud, the presence of gas molecules in the interstitial air results from both its original concentration before cloud formation and its ability to dissolve in cloud droplets. The concentrations of the main inorganic gases (SO_2, HNO_3, HCl and NH_3) as well as HCOOH, CH_3COOH and $C_2O_4H_2$ acids in the interstitial phase of clouds are summarized in Table 5. The concentrations are dominated by NH_3 (320-940 ng m^{-3}), HCOOH (130-315 ng m^{-3}), and CH_3COOH (350-1000 ng m^{-3}) while concentrations of HCl, SO_2, HNO_3, C_2O_4 H_2 never exceed 200 ng m^{-3} and are often below detection limits. This is similar to other measurements performed in cloud showing reduced interstitial concentrations of HNO_3 and higher concentrations of organic acids (Facchini et al., 1992; Fuzzi et al., 1994). Also, the interstitial concentration of NH_3 is variable depending on the intensity of the agricultural source (Facchini et al., 1992; Fuzzi et al., 1994).

Similar measurements were performed at Puy de Dôme by Voisin et al., (2000) during the winter 1997 using the MC technique. Concentrations are in the same range for HCOOH, CH_3COOH and HCl. However, our measurements show much higher concentrations of NH_3 and smaller for HNO_3 and SO_2.

Event	CH_3COOH	HCOOH	HCl	HNO_3	H_2SO_4	$H_2C_2O_4$	NH_3
1	640	262	200	46	< d.l. (58)	< d.l. (25)	321
2	1028	316	< d.l. (26)	< d.l. (24)	< d.l. (65)	< d.l. (14)	698
3	448	175	< d.l. (5)	< d.l. (22)	< d.l. (28)	< d.l. (16)	939
4	607	249	< d.l. (16)	< d.l.(20)	< d.l. (0)	< d.l. (3)	588
5	352	127	< d.l. (26)	115	145	< d.l. (10)	477
PDD2000 CIME	752	211	498		64		469
Voisin et al. 2000	740±400	620±345	94±90	430±375	1700±1350		142±134

Table A3.5: Concentration of gaseous species (in ng m^{-3}) in the interstitial phase of clouds.

3.4 Composition of the interstitial aerosol phase

Interstitial particulate concentrations are mostly composed of the major ions SO_4^{2-}, NO_3^- and NH_4^+, but their concentrations are significantly lower than in the residual phase (Table A3.6), indicating efficient nucleation scavenging (Sellegri et al. submitted b).

Event	CH_3COO^-	$HCOO^-$	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	NH_4^+	NH_4/ SO_4+	NO_3/ SO_4
1	<dl (0.4)	<dl (0.3)	<dl (0,6)	38	50	4,5	24	1.3	0.6
2	<dl (0.6)	5,6	4,8	107	112	5,8	75	1.8	0.7
3	<dl (0.0)	3,6	<dl (0,5)	42	=dl	4,4	19	1.7	-
4	1,9	<dl (0,0)	12,6	82	107	7,5	61	1.5	0.6
5	<dl (0.8)	10,9	5,8	64	45	8,0	18	1.1	1.1

Table A3.6: Concentrations of particulate aerosols (in ng m^{-3}), in the interstitial phase of clouds. Ionic ratios are calculated from concentrations in eq.m^{-3}.

The average concentrations range from 100 to 300 ng m^{-3}, that is one order of magnitude lower than in the residual phase. Concentrations of organic acids are very often below detection limits and those of Cl^- do not get higher than 15 ng m^{-3}. Clearly inorganic species are efficiently scavenged as discussed in details by Sellegri et al. (submitted b). In addition to the reduced mass of inorganic compounds left in the interstitial phase, there is a clear depletion of NO_3^- as respect to residual and liquid phases. This can be seen comparing NO_3^-/SO_4^{2-} and NH_4^+/NO_3^- in interstitial, residual and liquid phases. As for clear sky aerosols,

SO_4^{2-} is the most concentrated ions in the interstitial and the NO_3^-/SO_4^{2-} is lower or equal to 1 showing a higher acidity of residual particles as respect to non-incorporated particles. On the contrary, no clear difference is measured between proportions of NH_4^+ and SO_4^- in interstitial and residual phases.

4. Discussion: behavior of chemical species in the multiphase system

4.1. Gas/liquid partitioning

The mass partitioning of a chemical specie X between interstitial and condensed phases (Rx) can be expressed as:

(1) $R_X = 100 * [X]_{liq}/([X]_{liq}+[X]_{int})$

where *liq* refers to the liquid phase, *int* to the interstitial phase and all concentrations are in ng m^{-3}. R_x, therefore, is the mass fraction (in %) of the compound in the liquid phase.

The interstitial phase concentration is the sum of both the gaseous and particulate phases. However, the interstitial particles never exceed more than 14% of the total particulate inorganic species. In the following, this contribution is neglected and we have used the gaseous phase concentration ($[X]_{gas}$) as the interstitial concentration in equation (1). $[X]_{gas}$ is the concentration of the specie X in the gas phase from the mist chamber measurement in the RJI while $[X]_{liq}$ is the concentration of the specie X in the liquid phase collected in the CDI. Percent mass fractions of the different analyzed species are summarized in Table 5 for the 5 cloud events.

Chloride, nitrate, sulfate and oxalate are predominantly in the condensed phase while acetate, formate and NH_3 are in the interstitial phase. It is interesting to note that very little variation is found among the different cloud events. These results are similar to those observed by Voisin et al. (2000) for carboxylic acids, chlorine and nitrate. On the contrary, in our study, about 67% of NH_3-NH_4^+ is present as NH_3 that is higher than what was found by Voisin et al. (2000) and Kasper and Puxbaum (1998) but similar to measurements of Laj et al. (2001) at PDD. The partitioning of sulfur species is, instead, clearly shifted towards the condensed phase (75% to 100% of the mass is present in the liquid phase). Such an enrichment of the liquid phase is neither found by Fuzzi et al. (1994), nor by Facchini et al. (1992) that rather found high gas phase contribution. The SO_2 concentrations are, however, much higher at Kleiner Feldberg and Po Valley where these last studies were performed than at Puy de Dôme.

It is possible to investigate whether the measured partitioning corresponds to that predicted by Henry's law equilibrium. We have taken the following reactions in consideration (Table A3.7).

Solubilisation	K_H (298) Mol.l^{-1}.atm^{-1}	ΔH/R K	Ref
$HCL(g) \rightleftarrows HCl(l)$	1.1	-2023	(1)
$HCOOH(g) \rightleftarrows HCOOH(l)$	3.7 10^3	-5700	(2)
$CH_3COOH(g) \rightleftarrows CH_3COOH(l)$	5.0 10^3	-5890	(3)
$HNO_3(g) \rightleftarrows HNO_3(l)$	1.5 10^5	-8700	(2)
$SO_2(g) \rightleftarrows SO_2(l)$	1.23	-3120	(4)
$H_2C_2O_4(g) \rightleftarrows H_2C_2O_4(l)$	5 10^8	-	(5)
$NH_3(g) \rightleftarrows NH_3(l)$	58	-4085	(1)

Dissociations	K_A (298) Mol.l^{-1}.atm^{-1}	ΔH/R K	Ref
$HCL \rightleftarrows H^+ + Cl^-$	1.7 10^6	-6889	(1)
$HCOOH \rightleftarrows HCOO^- + H^+$	1.8 10^{-4}	-150	(4)
$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$	1.8 10^{-5}	-46	(4)
$HNO_3 \rightleftarrows NO_3^- + H^+$	22	-	(4)
$SO_2 + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + H^+$	1.7 10^{-2}	-2090	(4)
$HSO_3^- \rightleftarrows SO_3^{2-} + H^+$	6.3 10^{-8}	-1510	(4)
$H_2C_2O_4 \rightleftarrows H_2C_2O_4^- + H^+$	5.9 10^{-2}	-	(6)
$HC_2O_4^- \rightleftarrows C_2O_4^{2-} + H^+$	6.4 10^{-5}	-	(6)
$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$	1.7 10^{-5}	-4325	(1)

Table A3.7: Solubilisation and dissociation constants used in the calculations of the Henry's equilibrium shown in Table 8. (1) Marsh and Mc Elroy (1985) (2) Jacob (1986) (3) Graedel and Goldberg (1983) (4) Chameides (1984) (5) Saxena and Hildemann (1996) (6) Weat (1984)

All kinetics and equilibrium constants are corrected for temperature effects according to Van't Hoff equation, taking pH into consideration (except for oxalic acid for which the reaction enthalpy is not available in the current literature). The theoretical R_x are summarized in Table A3.8. As mentioned, this calculation accounts for the dissolution of species in the liquid phase and formerly leads to an effective Henry's law constant.

Event	CH_3COO^-		$HCOO^-$		Cl^-		NO_3^-		SO_4^{2-}		$C_2O_4^{2-}$		NH_4^+	
	m	th	m	th	m	th	m	th	m	th	m	th	m	th
1	8	16	16	20	51	100	93	100	84-100	0.5	39-100	100	39	100
2	11	32	25	28	93-100	100	100	100	97-100	0.3	80-100	100	62	100
3	8	52	14	80	75-100	100	92-100	100	78-100	15	41-100	100	12	100
4	14	40	24	59	94-100	100	98-100	100	100	10	88-100	100	38	100
5	20	11	27	10	84-100	100	89	100	77	0.1	69-100	100	35	100
median	11	32	24	28	84-100	100	93-100	100	84-100	0.5	69-100	100	38	100
Voisin et al. (2000)	10		10		80		90						90	
Kasper and Puxbaum (1998)							39		54				56	

Table A3.8: Rx (%) calculated from MC and CDI mean concentrations labeled as "m", compared to theoretical liquid/total fractions labeled as "th", calculated as H/(1+H*). Ranges for measured contributions are used when gas concentrations are below d.l. : the lower limit is calculated for [X]gas= d.l.*

The measured R_{Cl} and R_{NO3}, R_{ox} are close to 100%, showing that most of the mass lies in the liquid phase. According to this calculation, all three species can, therefore, be considered at Henry's law equilibrium, within analytical uncertainty and instrumental errors. This result is especially interesting for oxalic acid since it is the first experimental determination of its phase partitioning in cloud.

Instead, other species do not appear to be equilibrated according to thermodynamic equilibrium. Carboxylic acids and NH_4^+ exhibit a clear deficit in the liquid phase as compared to theoretical values. Such sub-saturation of the liquid phase was already observed by Voisin et al. (2000). As for this last study and those of Laj et al. (1997), Winiwarter et al. (1994), the subsaturation increases with increasing pH. The sub-saturation of the liquid phase is likely resulting from mass transfer limitation between gaseous and liquid phase as proposed by Ricci et al. (1998) and Winiwarter et al. (1994).

On the other hand, SO_4^{2-} is super-saturated in the liquid phase showing between 75 to 100% of the sulfur species in the liquid phase as opposed to the expected 1 to 35%. Obviously, the theoretical partitioning is calculated for S(IV) species (HSO_3^- + SO_3^{2-}) while SO_4^{2-} is analyzed and used in the experimental partitioning. The implicit assumption is that all S(IV) is oxidized to S(VI) the liquid samples awaiting or during chemical analyses. Because the liquid phase is analyzed several hours after sampling and despite the fact that samples are kept frozen, oxidation can proceed either via reaction with O_3 or H_2O_2 resulting in complete S(IV) oxidation. This is confirmed by the absence of SO_3^- traces in the samples and previous comparison between artificially oxidized and non-oxidized mist chamber samples (Voisin et al., 2000). If some S(IV) is still present in the liquid phase (that is unlikely), the liquid concentrations would be underestimated.

The apparent super-saturation of the liquid phase can be explained by the high amount of particulate transferred to the liquid phase by nucleation scavenging (Ricci et al., 1998). A fraction of the solute concentration of almost all chemical species originates, in fact, from the particulate phase. The pH dependency of the super-saturation shown by several authors (Winiwarter et al., 1994; Ricci et al., 1998; Laj et al., 1997) is clearly an artifact resulting from the fact that transfer through nucleation scavenging is not pH dependent.

4.3 Degassing efficiencies upon droplet evaporation

Chemical reactions of dissolved gases in the liquid phase play a key role in atmospheric process both for the formation of secondary compounds but also for their impact on gas phase chemistry (Lelieveld and Crutzen, 1991). In-cloud chemical reactions tend to increase the oxidation degree that often leads to irreversible formation of new compounds. The newly formed compounds have different physico-chemical properties and their fate upon droplet evaporation may be different than the original reduced compound. This is the case for gaseous SO_2 oxidation that is considered a major source of particulate S(VI). It is therefore interesting to investigate the behavior of the gas-derived fraction of cloud droplets upon evaporation.

Significant amounts of SO_2, HNO_3, HCOOH, HCHO and H_2O_2 evaporating from cloud droplets have been measured directly behind a CVI inlet (Flossmann, 1998; Laj et al., 2001; Noone et al, 1992). Cape et al. (1997) estimated that as much as 25% of the cloud nitrate could be released as HNO_3 as cloud droplets evaporated. This is lower than calculation by Laj et al (1998) estimating that 60 to 80% of dissolved HNO_3 and NH_3 is degassing from droplets upon evaporation. Overall, in-cloud chemical reactions only transform a fraction of the dissolved species.

With our experimental set-up, it is possible to estimate the gas fraction that has evaporated from the droplet solute concentration that is the fraction that did not undergo irreversible transformation. This is done by calculating the particulate mass concentration difference between CDI (gases + scavenged aerosols) and CVI (scavenged aerosols only). This can be computed in other ways but we avoided comparing absolute CDI to absolute mist chamber concentrations as that would lead to uncertainty higher than 100%, especially for low concentrated samples. Therefore, calculation is performed in the following way (C_{Xgas} is the mass fraction of a given specie X that degassed from the droplet solution):

$C_{Xgas} = 1 - ([X]_{CVI} / [X]_{CDI})$ (2)

or

$C_{Xgas} = 1 - ([X]_{part}\ (ng/m) / ([X]_{water}\ (ng/l) * LWC\ (g/m^3)))$ (2')

where $[X]_{part}$ derives from the cascade impactors data and $[X]_{water}$ derives from the CDI data

The liquid water sampling with CDI is performed with typical time resolution of 1 hour while only particle sampling with cascade impactor is performed per event (typically 20 hours time resolution).

Consequently, several runs of CDI samples are averaged to compare particulate to liquid concentrations.

This calculation is based on subtraction and division of concentrations in the different cloud reservoirs. In order to avoid making comparisons between absolute concentrations in the different cloud reservoirs, we can also work with relative concentrations as respect to a given species. In that case, we have chosen Na^+ as a reference species based on the hypotheses that sodium is conservative and is not present in the gas phase ($[Na^+]_{part}=[Na^+]_{water}$). C_{Xgas} can be then expressed as:

$C_{Xgas} = 1-([X]_{CVI} /[Na^+]_{CVI}) /([X]_{CDI}/[Na^+]_{CDI})$ (3)

or

$C_{Xgas} = 1-([X]_{part} /[Na^+]_{part}) /([X]_{water}/[Na^+]_{water})$ (3')

This calculation method also avoids converting liquid concentrations to atmospheric concentrations and thus limits the artifacts associated to the integration of LWC over the CVI sampling period. The contribution of the gaseous phase to the solute droplet concentration calculated using both relative and absolute concentrations only differs within analytical uncertainties. Results are presented in Figure A3.2 where C_X=100% corresponds to a complete degassing from droplets. The degassing is extremely variable among gases, ranging from 10 to 100%.

It is clear that the degassing of acetic and formic acids is quite efficient as it appears to accounts for all dissolved material. The limited amount of carboxylic acids that dissolves in droplets is readily evaporated back to the gas phase upon cloud disappearance. However, we cannot exclude in-cloud production of carboxylic acids.

Chloride shows the highest degassing efficiency of all inorganic species with more than 85% (and up to 95%) of the solute concentration being released as HCl during droplet evaporation. Such an efficient degassing leads to significant chloride depletion in solid residues, up to 80 % of the expected sea salt chloride. Although it is difficult to quantify the in-cloud conversion of particulate Cl to HCl in our experimental set-up, the cloud reactor potentially favors the chloride depletion that is often encountered in the aerosol phase.

Presence of a high-degassed fraction of dissolved $C_2O_4^{2-}$ is more surprising as this chemical species is rarely found in the gas phase. The presence of $C_2O_4^{2-}$ in the liquid phase can be due to its production from another dissolved gas than $H_2C_2O_4$, or from other particulate carbonaceous species. The absence of $H_2C_2O_4$ in the interstitial gas phase and in the gases evaporated from the droplets can be due to difficulties in sampling this specie because of its low solubility. More work is clearly needed on that issue but it seems clear that not all oxalic acid arises from the particulate phase.

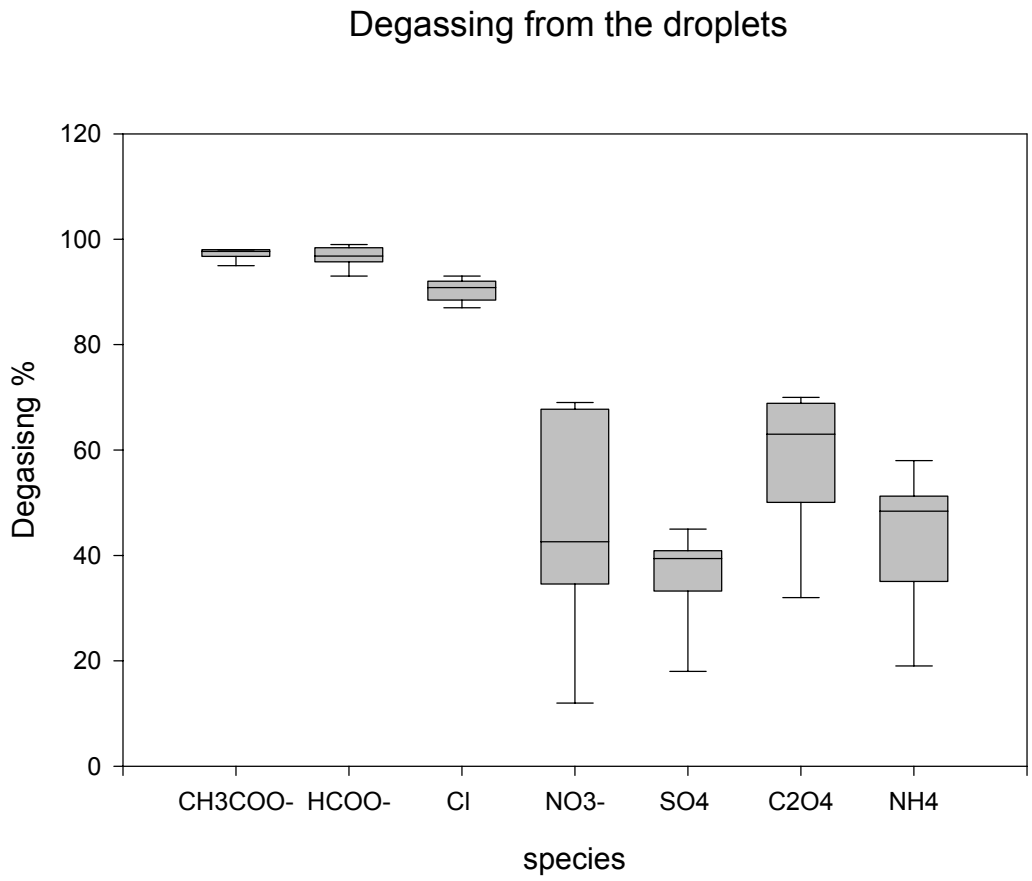


Figure A3.2: Percentages of degassing mass from the droplets when evaporating, calculated as $([X]_{CDI} - [X]_{CVI})/[X]_{CDI}$.

Again, as for carboxylic acids, a large fraction of dissolved NH_3 returns back to the gas phase upon evaporation. The amount of degassed NH_3 accounts for 50-60% of the dissolved fraction. This is surprising, considering the fact that residual aerosols are acidic, and the liquid phase is sub-saturated. The NH_4^+/SO_4^{2-} equivalent ratio is very similar in the liquid and solid residual phase leading to the conclusion that these species are evaporated out of the droplet with the same efficiency. The fraction of S(IV) that is converted to S(VI) in cloud retains NH_4^+ upon evaporation of the droplet leading to $(NH_4)_2SO_4$ formation in the droplet residual.

Between 20 and 40% of SO_4^{2-} present in the liquid phase degasses upon droplet evaporation. This is relatively high considering the importance of particulate phase and indicates that the amount of SO_2 converted to SO_4^{2-} is limited. Only one sample (sample 2) shows reduced degassing of SO_2 due to potential SO_2 oxidation. This sample is clearly under influenced by anthropogenic activities as shown by the elevated concentrations of sulfate, nitrate, ammonium and carboxylic acids and the reduced pH. We unfortunately do not have indication on H_2O_2 levels to understand what favored S(VI) formation.

The degassing fraction of NO_3^-, ranging from 10 to 60%, corresponds to that calculated for SO_4^{2-} (that degasses as SO_2). Because NO_3^- is more concentrated than SO_4^{2-} in the liquid phase, similar degassing efficiency leads enrichment of NO_3^- in the particulate phase relative to SO_4^{2-}: as mentioned earlier, the liquid and residual phases are enriched in NO_3^- as respect to the interstitial phase. At the Puy de Dôme, processing of aerosols mostly deals with gas to particle conversion of HNO_3 rather than oxidation of S(IV) to S(VI). Consequently, HNO_3 would not only contribute to acidification of cloud droplets but also of the residual aerosols.

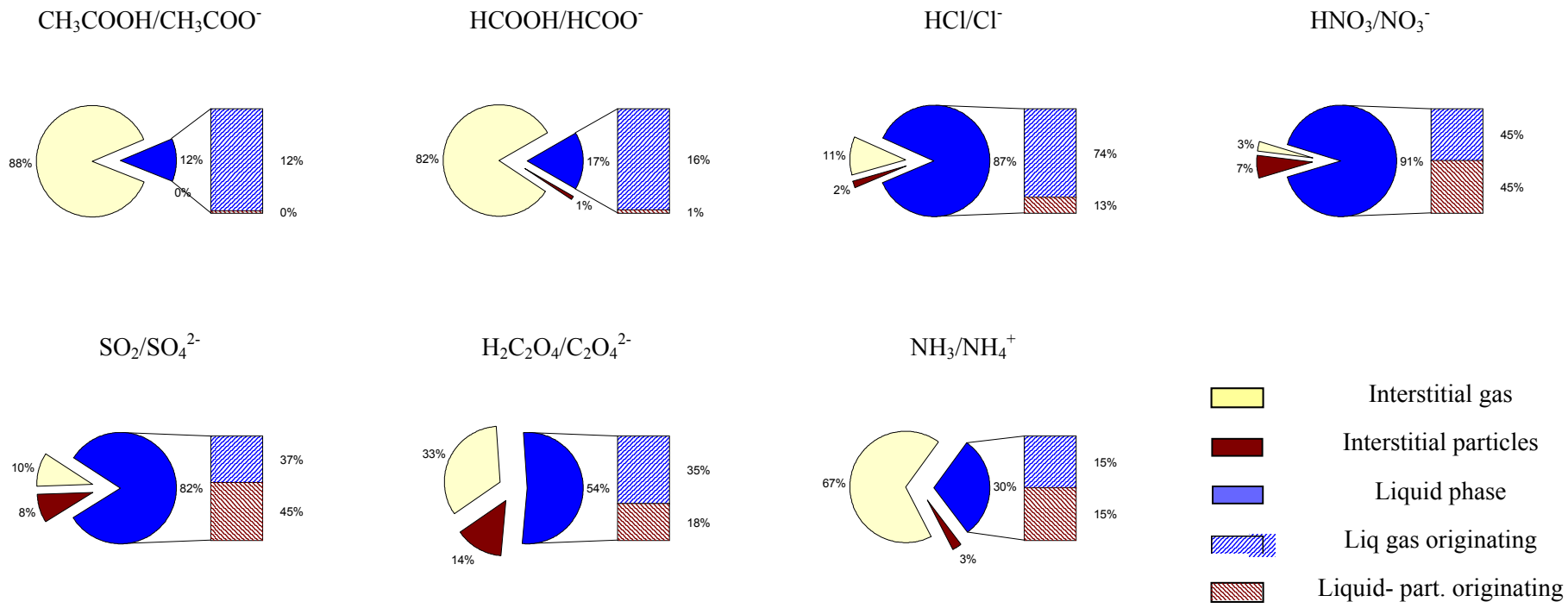
4.4 Gaseous and particulate contributions to droplet concentration

Overall, taking into account results from Table A3.3 to A3.6 and the previous calculation, we can propose a global view of the partitioning of $HCOOH/HCOO^-$, CH_3COOH/CH_3COO^-, HCl/Cl^-, HNO_3/NO_3^-, SO_2/SO_4^{2-}, $H_2C_2O_4/C_2O_4^{2-}$ and NH_3/NH_4^+ in cloud, including the contribution of the gaseous and particulate phases to the solute concentration (Figure A3.3). In order to evaluate the gas contribution of species to the cloud droplet composition, we assume that gases incorporated in clouds are degassing upon droplet evaporation, and thus are calculated as in equations (2) or (2'). In Figure A3.3, the contributions are averaged over the 5 cloud events.

The major fraction of CH_3COOH/CH_3COO^- and $HCOOH/ HCOO^-$ lies in the gas phase and not in the liquid phase. Dissolved carboxylic acids are essentially transferred by gas intake and that the apparent sub-saturation is due to incomplete dissolution due to mass transfer limitation. Assuming Henry's law equilibrium therefore leads to a significant overestimation of the wet deposition of both organic acids. No consumption in the liquid phase seems to be taking place unless a significant production is occurring simultaneously, which is unlikely.

A large fraction (67%) of reduced nitrogen also lies in the interstitial gaseous phase contrary to thermodynamic predictions. Elevated concentrations of interstitial NH_3 were also measured by Laj and coworkers (2001) using completely different techniques. Its presence is explained by extended agricultural areas around the Puy de Dôme. This leads to a clear deviation from Henry's law equilibrium with sub saturation of the liquid phase. Considering that only half of NH_4^+ in the liquid phase originates from the gas phase, the gas phase transfer deficiency is even higher. Contrary to the conditions encountered in the Po Valley fog (Ricci et al., 1998), particulate ammonium does not compensate for dissolved NH_3 to reach equilibrium. Gaseous NH_3 therefore plays a key role in neutralizing cloud droplets at Puy de Dôme. Assuming Henry's law equilibrium would again overestimate wet deposition.

Figure A2.3: Phase partitioning between the gas, particulate and liquid phases in cloud. Further partitioning within the liquid phase between the gas originating fraction and the particle-originating fraction are calculated from the CVI/CDI comparison. Interstitial gas contributions are calculated from gas concentrations below detection limits for HCL, HNO_3, SO_2 and $H_2C_2O_4$. HCL, HNO_3 interstitial gas concentrations might be underestimated due to their "stiking" properties.



All other inorganic species are mostly found in the condensed phase with an interstitial gas fraction to the total mass smaller than 11%. The origin of the liquid phase fraction varies depending on the chemical compound. The contribution from gas phase is predominant for Cl^- (74%). It appears from the size distributions of chloride in the residual particles (Sellegri et al., submitted b) that cloud processing does not tend to re-distribute Cl to droplet residues (i.e. cloud processed aerosol) of all sizes.

The contribution from the particulate phase is higher for SO_4^{2-} and NO_3^- (45%). This is not surprising given their elevated concentration in the particulate phase (Sellegri et al., submitted a). This is especially true for NO_3^- for which presence of particulate nitrate is clearly limiting dissolution of HNO_3. In fact, measurements of degassing HNO_3 with mist chambers in the WAI also shows that no HNO_3 degasses. However, recent studies have questioned the use of mist chambers for the determination of HNO_3 and HCl concentration due to their ability to stick to tubing and glassware. By comparing results from denuder tubes and mist chambers, Jourdain et al. (2002) estimated the HNO_3 and HCl losses to respectively 100% and 50% of the concentration values for Antarctic conditions. Similarly, the comparison of MC and denuders by Voisin et al. (2000) shows a reasonable agreement for all species except HNO_3 which was two times higher in the denuder tubes than in the MC. Consequently interstitial gas fraction presented in this paper might be underestimated, from being sampled with mist chambers. The gas fractions to the total mass are thus lower limits for these two species.

5. Conclusions

The study of the behavior of several key atmospheric compounds was performed using complementary sampling inlets in the interstitial, residual and liquid phases of a multiphase system. This sampling methodology allowed to de-convolute the behavior of both particulate and gaseous phases of $HCOOH/HCOO^-$, CH_3COOH/CH_3COO^-, $SO_2/HSO_3^-/SO_4^{2-}$, NH_3/NH_4^+, HNO_3/NO_3^- and $H_2C_2O_4/C_2O_4^{2-}$ systems. Overall, we find that the gas contribution to the droplet solute concentration ranges from 30 to 100% depending on the chemical species. This is particularly important considering that aerosol scavenging efficiencies are often calculated assuming negligible gas phase contribution to the solute concentration. This can lead to significant over-estimation of nucleation scavenging especially for carboxylic acids.

Dissolution of material from the gas phase is kinetically limited and never reaches the equilibrium predicted by thermodynamics, resulting in significant sub-saturation of the liquid phase. This is the case for mono-carboxylic acids and reduced nitrogen species preferentially found in the interstitial gas phase of clouds despite their high solubility. Only the presence of significant aerosol-derived material transferred through nucleation scavenging can, to some extent, compensate the liquid phase sub-saturation. For all studied species, except carboxylic acids and HCl, the degassing efficiencies are

smaller than 60% of the concentration in the liquid phase. This indicates that a large fraction of the dissolved material originates from the aerosol phase.

If aerosol-derived material is not accounted for in the calculation of Henry's law equilibrium, an effective gas/liquid partitioning corrected from the particulate contribution can be computed that refers to gases only. In that case, the fraction of gaseous compounds dissolved in droplet is 10 % for CH_3COOH, 20 % for HCOOH, 25 % for NH_3, 85 % for HNO_3, and 95 % for HCl, SO_2, and $H_2C_2O_4$. These values are, on average 5% lower than those calculated accounting for dissolved particles, except for NH_3 for which only 25% is found in the liquid phase, as respect to 37% when particulate NH_4^+ is accounted for.

We found almost no evidence of liquid phase reactions of mono-carboxylic acids or HCl. Upon droplet evaporation, most species tend to efficiently return back to the gas phase. In fact acetic and formic acids are not found in particulate droplet residues. In that sense, these species contribute to acidification of the liquid phase but do not have a major impact on cloud-processed aerosols.

A fraction ranging from 20 to 60% of NH_4^+ and SO_4^{2-} originally in the liquid phase seems to potentially degas upon evaporation. Given the importance of aerosol-derived material for SO_4^{2-}, this indicates reduced S(IV) conversion to S(VI). This is certainly due to limited oxidant levels in the wintertime. The stable NH_4^+/ SO_4^{2-} equivalent ratio in liquid and residual phases indicates that any gas to particle conversion of S(IV) to S(VI) is paralleled by NH_3 conversion to NH_4^+ upon evaporation, leading to $(NH_4)_2SO_4$ formation in the processed aerosol.

Nitrate appears to be modified in the multiphase system. A fraction (10 to 40%) of liquid phase NO_3^- originates from dissolved HNO_3. This is less than expected from Henry's law equilibrium. Interestingly, only a fraction of that dissolved HNO_3 seems to evaporate back to the gas phase upon evaporation, resulting in a NO_3^- enrichment of the aerosol phase. This confirms independent measurements of Sellegri et al. (submitted b) performed at the same site showing droplet particulate residuals enriched in NO_3^-. In-cloud gas-to-particle transfer of HNO_3 possibly plays a key role in aerosol acidification and in the modification of their hygroscopic properties.

III-3-3 Résumé des résultats principaux

III-3-3-1 Concentrations des espèces chimiques dans les différentes phases du nuage

Nous sommes en mesure, grâce à notre stratégie expérimentale axée sur l'échantillonnage des différentes phases du nuage, de proposer un cadre très complet du comportement des espèces chimiques. Pour rendre ce cadre cohérent, toutes les concentrations en phase liquide ont été corrigées de la quantité d'eau liquide (c.a.d. transformées de $mg.l^{-1}_{(eau)}$ en $ng.m^{-3}_{(air)}$) pour pouvoir être comparées aux concentrations particulaires. Les temps d'intégration des divers échantillonneurs étant différents, nous avons moyenné tous les résultats de nos analyses sur les échantillons liquides et gazeux issus de l'impacteur à nuage et des chambres à nébuliser sur le temps d'échantillonnage des impacteurs en cascade. Nous pouvons ainsi comparer les concentrations mesurées dans chacune des phases.

Phase liquide

Un tableau récapitulatif des concentrations en phase liquide est présenté dans l'article 3, sous la forme des concentrations atmosphériques (en $ng.m^{-3}$) directement comparables aux concentrations en phases gazeuse et particulaire. Nous présentons ici un résumé des résultats sous la forme de concentrations en phase liquide (en ppb), afin de pouvoir comparer les niveaux de concentration à ceux trouvés dans la littérature. Les échantillons individuels ont été rassemblés sur chaque période d'échantillonnage des particules résiduelles par le système (CVI + impacteur en cascade).

La majorité des espèces solubles présentes en phase liquide est représentée par les trois composés inorganiques SO_4^{2-}, NO_3^- et NH_4^+ (80%), alors que les 20% restant sont essentiellement du chlore (8%) et des acides carboxyliques (9%). Les concentrations en sulfate, nitrate et ammonium mesurées au Puy de Dôme dans les gouttelettes de nuage sont très similaires aux concentrations mesurées à Kleiner Feldberg (Wobrock et al. 1994). Néanmoins, il faut tenir compte, comme nous l'avons indiqué précédemment du fait que les concentrations en phase liquide dérivent à la fois des propriétés des masses d'air et des propriétés du nuage. Une comparaison des concentrations en phase liquide est donc limitée pour comparer les sites. De fait, les concentrations maxima sont un ordre de grandeur inférieur à celles mesurées au puy de Dôme durant CIME.

La plupart des échantillons recueillis sont acides, comme c'est le cas pour la majorité des échantillons de nuage et de pluie. L'augmentation de l'acidité est en grande partie due à la dissolution de HNO_3, H_2SO_4 et de HCl comme l'indique le rapport Cl^-/Na^+ en excès de plus de 80% par rapport à la composition du sel de mer.

ppb	Ace.	For.	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ox^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Run1 médiane	201	202	696	9	2014	1043	98	240	961	85	48	228
min	32	36	41	2	183	128	6	2	99	4	4	33
max	2168	2424	3085	84	10385	7590	480	1606	3602	487	328	1836
Run2 médiane	223	180	532	43	5702	4144	141	163	2703	88	52	71
min	99	116	127	10	2740	2582	108	16	1947	29	7	11
max	649	461	2305	71	26845	6869	196	1211	3273	139	347	219
Run3 médiane	82	61	69	10	749	397	24	12	494	15	12	13
min	36	31	7	3	198	254	12	5	220	2	4	8
max	400	385	118	17	2694	586	126	141	1048	144	47	61
Run4 médiane	439	302	435	26	2194	1388	117	243	1502	161	23	80
min	200	174	86	13	957	431	61	21	786	14	-1	-4
max	1306	976	5195	127	12286	8250	227	2812	3823	254	641	294
run5 médiane	741	323	952	48	5838	4199	197	490	2334	86	106	177
min	98	90	430	12	2050	2636	51	228	1209	41	66	102
max	2262	1004	2442	82	11929	7013	296	1255	3033	506	253	572
Moy.	297	201	657	25	2982	2301	109	267	1501	89	77	123
Ecart type	230	91	379	16	2025	1481	54	164	784	42	70	74

Tableau 3.3.3 : Concentrations mesurées en phase liquide(en ppbv) à l'aide de l'impacteur à nuage.

Phase particulaire résiduelle

Les concentrations des aérosols résiduels ont été largement discutées dans le chapitre précédent. Il est toutefois utile de résumer ici les points principaux d'intérêt pour la chimie multiphasique, en comparaison avec les remarques correspondantes faites pour la phase liquide.

De nouveau, les principales espèces ioniques sont le sulfate, le nitrate, et ammonium qui contribuent à plus de 90% de la masse ionique. Les acides organiques représentent moins de 2% de cette masse ionique, leur contribution est donc beaucoup moins importante dans la phase particulaire que dans la phase liquide. Les aérosols résiduels sont également acides, le rapport NH_4^+/SO_4^{2-} est le même dans la phase particulaire résiduelle et dans la phase liquide, indiquant une certaine stabilité de ces deux espèces lors de l'évaporation de la gouttelette. Les concentrations en nitrate sont en revanche plus fortes dans la phase liquide que dans la phase particulaire résiduelle. Un déficit en chlore par rapport aux rapport Cl^-/Na^+ marin apparaît très clairement dans l'aérosol résiduel montrant un dégazage extrêmement efficace de HCl lors de l'évaporation des gouttes.

Phase gazeuse interstitielle

Les concentrations gazeuses mesurées dans la phase interstitielle sont le résultat des concentrations initiales présentes avant la formation du nuage, et de la capacité de chaque gaz à être incorporé dans la phase liquide des gouttelettes. Les concentrations gazeuses sont dominées par la présence d'ammoniac NH_3, et des acides carboxyliques HCOOH et CH_3COOH, les autres gaz étant mesurés à des concentrations faibles, proches de la limite de détection.

Phase particulaire interstitielle

La composition de la phase interstitielle particulaire a précédemment été discutée dans le Chapitre 2. Notons simplement que les concentrations en composés ioniques solubles sont très inférieures dans la phase interstitielle par rapport à la phase résiduelle : la majorité des espèces sont efficacement lessivées. De plus, on observe un appauvrissement en nitrate dans la phase interstitielle par rapport à la phase résiduelle, comme cela a déjà été mentionné, indiquant la possibilité d'une acidification de l'aérosol lors de son passage dans un cycle nuageux, par incorporation de HNO_3. Comparé aux phases particulaire résiduelle et liquide, le rapport NH_4^+/SO_4^{2-} est dans la phase particulaire interstitielle similaire.

III-3-3-2 Répartition des espèces chimiques entre les différentes phases du nuage

Le rapport Rx représente la fraction de l'espèce X incorporée dans la phase condensée (Equation 3.1.1). Rx est mesuré expérimentalement d'après les données énoncées dans les paragraphes ci-dessus, il est également calculé théoriquement d'après l'équilibre de Henry. Les constantes de Henry effectives sont calculées en prenant en compte les conditions environnementales de température de pH et les constantes de dissociation d'après les Equations 3.1.5 à 3.1.8. Les fractionnements théoriques sont calculés en prenant en compte le contenu en eau d'après l'Equation 3.1.9.

Nos mesures montrent que le chlore, le nitrate, le sulfate et l'oxalate sont majoritairement dans la phase condensée, alors que les acides formiques et acétiques, ainsi que l'ammoniac sont principalement présents en phase gazeuse interstitielle. Les calculs d'équilibre de Henry montrent que l'on s'attend en effet à trouver le chlore, le nitrate et l'oxalate totalement incorporé dans les gouttelettes de nuage. Ces trois espèces sont donc à l'équilibre au moment où nous les échantillonnons dans les nuages du Puy de Dôme. Les autres espèces ioniques ne sont en revanche pas à l'équilibre thermodynamique. Les concentrations en acides carboxyliques et en NH_4^+ mesurées dans la phase liquide sont inférieures que celles attendues théoriquement en se basant sur les concentrations en phase gazeuse. Cette sous-saturation est fréquemment observée et peut être

attribuée à une limitation de la cinétique de transfert de masse. Si le nitrate et le chlore gazeux ont été sous-estimés par les artefacts discutés section 3.2, alors nous aurions pu trouver qu'il étaient également sous-saturés dans la phase liquide, traduisant de même une limitation du transfert de masse pour ces espèces. Au contraire, le sulfate est mesuré en plus grande quantité dans la phase liquide que les concentrations attendues théoriquement. Dans ce cas, la présence de sulfate particulaire dissous *via* le processus de nucléation peut clairement expliquer cette sursaturation.

III-3-3-3 Dégazage des espèces lors de l'évaporation de la gouttelette

La différence de concentrations entre phase liquide (mesures CDI) et phase particulaire résiduelle (mesures CVI) permet d'évaluer la quantité de gaz volatilisés lors de l'évaporation de la gouttelette. Le dégazage est très variable suivant les espèces et peut varier de 10 à 100%. Les acides carboxyliques passent massivement de la phase liquide à la phase gazeuse lors de l'évaporation des gouttelettes. Le chlore dégaze également très facilement, comme nous avions pu le constater d'après son rapport avec le sodium dans les phases liquide et particulaire. Il est surprenant de mesurer une fraction d'acide oxalique liquide, qui n'est pas mesurée dans la phase particulaire résiduelle, indiquant le possible dégazage de cet acide qui n'est pourtant pas mesuré dans la phase gazeuse. Des difficultés d'échantillonnage du $H_2C_2O_4$ par la méthode des chambres à brouillard pourraient expliquer cette contradiction. Il est également surprenant de mesurer une fraction de 50 à 60% du NH_4^+ dégazant de la phase liquide, alors que cette phase est acide et sous-saturée. Enfin, les fractions de gaz évaporés à partir de la phase liquide sont les plus faibles pour l'acide nitrique et le SO_2. Bien que ces fractions soient équivalentes, l'enrichissement en nitrate de la phase liquide est due à la plus grande quantité de nitrate dissous par rapport au sulfate. Il semble que la conversion de S(IV) en S(VI) en phase aqueuse, très largement décrite dans la littérature, soit au Puy de Dôme limitée par la faible concentration hivernale en SO_2 gazeux et en oxydants tels que le H_2O_2 et O_3. Notons à ce propos que la quantité de SO_2 dégazé est plus faible pour les échantillons fortement concentrés donc probablement plus anthropisés, montrant, dans ces conditions, une conversion plus efficace de S(IV) en S(VI).

III-3-3-4 Contributions des phases gaz et particulaires à la concentration de la gouttelette

Si l'on considère que la fraction dégazée déjà mentionnée a auparavant été incorporée dans la phase liquide, le calcul décrit précédemment (différence entre phase liquide et phase particulaire résiduelle) peut également être indicateur de la contribution gazeuse à la concentration de la gouttelette. En fait, cette contribution sera une limite inférieure si l'on considère qu'il y a eu fixation de l'espèce gazeuse sous forme particulaire par l'intermédiaire aqueux (ex : oxydation de SO_2 en SO_4). Les contributions calculées en absolu, ou par rapport à un composé de référence (nous avons choisi le sodium en raison de sa volatilité extrêmement basse) sont rapportées Tableau 3.3.4. Nous constatons une bonne

cohérence entre les deux méthodes de mesure, confortant la représentativité de l'échantillonnage vis à vis des concentrations atmosphériques totales par chacun des instruments.

(CDI-CVI)/CDI (CDI_{Na}-CVI_{Na} CDI_{Na})	**CH_3COO^-**		**$HCOO^-$**		**Cl^-**		**NO_3^-**		**SO_4^{2-}**		**$C_2O_4^{2-}$**		**NH_4^+**	
	Abs	/Na	Abs	/Na	Abs	/Na	Abs	/Na	Abs	/Na	Abs	/Na	Abs	/Na
Event 1	98	95	98	95	93	81	42		40		63		49	
Event 2	95	94	93	90	91	87	69	58	39	16	70	58	58	42
Event 3	97	99	97	98		43	12	57	18	59	32	66	19	60
Event 4	98	98	99	99		67	43	56	45	58	56	66	40	54
Event 5	98	98	97	98	87	91	67	78	38	58	68	78	48	65
Median	97,7	98,4	96,8	97,8	90,8	80,8	42,6	57,2	39,4	57,6	63,0	66,2	48,4	57,2

Tableau 3.3.4: Limite inférieure de la contribution gazeuse à la composition des gouttelettes de nuage, calculées à partir des mesures CDI et CVI (%).

La répartition des espèces entre les phases gazeuse, liquide et particulaire, ainsi que l'origine (particulaire ou gazeuse) de la composition des gouttelettes sont résumées sur les Figures A3.3 de l'article 3. Il ressort de ces figures qu'aucune des phases (particulaire ou gazeuse) ne peut être négligée pour rendre compte de la composition finale des gouttelettes de nuage.

III-3-4 Discussion sur les méthodes de mesure des taux d'incorporation de particules

La conclusion de l'article 2 mentionne la possibilité de divergence de mesures de taux d'incorporations de particules entre ce travail et certaines études décrites dans la littérature, pouvant être dues aux différentes méthodes d'échantillonnage utilisées. Plus précisément, de nombreuses études négligent l'incorporation de gaz dans les échantillons d'impacteurs à brouillard. Nous allons étudier ce point en détail dans cette section.

Le taux d'incorporation des particules est définit comme $Fm = \frac{CCN}{CN}$ (Section 2.1). L'artefact le plus important dans la mesure de CCN est sans doute l'approximation de la concentration en CCN à la concentration de (CCN + gaz incorporés dans la gouttelette). Expérimentalement, la mesure de la masse de CCN peut être estimée de plusieurs manières :

(1) Echantillonnage des gouttelettes de nuage à l'aide d'un Impacteur à brouillard. On obtient la concentration de la phase liquide totale du nuage, ensuite assimilée à la concentration des

particules noyaux de condensation (CCN). En ce qui concerne les composés inorganiques, la contribution des gaz dissous dans la phase liquide est alors négligée (Kasper-Giebl et al., 1999), d'après le concept de Daum et al. (1984). Cette méthode a également été appliquée pour la mesure de taux de fractionnement de composés carbonés organiques (Facchini et al., 1999 ; Krivacsy et al., 2000 ; Limbeck et Puxbaum, 2000).

(2) Sélection des gouttelettes puis évaporation jusqu'aux particules résiduelles à travers l'utilisation d'un CVI. Dans ce cas, la contribution des gaz dissous se limite aux gaz dissous puis transformés en phase liquide en composés non volatils (Hallberg et al., 1992, Hallberg, 1994 ; Gieray, 1997, ce travail). L'avantage majeur de cette méthode par rapport à la méthode de comparaison avec des données de CDI réside dans le fait que l'on compare des concentrations issues de deux instruments d'échantillonnages similaires (ici les impacteurs en cascade) dont les artefacts et efficacité sont comparables.

(3) Une troisième méthode d'estimation du taux d'incorporation des particules consiste à mesurer les concentrations en particules en amont d'un nuage et les concentrations en particules interstitielles au sein du nuage simultanément. Ce procédé permet de s'affranchir des éventuelles transformations qui ont eu lieu entre CCN et aérosol résiduel. Néanmoins, l'opération est possible au sol pour des nuages particuliers (nuages orographiques), ou demande des mesures aéroportées. Elle a pour inconvénient de comparer des mesures provenant de lieux différents. La trajectoire de la masse d'air ne pouvant pas être totalement maîtrisée, cette stratégie est également sujette à artefacts. Les études employant cette méthode de calcul sont à la base de travaux datant des années 80 en expérimentations aéroportées (Hegg et al., 1984 ; Sievering et al., 1984 ; Hegg et Hobbs, 1986;Ten Brink et al., 1987), de la campagne expérimentale de Great Dun Fell en 1993 (Bower et al., 1999 ; Gieray, 1997) et plus récemment à Tenerife de la campagne ACE2-Hillcloud (Bower et al., 2000). D'après les résultats de taux d'incorporation du sulfate, il ne peut être mis en évidence que les taux mesurés par cette méthode soient significativement plus faibles que les taux mesurés par les méthodes (1) et (2), indiquant une contribution réduite des gaz à la concentration des gouttelettes, et donc un artefact limité dans le calcul des taux d'incorporation.

A notre connaissance, aucune étude n'a comparé les résultats des méthodes (1) et (2) pour une même campagne. Kasper et al. (1998) ont calculé la contribution du SO_2 au sulfate trouvé dans la phase liquide récoltée par CDI en comparant les taux d'incorporation du sulfate et celui du Plomb. La méthode repose alors sur l'hypothèse que le Plomb et le sulfate particulaire ont à la base un taux d'incorporation similaire. Il est montré que pour 25% des événement nuageux, la contribution gazeuse (c.a.d. une quantité de sulfate issue de la dissolution puis de l'oxydation de SO_2) est non négligeable (7 à 90% de la concentration liquide). Nous avons pendant la campagne 2001 mis en place en simultanée les CVI, RJI et CDI permettant de comparer les résultats issus des deux méthodes de

calcul de taux d'incorporation : (1) CDI/aérosol interstitiel et (2) CVI/aérosol interstitiel nous permettant de comparer les méthodes (1) et (2).

Les *Tableaux 3.3.4* et *3.3.5* récapitulent les taux d'incorporation pour différents composés inorganiques et organiques, calculées à partir des deux méthodes au puy de Dôme.

		Run 1	**Run 2**	**Run 3**	**Run 4**	**Run 5**	**Mean**	**Std dev**
SO_4^{2-}	Méthode IB/moyenne	0.86	0.95	0.96	0.85	0.92	0,91	0,05
	Méthode IB/médiane	0.83	0.95	0.96	0.75	0.75	0,85	0,09
	Méthode CVI	0.76±0.11	0.91±0.14	0.95±0.14	0.76±0.11	0.89±0.13	0,85	0,08
NO_3^-	Méthode IB/moyenne	0.94	0.98	0.86	0.91	0.93	0,92	0,04
	Méthode IB/médiane	0.88	0.97	0.83	0.86	0.89	0,89	0,05
	Méthode CVI	0.92±0.14	0.96±0.14	0.94±0.14	0.87±0.13	0.91±0.14	0,92	0,03
NH_4^+	Méthode IB/moyenne	0.90	0.94	0.88	0.86	0.93	0,90	0,03
	Méthode IB/médiane	0.80	0.94	0.85	0.85	0.93	0,87	0,05
	Méthode CVI	0.82±0.12	0.88±0.13	0.92±0.14	0.78±0.11	0.89±0.13	0,86	0,05
NO_2^-	Méthode IB/moyenne	0.74	0.95	0.96	0.79	0.89	0,87	0,09
	Méthode IB/médiane	0.65	0.94	0.95	0.76	0.85	0,83	0,11
	Méthode CVI	0.56±0.08	0.80±0.12	0.97 ±0.14	0.50±0.08	0.73±0.11	0,71	0,17
K^+	Méthode IB/moyenne	0.88	0.92	0.97	0.89	0.86	0,90	0,04
	Méthode IB/médiane	0.84	0.93	0.89	0.90	0.77	0,87	0,06
	Méthode CVI	0.70±0.11	0.81±0.12	0.84±0.12	0.71±0.11	0.95±0.14	0,80	0,09

Tableau 3.3.5 : comparaison du calcul des taux d'incorporation par la méthode « IB » et la méthode « CVI », pour les composés inorganiques

Le calcul des taux d'incorporation des composés inorganiques majeurs, tels que le sulfate, nitrate et l'ammonium, donne des résultats similaires quels que soit le mode de calcul utilisé. Cette remarque est également valable pour le potassium. En revanche, le taux de fractionnement calculé pour NO_2^- à partir du CDI est surestimé d'environ 25±15% en raison de la forte contribution gazeuse de ce composé à la concentration de la gouttelette. Toutefois, le NO_2^- est un composé dont l'origine est complexe et il est difficile de discuter sa présence au sein de la phase aqueuse.

		Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Mean	Std dev
Ace	Méthode IB/moyenne	0.99	1	1	0.98	0.99	0,99	0,01
	Méthode IB/médiane	0.99	0.99	1	0.98	0.98	0,99	0,01
	Méthode CVI		0.91		0.48	0.74	0,71	0,18
For	Méthode IB/moyenne	0.99	0.95	0.89	1	0.81	0,93	0,07
	Méthode IB/médiane	0.99	0.93	0.80	1	0.76	0,90	0,10
	Méthode CVI	0.74	0.57	0.04		0.12	0,37	0,30
MSA	Méthode IB/moyenne	0.85	0.88	0.83	0.28	0.82	0,73	0,23
	Méthode IB/médiane	0.68	0.87	0.79	0.24	0.69	0,65	0,22
	Méthode CVI	0.59	0.85	0.64	0.22	0.72	0,60	0,21
Ox	Méthode IB/moyenne	0.74	0.95	0.96	0.79	0.89	0,87	0,09
	Méthode IB/médiane	0.65	0.94	0.95	0.76	0.85	0,83	0,11
	Méthode CVI	0.57	0.75	0.64	0.57	0.47	0,60	0,09

Tableau 3.3.6 : comparaison du calcul des taux d'incorporation par la méthode « IB » et la méthode « CVI », pour les composés organiques

De même que pour le NO_2^-, les taux de fractionnement des composés organiques calculés à partir des concentrations de l'impacteur à brouillard sont distinctement différents des taux calculés à partir des données CVI, sauf pour le MSA. Les écarts les plus grands sont mesurés pour le formate, et les taux d'incorporation relatifs à l'acétate et à l'oxalate sont majorés de 40 et 48% respectivement. Des mesures faites récemment par E. Claustre (2002) indiquent d'ailleurs de fortes concentrations de carbone organique en phase liquide que n'expliquent pas l'apport particulaire. De nouveau, la dissolution de VOC ne semble pas négligeable. Ceci nous invite à croire que les calculs de taux d'incorporation publiés récemment par Facchini et al. (1999) à partir de données en phase liquide totale et portant sur des composés organiques solubles pourraient être surestimés.

Conclusions Générales
et Perspectives

Notre travail sur les processus d'activation des aérosols et l'incorporation des composés gazeux dans la phase liquide atmosphérique nous a amené à clarifier certains aspects de la physico-chimie de la troposphère libre continentale. Différentes étapes ont été nécessaires pour parvenir à dresser une image plus précise des phénomènes impliqués dans le système nuageux.

La première étape est d'avoir procédé à une classification simple des masses d'air rencontrées sur le site du puy de Dôme sur la base de leur contenu en sels inorganiques et de la caractéristique uni- ou bi-modale de leur distribution en taille. Nous avons ainsi différencié les aérosols de fond (marin et continental), de ceux ayant subi une influence anthropique (marin et continental), ainsi que des évènements plus sporadiques (événement Saharien, événement de couche limite). Très schématiquement, la concentration de bruit de fond de l'aérosol troposphérique ne dépasse pas 4 $\mu g\ m^{-3}$ alors qu'elle peut dépasser 20 $\mu g\ m^{-3}$ lors de certains événements de couche limite. La caractérisation de chaque type d'aérosol s'est traduit par un bilan en masse complet de sa composition chimique en fonction de sa taille ce qui, singulièrement, reste très rare sur des sites de troposphère libre.

Des caractéristiques fondamentales de l'aérosol continental ont pu être mises en évidence : la majeure partie du carbone est d'origine continentale mais sa contribution en masse à l'aérosol diminue avec l'anthropisation de la masse d'air. Ceci indique d'une part qu'une fraction importante du carbone organique des masses d'air continentales de fond est biogénique et/ou d'autre part, que les composés inorganiques –et en particulier le nitrate- sont responsables de l'augmentation de la masse d'aérosols. Ceci est particulièrement important à considérer quand les normes de qualité de l'air se basent sur la masse totale de particules.

Bien que n'échantillonnant qu'une partie du spectre d'aérosols (des plus gros noyaux d'Aitken au mode grossier), nous avons mis en évidence la présence de deux modes situés sur 0.2 et 0.5 µm GMD. Le mode le plus fin est principalement composé d'espèces carbonées, alors que le deuxième est principalement composé de sels inorganiques, indiquant la forte proportion de mélange externe entre les deux types de composés. Cette caractéristique de l'aérosol, est à la base du travail que nous avons effectué sur le comportement de ces aérosols lors de la formation des nuages.

L'expérience CIME avait, au cours des hivers 1997 et 1998 montré la complexité du mécanisme d'incorporation des particules dans les gouttelettes. L'entraînement d'air sous-saturé dans le nuage et la turbulence atmosphérique pouvait produire un spectre de fractionnement complexe. Cependant, les données sur la chimie des particules d'aérosol manquaient à cette étude. Nous avons reproduit le dispositif expérimental mis en place durant CIME dans le but d'étudier les propriétés chimiques des noyaux de condensation nuageuse, en utilisant le CVI récemment développé au LaMP couplés à des impacteurs en cascade. Contrairement aux nombreux travaux traitant ces dernières années de la présence de composés organiques dans la phase liquide des gouttelettes de nuage, et

concluant aux capacités de CCN de ces composés carbonés, nous avons montré que, sur le site du puy de Dôme, les composés organiques ne sont pas de bons noyaux de condensation. La stratégie expérimentale mise en place, plus complexe mais certainement plus adéquate que celle utilisée lors d'études précédentes pourrait en partie expliquer ces différences. Il n'en reste pas moins vrai que la fraction activée du carbone ne dépasse pas sur le site 20% de la masse de carbone totale.

Il semble cependant que la composition chimique ne soit pas le seul critère déterminant la capacité d'une particule à servir de CCN. Il existe en effet une différence radicale entre les propriétés hygroscopiques des particules de diamètre inférieur à 0.3 µm (mode 1) et celles des particules de diamètre supérieur à 0.3 µm (mode 2). Pour une même classe de taille, l'incorporation des composés inorganiques solubles est significativement plus élevée que l'incorporation des composés organiques carbonés. De manière similaire, un même composé se comporte différemment suivant qu'il appartient au mode « moins hygroscopique » ou au mode « plus hygroscopique ». Aux sursaturations typiques du puy de Dôme (1%) et pour des solubilités supérieures à 25%, la théorie classique de Köhler prévoit l'activation des particules de diamètre supérieur à 0.045 µm. Tous les CCN « théoriques » ne sont donc pas activés. Il semble que le potentiel CCN d'une particule soit déterminé d'une part par son état de mélange et d'autre part par son état de surface. Le transport dans l'atmosphère et l'interaction avec des composés inorganiques qui permettent l'évolution de la particule (son vieillissement) favorisent les propriétés CCN des aérosols carbonés. Inversement, la présence de composés carbonés en surface d'un aérosol inorganique limite sa capacité à servir de CCN. Cette modification des propriétés hygroscopiques par le vieillissement de la masse d'air est radicale pour le carbone élémentaire/réfractaire, moindre pour le carbone organique et les composés inorganiques. Le nuage produit donc un fractionnement très efficace des particules avec d'une part des aérosols interstitiels enrichis en carbone organique et des aérosols résiduels enrichis en composés inorganiques et particulièrement en nitrate. Nous n'avons aucune information sur la nature chimique du carbone organique mis à part sa faible solubilité et le fait que sa volatilité augmente avec ses propriétés hydrophobes. La volatilité de l'aérosol pourrait donc être lié à la notion de complexité du mélange et donc de degré de mélange interne.

Une description « théorique » de l'activation d'une population de particules ne permet pas de reproduire les taux d'incorporation observés. Pour y parvenir, il est nécessaire de faire intervenir une population de particules en mélange externe et de limiter, *via* un faible coefficient d'accommodation, la croissance des gouttelettes. Le type de mélange (interne/externe) influence de manière considérable, et tout autant que la dynamique, la quantité de particules activées. Les résultats obtenus durant CIME pourraient donc être expliqués également par des processus liés à la chimie des particules. Il serait nécessaire, pour confirmer pleinement cette hypothèse, d'avoir accès également à la chimie des noyaux d'Aitken, ce qui reste encore problématique au niveau expérimental.

Enfin, dans un dernier temps, nous avons fourni une vision complète et simultanée de la répartition des composés gazeux et particulaire dans un système multiphase illustrant tout à fait la complexité du système. Certaines espèces se trouvent préférentiellement dans la phase interstitielle, d'autres dans la phase condensée liquide. Au sein même de cette phase liquide, les contributions des espèces gazeuses et particulaires varient très significativement suivant les composés résultant en des sur-ou sous-saturation par rapport à l'équilibre théorique de Henry. Plusieurs espèces sont à l'équilibre (chlore, nitrate, oxalate), l'ammonium est sous saturé dans la phase liquide, probablement par limitation de transfert de masse, alors que le sulfate est sur-saturé dans la phase liquide, probablement en raison de son importante présence sous forme particulaire au moment de l'activation, et de sa faible concentration sous forme gazeuse de SO_2 au puy de Dôme. Ceci influe sur le comportement des espèces lors de l'évaporation de la goutte. Alors que les acides formique et acétique, et l'acide chlorhydrique dégazent massivement, une fraction importante d'autres composés pourrait cependant rester sous forme particulaire amenant au puy de Dôme un résidu solide (*cloud processed aerosol*) plus enrichi en nitrate qu'en sulfate par son passage dans le cycle nuageux.

Ceci nous amène à quelques recommandations pour les études futures. 1) Les gaz *et* les particules doivent donc être pris en compte dans les évaluations de lessivage par le processus d'activation et de croissance des gouttelettes, 2) La chimie du nitrate ne doit pas être négligée devant la chimie du sulfate dans les processus d'acidification de l'aérosol lors de son passage dans les cycles nuageux, 3) La détermination de taux d'incorporation des espèces chimiques par utilisation d'impacteurs à brouillard doit être faite avec précaution.

Il est clair que si notre étude a pu apporter des réponses précises quant à l'importance de la chimie des particules sur leur capacité à servir de CCN, certains points méritent encore d'être approfondis.

Si nous avons pu mettre en évidence une relation très claire entre la nature chimique des particules et leur taux d'incorporation, la relation entre les facteurs physiques caractérisant la nature CCN (i.e. hygroscopicité et/ou solubilité) et la nature chimique des particules reste à déterminer. L'utilisation de la solubilité au sens chimique du terme (nombre de mole pouvant être dissoutes dans un volume d'eau) n'est applicable que pour des sels purs, qui ne sont pas majoritaires dans l'aérosol atmosphérique. La solubilité d'un mélange complexe d'espèces chimiques n'est pas forcément la somme pondérée des solubilités des différentes composantes du mélange. Il aurait été intéressant, dans ce cadre, de pouvoir procéder à une mesure indépendante de l'état de mélange et de l'hygroscopicité des particules à partir de mesures granulométriques tandem VTDMA et HTDMA. Ceci nous aurait permis de quantifier de manière absolue les taux d'incorporation en relation avec la chimie tout en ayant accès au spectre dimensionnel de particules sur une gamme granulométrique étendue.

Notre procédure est également limitée par les temps d'intégration très longs caractéristiques des impacteurs en cascade. Au delà du problème des ressources humaines nécessaires à la gestion de

mesures aussi longues (un opérateur est constamment au contrôle du CVI/RJI), cette intégration aussi longue ne permet pas de procéder à des mesures dans n'importe quel système nuageux. En particulier, le temps de vie de nuages purement orographiques est limité, et il est très difficile de savoir quand initier les prélèvements. Enfin, et c'est là le plus important, l'intégration sur plusieurs heures ne permet pas une étude conjointe du rôle de la dynamique du nuage et de la chimie des particules et des gaz. Il sera sans doute nécessaire, dans le futur, de s'orienter sur des méthodologies analytiques plus rapides pour répondre à ces questions, à moins de procéder à une automatisation des systèmes.

Notre travail a clairement montré que la spéciation chimique limitée ne permettait pas de déterminer un lien direct avec les propriétés CCN des particules. Pour autant, il ne nous semble pas opportun de procéder à une spéciation plus poussée de la chimie de l'aérosol qui n'apporterait pas forcément d' information supplémentaire en relation avec l'hygroscopicité. La question est de savoir quels paramètres caractérisant l'aérosol sont nécessaires pour faire correctement ce lien. Le jeu de variables descriptives de l'aérosol (concentration , distribution dimensionnelle, spéciation chimique, solubilité, degré de mélange, âge de la masse d'air) et de la dynamique (sursaturation, vent vertical, humidité relative, etc..) est extrêmement vaste et il ne saurait être question de le décrire totalement. Il nous semblerait plus judicieux, mais ceci reste à déterminer, de pouvoir caractériser la capacité CCN d'une particule à partir d'un <u>indice de vieillissement</u>. Cet indice, qui ne peut résulter que d'une étroite collaboration entre expérimentateurs et modélisateurs à diverses échelles, pourrait inclure à la fois des informations sur l'aérosol lui même mais aussi sur ses sources et son transport ou son temps de permanence en contact avec des vapeurs organiques et/ou inorganiques (et donc sa probabilité d'être plus où moins mélangé et donc actif du point de vue CCN). Il serait ainsi possible de mieux prévoir et paramétriser le comportement des particules et de mieux appréhender le problème encore plus complexe de l'impact du processus d'activation sur les propriétés optiques du nuage et sur l'initialisation des précipitations.

Références Bibliographiques

Albinet, A.. Optimisation de la technique des chambres à brouillard et évaluation d'une méthode d'analyse élémentaire par ICP-OES. Grenoble, LGGE-Université J.Fourier**:** 57, 2002.

Amels, P., H. Elias, U. Götz, U. Steinges and K. J. Wannowius Kinetic investigation of the stability of peroxonitric acid and of its reaction with sulfur (IV) in aqueous solution. Heterogeneous and Liquid Phase Processes. P. Warneck. Berlin, Springer. 2: 77-88, 1996.

Anderson, T. L., R. J. Charlson and D. S. Covert Calibration of a counterflow virtual impactor at aerodynamic diameters from 1 to 15 µm. *Aerosol Sci. Technol*. 19: 317-329.1993.

Andreae, M.O., Soot Carbon and Excess Fine Potassium: Long-Range Transport of Combustion-Derived Aerosols, *Science*, *220* (June), 1148-1151, 1983.

Andreae, M.O., E. Atlas, H. Cachier, W.R. Cofer, G.W. Harris, G. Helas, R. Koppmann, J.-P. Lacaux, and D.E. Ward, Trace gas and aerosol emissions from savanna fires, in *Biomass Burning and Global Change*, edited by J.S. Levine, pp. 278-295, MIT Press, Cambridge, 1996.

Andrews, E. and S. M. Larson "Effect of surfactant layers on the size change of aerosol particles as a function of relative humidity." *Environ.Sci.Technol.* 27: 857-865. 1993.

Andrews, E., A. Saxena, L. M. Musarra, L. Hildemann, P. Kautrakis, P. McMurry, I. Olmez and W. H. White "Concentration and composition of atmospheric aerosols from the 1995 SEAVS experiment and a review of the closure between chemical and gravimetric measurements." *J. Air Waste Manage. Assoc*. 50(5): 648-664. 2000.

Aneja, V.P., Organic Compounds in Cloud Water and their Deposition at a Remote Continental Site, Air & Waste, 43 (September), 1239-1244, 1993.

Asman, W. A. H., B. Drucker and A. J. Janssen "Modelled historical concentrations and depositions of ammonia in Europe." *Atmos. Env.* 22: 725-735. 1988.

Audiffren, N., E. Buisson and N. Chaumerliac. Deviations from Hemry's law equilibrium for chemical species in a polydisperse cloud. The oxidizing capacity of the troposphere, Venice, European Commission. (1996)

Baboukas, E.D., M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos, Carboxylic acids in gas and particulate phase above the atlantic ocean, *Journal of Geophysical Research*, 105, 14,459-14,471, 2000.

Baltensperger, U., The organic component of the atmospheric aerosol: facts and fiction, in EAC 2001, pp. S901-S902, Journal of Aerosol Science, Leipzig, 2001.

Baltensperger, U., M. Schwikowski, D. T. Jost, S. Nyeki, H. W. Gäggeler and O. Poulida Scavenging of atmospheric constituents in mixed phase clouds at the high-alpine site Jungfraujoch Part I: Basic concept and aerosol scavenging by clouds. *Atm. Env.* 32(23): 3975-3983.1998.

Baltensperger, U., H.W. Gäggeler, D.T. Jost, M. Lugauer, M. Schwikowski, and E. Weingartner, Aerosol climatology at the high alpine site Jungfraujoch, Switzerland, *Journal of Geophysical Research*, *102* (D16), 19,707-19,715, 1997.

Bank, S., Castillo, R., Analysis of organic matter from cloud particles, Geophysical Research Letters, 14, 210-212, 1987.

Barth, M.C., P.J. Rasch, J.T. Kiehl, C.M. Benkovitz, and S.E. Schwartz, Sulfur chemistry in the national center for atmospheric research community climate model: Description, evaluation, features, and sensitivity to aqueous chemistry, J. Geophys. Res., 105, 1387-1415, 2000.

Baumgardner, R. E., J. W. Strapp and J. E. Dye Evaluation of the Forward Scattering Spectrometer Probe. Part II: Correction of the Coincidence and Dead-Time losses. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*(2): 626-632.1985.

Belyaev, S. P. and L. M. Levin Techniques for collection of representative aerosol samples. Journal of aerosol science 5: 325-338.1974.

Berg, O., E. Swietlicki, and R. Krejci, Hygroscopic growth of aerosol particles in the marine boundary layer over the pacific and southern oceans during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1), Journal of Geophysical Research, 103 (D13), 16,535-16,545, 1998a.

Berg, O. H., E. Swietlicki, G. Frank, B.G. Martinsson, S.-I. Cederfelt, P. Laj, L. Ricci, A. Berner, U. Dusek, Z. Galambos, N.S. Mesfin, B. Yuskiewicz, A. Wiedensohler, F. S. and and D. O. t. issue). Observed and modeled hygroscopic behavior of atmospheric particles. *Contr. Atmos. Phys.* 71(1): 47-64.1998b.

Bergametti, G., L. Gomes, E. Remoudaki, M. Desbois, D. Martin, and P. Buat Menard, Present transport an deposition patterns of african dust to the north-western mediterranean, in Paleoclimatology and paleometeorology : Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport, edited by M. Leinen, and M. Sarthein, pp. 227-252, Kluwer Academic, 1989.

Birch, M. E. and R. A. Cary "Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust." Aer. Sci and Tech. 25: 221-241. 1996.

Bower, K. N., T. W. Choularton, M. W. Gallagher, K. M. Beswick, M. Flynn, A. G. Allen, B. M. Davison, J. D. James, L. Robertson, R. M. Harrison, C. N. Hewitt, J. N. Cape, G. G. McFadyen, C. Milford, M. A. Sutton, B. G. Martinsson, G. Frank, E. Swietlicki, J. Zhou, O. H. Berg, B. Mentes, G. Papaspiropoulos, H.-C. Hansson, C. Leck, M. Kulmala, P. Aalto, M. Väkevä, A. Berner, M. Bizjak, S. Fuzzi, P. Laj, M. C. Facchini, G. Orsi, L. Ricci, M. Nielsen, B. J. Allan, H. Coe, G. McFiggans, J. M. C. Plane, J. L. Collett Jr., K. F. Moore and D. E. Sherman An overview of the ACE-2 ground-based cloud experiment. Tellus 52B(2): 750-778.2000.

Bower, K. N., T. W. Choularton, M. W. Gallagher, R. N. Colvile, K. M. Beswick, D. W. F. Inglis, C. Bradbury, B. G. Martinsson, E. Swietlicki, O. H. Berg, S.-I. Cederfeldt, G. Frank, J. Zhou, J. N. Cape, M. A. Sutton, G. G. McFayden, C. Milford, W. Birmili, B. A. Yuskiewicz, A. Wiedensohler, F. Stratmann, M. Wendisch, A. Berner, P. Ctyroky, Z. Galambos, S. H. Mesfin, U. Dusek, C. J. Dore, D. S. Lee, S. A. Pepler, M. Bizjak and B. Divjak The Great Dun Fell Experiment 1995: An overview. Atmos. Res. 50: 151-184.1999.

Buseck, P.R., and M. Posfai, Airborne minerals and related aerosol particles: effect on climate and environment, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 96, 3372-3379, 1999.

Cachier, H.. Carbonaceous combustion aerosols. Atmospheric Particles. R. Harrison and R. Van Grieken, John Wiley & sons Ltd. ,1998.

Cachier, H., Ducret, J. 1991. "Influence of biomass burning on equatorial African rains." Nature 352: 228-230.

Cachier, H., M.P. Brémond, and P. Buat-Ménard, Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method, *Tellus*, 41B, 379-390, 1989.

Cachier, H., Ducret, J., Influence of biomass burning on equatorial African rains, *Nature*, *352*, 228-230, 1991.

Calvert, J. G., A. Lazrus, L. Kok, B. G. Heikes, J. G. Walega, J. Lind and C. A. Cantrell Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere. *Nature* 317(6032): 27-35, 1985.

Cape, J.N., K.L. Hargreaves, R.L. Storeton-West, B. Jones, T. Davies, R.N. Colvile, M.W. Gallagher, T.W. Choularton, S. Pahl, A. Berner, C. Kruisz, M. Bizjak, P. Laj, M.C. Facchini, S. Fuzzi, B.G. Arends, K. Acker, W. Wieprecht, R.M. Harrison, and J.D. Peak, The budget of oxidized nitrogen species in orographic clouds, Atm. Env., 31 (16), 2625-2636, 1997.

Chameides, W. L. The photochemistry of a remote marine stratiform cloud. J. Geophys. Res. 89: 4739-4755.1984.

Chandler, A. S., T. W. Choularton, G. J. Dollard, M. J. Gay, T. A. Hill, A. Jones, B. M. R. Jones, A. P. Morse, S. A. Penkett and B. J. Tyler A field study of the cloud chemistry and cloud microphysics at Great Dun Fell. Atmos. Environ. 22: 683-694, 1988.

Chandler, A. S., T. W. Choularton, M. J. Gay, T. A. Hill, A. Jones, A. P. Morse, B. J. Tyler, G. J. Dollard, B. M. R. Jones and S. A. Penkett. Cloud chemistry research at Great Dun Fell. Acid Deposition at High Elevation Sites. M. H. Unsworth and D. Fowler. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers. 1: 189-214, (1988).

Chang, M.C., C. Sioutas, S. Kim, H. Gong, and W.S. Linn, Reduction of nitrate loss from filter and impactor samplers by means of concentration enrichment, Atm. Env., 34, 85-98, 2000.

Charlson, R. J., J. H. Seinfeld, A. Nenes, M. Kulmala, A. Laaksonen and M. C. Facchini 2001. "Reshaping the Theory of Cloud Formation." *Science* 292: 2025-2026.

Chen, S.-J., S.-H. Liao, W.-J. Jian, and C.-C. Lin, Particle size distribution of aerosol carbons in ambient air, *Environment International*, *23* (4), 475-488, 1997.

Chow, J., A.J. Watson, Z. Lu, D.H. Lowenthal, C.A. Frazier, A.M. Solomon, R.H. Thuillier, and K. Magliano, Descriptive analysis of PM2.5 and PM10 at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX, Atm. Env., 30, 2079-2112, 1996.

Chow, J.C., J.G. Watson, L.C. Pritchett, W.R. Pierson, C.A. Frazier, and R.G. Purcell, The DRI Thermal/Optical Reflectance Carbon Analysis System: Description, Evaluation and Applications in U.S. Air Quality Studies, Atmospheric Environment, 27A (8), 1185-1201, 1993.

Chuang, P.Y., R.J. Charlson, and J.H. Seinfeld, Kinetic limitations on droplet formation in clouds, Nature, 390, 594-596, 1997.

Chugthai, A.R., Brooks, M.E., Smith, D.M., Hydration of black carbon, J. Geophys. Res., 101, 19,505-19,514, 1996.

Clain, M.-P. (1995). Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique. Chimie. Chambéry, Université de Chambéry.

Clark, T. Numerical simulation of 3-D cloud model. *J. Atmos. Sci*. 36(2191-2215).1979.

Clark, T. L. A small scale dynamic model within a two dimensional dynamic framework. *J. Comput. Phys.* 24: 2393-2405.1977.

Claustre, E. (2002). Mesure du TOC dans la phase aqueuse atmospherique. Rapport de maîtrise. Clermont Ferrand, LaMP**:** 30.

Cofer, W. R., V. G. Collins and R. W. Talbot Improved aqueous scrubber for collection of soluble atmospheric trace gases. Environmental Science and Technology 19: 557-560.1985.

Collett, J., R. Iovinelli and B. Demoz A three-stage cloud impactor for size resolved measurement of cloud drop chemistry. Atmospheric Environment 29(10): 1145-1154.1995.

Collett, J., B. Oberheolzer and J. Staehlin Cloud chemistry at Mt. Rigi, Switzerland: dependence on drop size and relationship to precipitation chemistry. Atmos. Environ. 27A: 33-42.1993.

Corrigan, C. E. and T. Novakov. "Cloud condensation nucleus activity of organic compounds: a laboratory study." *Atmos. Env*. 33: 2661-2668. 1999

Covert, D. S. and J. Heinzenberg. "Measurement of the Degree of Internal/External Mixing of Hygroscopic Compounds and Soot in Atmospheric Aerosols." The Science of the Total Environment 36: 347-352. 1984

Crutzen, P. and M. G. Lawrence, «The impact of precipitation scavenging on the transport of trace gases: a 3-dimensional model sensitivity study.» *Journal of Atmospheric Chemistry* 37, 81-112, 2000

Cruz, C. N., Pandis, S.N. "A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei." *Atmospheric Environment* 31: 2205-2214, 1997.

Daube, B., K. D. Kimball, P. A. Lamar and K. C. Weathers Two new ground-level cloud water samplers designs which reduce rain contamination. Atmos. Envir. 21: 893-900.1987.

Daum, P. H., T. J. Kelly, S. Schwartz and L. Newman Measurement of the chemical composition of stratiform clouds. Atm. Env. 18: 2671-2684.1984.

Decesari, S., M.C. Facchini, E. Matta, F. Lettini, M. Mirccea, S. Fuzzi, E. Tagliavini, and J.-P. Putaud, Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy, *Atmospheric Environment*, *35*, 3691-3699, 2001.

Derexel, P. (1991). Etude des caractéristiques physico-chimiques des hydrométéoresdans le massif Vosgien. Strasbourg, Université Louis Pasteur.

Desboeufs, K., R. Losno, F. Vimeux and S. Cholbi "pH dependent dissolution of wind transported Saharan dust." Journal of Geophysical Research 104: 21,287-21,299. 1999.

Dick, W. D., P. Saxena and P.H. McMurry 2000. "Estimation of water uptake by organic compounds in submicron aerosol measured during the Southeastern Aerosol and Visibility Study." JGR 105(D1): 1471-1479.

Dutkiewicz, V. A., E. G. Bukkhard and L. Husain Avaibility of H2O2 for oxidation of SO2 in clouds in the northeastern United States. Atmos. Env. 29: 3281-3292.1995.

Eichel, C., M. Kramer, L. Schutz, and S. Wurzler, The water-soluble fraction of atmospheric aerosol particles and its influence on cloud microphysics, *J. Geophys. Res.*, *101* (D23), 29499-29510, 1996.

Elbert, W., M. R. Hoffmann, M. Kramer, G. Schmitt and M. O. Andreae Control of solute concentrations in cloud and fog water by liquid water content. Atmospheric Environment 34: 1109-1122, 2000.

Erel, Y., S. O. Pehkonen and M. R. Hoffmann Redox chemistry of iron in fog and stratus clouds. J. Geophys. Res. 98(D10): 18,423-18,434, 1993.

Even, A., P.K. Mueller, G. Spindler, T. Gnauk, J. Turstic, J.-P. Putaud, X. Chi, W. Maenhaut, R. Hitzenberger, A. Berner, H. Bauer, H. Puxbaum, and H. Ten Brink, Intercomp-2000: comparison of measurement methods for carbonaceous aerosol, in *Eurotrac-2 symposium*, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2002.

Facchini, M.C., S. Decesari, M. Mirccea, S. Fuzzi, and G. Loglio, Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition, *Atmospheric Environment*, *34*, 4853-4857, 2000.

Facchini, M.C., S. Fuzzi, S. Zappoli, A. Andracchio, A. Gelencser, G. Kiss, Z. Krivacsy, E. Meszaros, H.-C. Hansson, T. Alsberg, and Y. Zebühr, Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air, *Journal of Geophysical Research*, *104* (D21), 26,821-26,832, 1999.

Facchini, M. C., S. Fuzzi, M. Kessel, W. Wobrock, W. Jaeschke, B. G. Arends, J. J. Möls, A. Berner, I. Solly, C. Kruisz, G. Reischl, S. Pahl, A. Hallberg, J. A. Ogren, H. Fierlinger-Oberlinninger, A. Marzorati and D. Schell The chemistry of sulfur and nitrogen species in a fog system. A multiphase approach. Tellus 44B: 505-521.1992.

Facchini, M. C., S. Fuzzi, J. A. Lind, M. Kessel, H. Fierlinger-Oberlinninger, M. Kalina, H. Puxbaum, W. Winiwarter, B. G. Arends, W. Wobrock, W. Jaeschke, A. Berner and C. Kruisz Phase partitioning and chemical reactions of low molecular weight organic compounds in fog. Tellus 44B: 533-544.1992.

Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. J. Pitts Atmospheric Chemistry. New York, John Wiley and Sons. 1986.

Flossmann, A. I. A 2-D spectral model simulation of the scavenging of geaseous and particulate sulfate by a warm marine cloud. Atmospheric Research 32: 233-248.1994.

Flossmann, A.I., W.D. Hall, and H.R. Pruppacher, A theoretical study of the wet removal of atmospheric pollutants, I: The redistribution of aerosol particles captured through nucleation and impaction scavenging by growing cloud drops., J. Atmos. Sci., 42, 583-606, 1985.

Frank, G., B.G. Martinsson, S-I Cederfelt, O. Berg, E. Swietlicki, M. Wendisch, B. Yuskiewicz, J. Heintzenberg, P. Laj and L. Ricci., Drop formation and growth in polluted fog. *Contr. Atmos. Phys*., 1997

Fuller, K. A., W. C. Malm and S. M. Kreidenweis 1999. “Effects of mixing on extinction by carbonaceous particles.” Journal of Geophysical Research 104: 15,941-15,954.

Fuzzi, S., The organic component of aerosols and clouds, in *Eurotrac Symposium 2002*, pp. 45, Garmisch-Partenkirchen, 2002.

Fuzzi, S., S. Decesari, M.C. Facchini, E. Matta, and M. Mircea, A simplified model of the water soluble organic component of atmospheric aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, *20* (21), 4079-4082, 2001.

Fuzzi, S., PROCLOUD Annual Report, pp. 57, Eurotrac-2, Munich, 2000.

Fuzzi, S., P. Laj, M. C. Facchini, L. Ricci and A. Berner. Size-dependant chemistry of fog and cloud droplets. First International conference on fog and fog collection, Vancouver, Canada, Schemenauer R.S. and Bridgam H. Eds., 1998.

Fuzzi, S., Mandrioli, P. and Perfetto, A. Fog droplets: an atmospheric Source of secondary biological aerosol particles. Atmos. Envir. 31A: 287-290.1997.

Fuzzi, S., P. Laj, L. Ricci, G. Orsi, J. Heintzenberg, M. Wendisch, B. Yuskiewicz, D. Orsini, M. Schwanz, A. Wiedensohler, F. Stratmann, O.H. Berg, E. Swietlicki, G. Frank, B.G. Martinsson, A. Günther, J. Dierssen, D. Schell, W. Jaeschke, A. Berner, U. Dusek, Z. Galambos, C. Kruisz, S.N., Mesfin, W. Wobrock, B. Arends and H. t. Brink Overview of the Po valley fog experiment 1994 (CHEMDROP). Contr. Atmos. Phys, 1997.

Fuzzi, S., and S. Zappoli, The organic component of fog droplets, in *12th International Conference on Clouds and Precipitation*, 1996.

Fuzzi, S., M.C. Facchini, D. Schell, W. Wobrock, P. Winkler, B.G. Arends, M. Kessel, J.J. Möls, S. Pahl, T. Schneider, A. Berner, I. Solly, C. Kruisz, M. Kalina, H. Fierlinger, A. Hallberg, P. Vitali, L. Santoli, and G. Tigli, Multiphase chemistry and acidity of clouds at Kleiner Feldberg, J. Atmos. Chem., 19, 87-106, 1994.

Fuzzi, S., M. C. Facchini, G. Orsi, J. A. Lind, W. Wobrock, M. Kessel, R. Maser, W. Jaeschke, K. H. Enderle, B. G. Arends, A. Berner, I. Solly, C. Kruisz, G. Reischl, S. Pahl, U. Kaminski, P. Winkler, J. A. Ogren, K. J. Noone, A. Hallberg, J. Grieser, H. Fierlinger-Oberlinninger, H. Puxbaum, A. Marzorati, H. C. Hansson, A. Wiedensohler, I. B. Svenningsson, B. G. Martinsson, D. Schell and H. W. Georgii The Po Valley Fog Experiment 1989, an overview. *Tellus* 44B: 448-468, 1992.

Fuzzi, S., Castillo, R. A., Jiusto, J. E., and Lala, G. G. Chemical composition of radiation fog water at Albany, New York, and its relationship to fog microphysics. J. Geophys. Res., 89: 7159-7164.1984.

Garrett, W.D., The Impact of Organic Material on Cloud and Fog Processes, Pageoph., 116, 316-334, 1978.

Gerber, H. Direct measurement of suspended particulate volume concentration and far infrared extinction coefficient with a laser diffraction instrument. *Appl. Opt*. 30: 2227-2236.1991.

Geremy, G., Simulation de la physico-chimie des nuages qui se forment dans l'écoulement orographique autour du puy de Dôme, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, 1999.

Gieray, R., Wieser, P., Engelhardt, T., Swietlicki, E., Hansson, H.-C., Mentes, B., Orsini, D., Martinsson, B., Svenningsson, B., Noone, K., und Heintzenberg, J. 1997. “Phase partitioning of aerosol constituents in cloud based on single-particle and bulk analysis.” Atmos. Environ. 31: 2491-2502.

Gill, P.S., T.E. Graedel, and C.J. Weschler, Organic films on atmospheric aerosol particles, fog droplets, cloud droplets, raindrops, and snowflakes, Rev. Geophys. and Space Phys., 21 (4), 903-920, 1983.

Gillani, N. V., S. E. Schwartz, W. R. Leaitch, J. W. Strapp and G. A. Isaac 1995. "Field Observation in continental stratiform clouds: Partitioning of cloud particles between droplets and unactivated interstitial aerosols." J. Geophys. Res. 100(D9): 18,687-18,706.

Glantz, P. and J. Noone (2001). Comparison of CVI and FSSP measurements of cloud droplet number concentrations in marine stratocumulus clouds. European Aerosol Conference, Leibzig, JAS.

Graedel, T. E. and E. D. Goldberg Kinetic studies of raindrop chemistry. 1. Inorganic and organic processes. Journal of Geophysical Research 88: 865-882.1983.

Gray, H.A., G.R. Cass, J.J. Huntzicker, E.K. Heyerdahl, and J.A. Rau, Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles, Environ. Sci. Technol., 20, 580-589, 1986.

Hadi, D.A., Crossley, A., Cape, J.N., Particulate and dissolved organic carbon in cloud water in Sothern Scotland, Environmental Pollution, 88, 299-306, 1995.

Hallberg, A., K. J. Noone and J. A. Ogren, Aerosol particles and clouds: which particles form cloud droplets. *Tellus 50B*: 59-75, 1998.

Hallberg, A., Noone, K. J., Ogren, J. A., Svenningsson, I. B., Flossmann, A., Wiedensohler, A., Hansson, H.-C., Heintzenberg, J., Anderson, T., Arends, B., und Maser, R. "Phase partitioning of aerosol particles in clouds at Kleiner Feldberg." *J. Atmos. Chem*. 19: 107-127, 1994a..

Hallberg, A., Ogren, J. O., Noone, K. J., Okada, K., Heintzenberg, J., Svenningsson, I. B. The influence of aerosol particle composition on cloud droplet formation. J. Atmos. Chem. 19: 153-171.1994b.

Hallberg, A., J. A. Ogren, K. J. Noone, J. Heintzenberg, A. Berner, I. Solly, C. Kruisz, G. Reischl, S. Fuzzi, M. C. Facchini, H.-C. Hansson, A. Wiedensohler and I. B. Svenningsson. "Phase partitioning for different aerosol species in fog." *Tellus* 44B: 545-555. 1992

Hämeri, K.a.a., Hygroscopic growth of the ultrafine ammonium sulphate aerosol measured using an ultrafine tandem differential mobility analyser, *JGR*, 105 (D17), 22231-22242, 2000.

Hansson, H.-C., M.J. Rood, S. Koloutsou-Vakakis, K. Hameri, D. Orsini, and A. Wiedensohler, NaCl aerosol particle hygroscopicity dependence on mixing with organic compounds, Journal Atmospheric Chemistry, 31, 321-346, 1998.

Haywood, J. M. and K. P. Shine "The effect of anthropogenic sulfate and soot aerosol on the clear sky planetary radiation budget." Geophys. Res. Lett. 22: 603-606. 1995.

Hegg, D. A. and P. V. Hobbs Sulfate and nitrate chemistry in cumuliform clouds. Atmos. Environ. 20: 901-909.1986.

Hegg, D.A., P.V. Hobbs, and L.F. Radke, Measurement of the scavenging of sulfate and nitrate in clouds, Atmospheric Environment, 18, 1939-1946, 1984.

Heintenberg, J. and C. Leck "Seasonal variation of the atmospheric aerosol near the top of the marine boundary layer over Spitsbergen related to the Arctic sulfur cycle." *Tellus* 46B: 52-67. 1994.

Heintzenberg, J., Fine particles in the global troposphere. A review, *Tellus*, *41B*, 149-160, 1989.

Heintzenberg, J., and D.S. Covert, On the distribution of physical and chemical particle properties in the atmospheric aerosol, *J. Atmos. Chem*., 10, 383-397, 1990.

Hillamo, R.E., Development of inertial impactor size spectroscopy for atmospheric aerosols, pp. 148, Finnish Meteorological Institute, Helsinki, 1994.

Hinds, W.C., Aerosol Technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles - 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1998.

Hitzenberger, R., A. Berner, H. Giebl, K. Drobesch, A. Kasper-Giebl, M. Loeflund, H. Urban, and H. Puxbaum, Black carbon (BC) in alpine aerosols and cloud water-concentrations and scavenging efficiencies, *Atm. Env*., 35, 5135-5141, 2001.

Hitzenberger, R., A. Berner, R. Kromp, A. Kasper-Giebl, A. Limbeck, W. Tscherwenka, and H. Puxbaum, Black carbon and other species at a high-elevation European site (Mount Sonnblick, 3106 m, Austria): Concentrations and scavenging efficiencies, *Journal of Geophysical Research*, 105 (D20), 24,637-24,645, 2000.

Hitzenberger, R.a.a., Contribution of carbonaceous material to cloud condensation nuclei concentrations in european background (Mt Sonnblick) and urban (Vienna) aerosols, Atm. Env., 33, 2647-2659, 1999.

Hoffmann, J., Organic Aerosols: Origin, Composition and Influence on Tropospheric Processes, in *Eurotrac-2*, edited by P. Midgley, M. Reuther, and M. Williams, Springer, Garmisch, Germany, 2000.

Howell, S., A. Pszenny, P. K. Quinn and B. J. Huebert A field comparison of three cascade impactors. *Aer. Sci and Tech.* 29: 475-492.1999.

Huebert, B.J.a.R.J.C., Uncertainties in data on organic aerosols, Tellus, 52B, 1249-1255, 2000.
Jaffrezo, J.-L., N. Calas, and M. Bouchet, Carboxylic acid measurements with ionic chromatography, Atm. Env., 32, 2705-2708, 1998.

Huebert, B.J., L. Zhuang, S. Howell, K. Noone, and B. Noone, Sulfate, nitrate, methanesulfonate, chloride, ammonium, and sodium measurements from ship, island, and aircraft during the Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/Marine Aerosol Gas Exchange, *J. Geophys. Res.*, *101* (D2), 4413-4423, 1996.

Husain, L., O. V. Rattigan, V. A. Dutkiewicz, M. Das, C. D. Judd, A. R. Khan, R. Richter, R. Balasubramanian, K. Swami and C. J. Walcek Case studies of the SO2+H2O2 reaction in clouds. *Journal of Geophysical Research* 105(D8): 9831-9841, 2000.

Jacob, D. J. Fogwater collector design and characterization. Environmental Science and Technology 18: 827-833.1984.

Jacob, D. J. Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate. J. Geophys. Res. 91D: 9807-9826.1986.

Jacob, D. J., F. H. Shair, J. M. Waldman, J. W. Munger and E. J. Hoffman Transport and oxidation of SO2 in a stagnant foggy valley. Atmos. Env. 21: 1305-1314.1987.

Jacobson, M. C., H.-C. Hansson, B. Noone and R. J. Charlson “Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science.” Rev. Geophys. 38(2): 267-294. 2000.

Jaenicke, R. Tropospheric aerosols. Aerosol-cloud climate interactions. P. V. Hobbs. San Diego, Academic Press: 1-31. 1993.

Jaeschke, W., J. P. Dierssen, A. Günther and M. Schumann Phase partitioning of ammonia and ammonium in a multiphase system studied using a new vertical wet denuder technique. Atm. Env. 32(3): 365-371.1998.

Jaffrezo, J.-L., N. Calas, and M. Bouchet, Carboxylic acid measurements with ionic chromatography, Atm. Env., 32, 2705-2708, 1998.

Jennings, S.G.a.a., Microphysical and Physico-Chemical Characterization of atmospheric marine and continental aerosol at Mace Head., *J. Aerosol Sci*., 31 (17), 2795-2308, 1997.

Jennings, S.G.a.a., Volatility of elemental carbon, *Geophysical research letters*, *21* (16), 1719-1722, 1994.

Junge, C.E., *Air Chemistry and Radioactivity*, Academic Press, New York, 1963.

Kasper-Giebl, A., A. Koch, R. Hitzenberger, and H. Puxbaum, Scavenging Efficiency of "Aerosol carbon" and Sulfate in Supercooled Clouds at Mt. Sonnblick (3106 m a.s.l., Austria), Journal Atmospheric Chemistry, 35, 33-46, 2000.

Kasper-Giebl, A., M. F. Kalina and H. Puxbaum Scavenging ratios for sulfate, ammonium and nitrate determined at Mt. Sonnblick (3106 m a.s.l.). Atm. Env. 33: 895-906.1999.

Kasper, A., and H. Puxbaum, Seasonal variation of SO2, HNO3, NH3, and selected aerosol components at sonnblick (3106 m a.s.l.), Atm. Env., 32 (23), 3925-3939, 1998.

Kasper, A., H. Puxbaum, B. Brantner and S. Paleszek. “Scavenging efficiency of lead and sulfate in supercooled clouds at Sonnblick, 3106 m a.s.l., Austria.” *Atm. Env*. 32(23): 3967-3974. 1998

Kawamura, K., H. Kasukabe, and L. Barrie, Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids, and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations, *Atmos. Env*., 30 (10/11), 1702-1722, 1996.

Keene, W. C., B. W. Mosher, D. J. Jacob, J. W. Munger, R. W. Talbot, R. S. Artz, J. R. Maben, B. C. Daube and J. N. Galloway Carboxylic acids in clouds at a high-elevation forested site in Central Virginia. J. Geophys. Res. 100(D5): 9345-9357.1995.

Kerminen, V., K. Teinilä, R. Hillamo, and J. Makela, Size-segregated chemistry of particulate dicarboxylic acids in the arctic atmosphere, *Atm. Env.*, *33*, 2089-2100, 1999.

Kerminen, V. and A. S. Wexler “Growth laws of atmospheric aerosol particles: an examination of the bimodality of the accumulation mode.” Atm. Env. 22: 3263-3275. 1995.

Krämer, M.a.a., Cloud processing of continental aerosol particles: Experimental investigations for different drop sizes, J. Geophys. Res., 105 (D9), 11739 - 11752, 2000.

Krämer, M., J. Brinkmann, C. Eichel, R. Jaenicke, D. Schell, M. Schüle and L. Schütz Field studies on the cloud processing of atmospheric aerosol particles and trace gases. Journal of aerosol science 26: S893-S894.1995.

Köhler, H. "The nucleus in the growth of hygroscopic droplets." Trans. Far. Soc. 32: 1152-1161, 1936.

Krivacsy, Z., G. Kiss, B. Varga, I. Galambos, Z. Sarvari, A. Gelencser, A. Molnar, S. Fuzzi, M.C. Facchini, S. Zappoli, A. Andracchio, T. Alsberg, H.-C. Hansson, and L. Persson, Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exlusion chromatography and capillary electrophoresis, *Atmospheric Environment*, *34*, 4273-4281, 2000.

Kulmala, M., P. Korhonen, A. Laaksonen and T. Vesala Changes in cloud properties due to NOx emissions. Geophys. Res. Lett. 22(3): 239-242.1995.

Laj, P., A. I. Flossmann, W. Wobrock, S. Fuzzi, G. Orsi, L. Ricci, S. Mertes, A. Schwarzenböck, J. Heintzenberg and H. Ten Brink Behaviour of H2O2, NH3, and black carbon in mixed-phase clouds during CIME. Atm. Res. 58(4): 315-336.2001.

Laj, P., S. Fuzzi, A. Lazzari, L. Ricci, G. Orsi, A. Berner, D. Schell, A. Günther, M. Wendisch, W. Wobrock, G. Frank, B. Martinsson, and R. Hillamo, The size-dependent chemical composition of fog drops, Contr. Atmos. Phys., 71 (1), 115-130, 1998.

Laj, P., S. Fuzzi, M.C. Facchini, G. Orsi, A. Berner, C. Kruisz, W. Wobrock, K.M. Beswick, M.W. Gallagher, R.N. Colvile, T.W. Choularton, P. Nason, and B. Jones, Experimental evidences for in-cloud production of aerosol sulphate, Atmos. Envir., 31 (16), 2503-2514, 1997a.

Laj, P., S. Fuzzi, M.C. Facchini, J.A. Lind, G. Orsi, M. Preiss, R. Maser, W. Jaeschke, E. Seyffer, B.G. Arends, J.J. Mols, K. Acker, W. Wieprecht, D. Moller, R.N. Colvile, M.W. Gallagher, K.M. Beswick, K.J. Hargreaves, R.L. Storeton-West, and M.A. Sutton., Cloud processing of soluble gases, Atmospheric Environment, 31 (16), 2589-2598, 1997b.

Lammel, G., Novakov, T., Water nucleation properties of carbon black and diesel soot particles, Atmospheric Environment, 29, 813-823, 1995.

Lavanchy, V.M.H., H.W. Gäggeler, S. Nyeki, and U. Baltensperger, Elemental carbon (EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfraujoch, *Atm. Env.*, *33*, 2759-2769, 1999.

Lawrence, M. G. and P. J. Crutzen The impact of cloud particle gravitational settling on soluble trace gas distribution. Tellus 50B(3): 263-289.1998.

Lefer, B. L. and R. W. Talbot. "Nitric acid and ammonia at a rural northeastern U.S. site." Journal of Geophysical Research 104: 1645-1661. 1999

Legrand, M., S. Preunkert, D. Wagenbach, and H. Fischer, Seasonally resolved Alpine and Greenland ice core records of anthropogenic HCl Emissions over the 20th century, J. Geophys. Res., 107, 2002.

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

Leriche, M., D. Voisin, N. Chaumerliac, A. Monod and B. Aumont A model for tropospheric multiphase chemistry: Application to one cloudy event during the CIME experiment. Atmospheric Environment 34: 5015-5036.2000.

Li, Z., A.L. Williams, and M.J. Rood, Influence of soluble surfactant properties on the activation of aerosol particles containing inorganic solute, *Journal of Atmospheric Science*, *55*, 1859-1866, 1998.

Likens, G.E., E.S. Edgerton, and J.N. Galloway, The composition and deposition of organic carbon in precipitation, *Tellus*, *35B*, 16-24, 1983.

Limbeck, A., and H. Puxbaum, Dependence of in-cloud scavenging of polar organic aerosol compounds on the water solubility, *JGR*, *105* (D15), 19857-19867, 2000.

Liu, P.S.K., W.R. Leaitch, C.M. Banic, S.M. Li, D. Ngo, and W.J. Megaw, Aerosol observation at Chebogue Point during the 1993 North Atlantic Regional Experiment: relationships among cloud condensation nuclei, size distribution, and chemistry, J. Geophys. Res., 101 (D22), 28971-28990, 1996.

Logager, T. and K. Sehested Formation and decay of peroxynitric acid: A pulse radiolysis study. J. Phys. Chem. 97: 10047-10052, 1993.

Loglio, G., P. Pandolfini, U. Tesei and B. Noskov "Colloids Surfaces A." Physicochemical Engineering Aspects 143: 301-310. 1998.

Maeseele, A. (2002). Mesure du Formaldehyde par la technique des "chambres à nébuliser". Rapport de DEA Grenoble, France, LGGE, Université Joseph Fourier: 45.

Maenhaut, W., R. Hillamo, J.M. Mäkelä, J.-L. Jaffrezo, M.H. Bergin, and C.I. Davidson, A new cascade impactor for aerosol sampling with subsequent PIXE analysis, Nucl. Instr. Meth. B, 109/110, 482-487, 1996.

Marjamäki, M., J. Keskinen, D.-R. Chen, and D.Y.H. Pui, Perfomance evaluation of the electrical low-pressure impactor (ELPI), J. Aero. Sci., 31 (2), 249-261, 2000.

Marsh, A. R. W. and W. J. Mc Elroy The dissociation constant nad Henry's law constant of HCL in aqueous solution. Atm. Env. 19: 1075-1080.1985.

Martin, G. M., Johnson, D.W., and Spice, A. "The measurement and parameterization of effective radius of droplets in warm stratocumulus clouds." *J. Atmos. Sci.* 51(13): 1823-1854, 1994.

Martinsson, B. G., G. Frank, S.-I. Cederfelt, O. H. Berg, B. Mentes, G. Papaspiropoulos, E. Swietlicki, J. Zhou, M. Flynn, K. N. Bower, T. W. Choularton, J. Makela, A. Virkkula and R. Van Dingenen "Validation of very high cloud droplet number concentrations in air masses transported thousands of kilometers over the ocean." *Tellus* 52B(2), 2000.

Martinsson, B. G., Frank, G., Cederfelt, S. I., Swietlicki, E., Berg, O. H., Zhou, J., Bower, K. N., Bradbury, C., Birmili, W., Stratmann, F., Wendisch, M., Wiedensohler, A., und Yuskiewicz, B. "Droplet nucleation and growth in orographic clouds in relation to the aerosol population." *Atmos. Res*. 50: 289-315, 1999.

Martinsson, B., Cederfelt, S.-I., Svenningsson, B., Frank, G., Hansson, H.-C., Swietlicki, E., Wiedensohler, A., Wendisch, M., Gallagher, M. W., Colvile, R. N., Beswick, K. M.,

Choularton, T. W., und Bower, K. N. Experimental determination of the connection between cloud droplet size and its dry residue size. *Atmos. Environ*. 31: 2477-2490, 1997.

Martinsson, B. G., E. Swietlicki, H.-C. Hansson, A. Wiedensohler, K. J. Noone, J. A. Ogren and A. Hallberg "Elemental composition of fog interstitial particle size fractions and hydrophobic fractions related to fog droplet nucleation scavenging. *Tellus 44B*, 593-603, 1992.

Maupetit, F., and R. Delmas, Snow chemistry of high altitude glaciers in the French Alps, *Tellus*, 46B, 304-324, 1994.

McDow, S.R., and J.J. Hnutzicker, Vapor adsorption artifact in the sampling of organic aerosol: Face velocity effects, *Atmos. Env*., 24A (10), 2563-2571, 1990.

Meehl, G.A., W.M. Washington, B.P. Briegleb, and P.J. Jaumann, Climate change from increased CO2 and direct and indirect effects of sukfate aerosols, Geophys. Res. Lett., 23, 3755-3758, 1996.

Mehlmann, A., and P. Warneck, Atmospheric gaseous HNO3, particulate nitrate, and aerosol size distributions of major ionic species at a rural site in western Germany, Atm. Env., 29 (17), 2359-2373, 1995.

Meng, Z., and J.G. Seinfeld, On the source of submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols, *Aerosol Sci. Technol*., 20, 253-265, 1994.

Mertes, S., A. Schwarzenboeck, P. Laj, W. Wobrock, J.-M. Pichon, G. Orsi and J. Heintzenberg Changes of cloud microphysical properties during the transition from supercooled to mixed-phase conditions during CIME. *Atmospheric research* 58: 267-294, 2001a.

Mertes, S., A. Schwarzenboeck, E. Brüggemann, T. Gnauk and B. Dippel. Phase partitioning of black carbon, non-volatile organic carbon and soluble inorganic substances between the droplet and the interstitial phase of clouds at Mt. Brocken, Germany. European Aerosol Conference, Leipzig, Germany, 2001b.

Munger, J. W., D. J. Jacob, J. M. Waldman and M. R. Hoffmann Fogwater chemistry in a urban atmosphere. J. Geophys. Res. 88: 5109-5121, 1983.

Munger, J. W., D. J. Jacob, B. C. Daube, L. W. Horowitz, W. C. Keene and B. G. Heikes Formaldehyde, glyoxal, and methylglyoxal in air and cloudwater at a rural mountain site in central Virginia. J. Geophys. Res. 100D: 9325-9333, 1995.

Mylonas, D.T., D.T. Allen, S.H. Ehrman, and S.E. Pratsini, The source and size distribution of organionitrates in Los Angeles Aerosol, *Atmospheric Environment*, *25A*, 2855-2861, 1991.

NeusüB, C., D. Weise, W. Birmili, H. Wex, A. Wiedensholer, and D.S. Covert, Size-segregated chemical, gravimetric and number distribution-derived mass closure of the aerosol in Sagres, portugal during ACE-2, Tellus, 52B, 169-184, 2000.

Noone, K. J. a. a. A stastitical examination of the chemical differences between interstitial and scavenged aerosol. Tellus 44B: 581-592.1992.

Noone, K. J., J. A. Ogren, K. B. Noone, A. Hallberg, S. Fuzzi and J. A. Lind Measurements of the partitioning of hydrogen peroxide in a stratiform cloud. Tellus 43B: 280-290.1991.

Noone, K. J., Ogren, J.A., Heintzenberg. J., Charlson, R.J., and Covert, D.S. Design and calibration of a counterflow virtual impactor for sampling of atmospheric fog and cloud droplets. Aerosol Science and Technology 8: 235-244.1988.

Novakov, T.a.a., Shipboard measurments of concentrations and properties of carbonaceous aerosols during ACE-2, *Tellus*, 52B, 228-238, 2000.

Novakov, T., D.A. Hegg, and P.V. Hobbs, Airborne measurements of carbonaceous aerosols on the East Coast of the United States, *J.Geophys.Res*., 102 (D25), 30023-30030, 1997.

Novakov, T., and C.E. Corrigan, Cloud condensation nucleus actuivity of the organic component of biomass smoke particles, *Geophys. Res. Lett.*, *23* (16), 2141-2144, 1996.

Novakov, T., and J.E. Penner, Large Contribution of Organic Aerosols to Cloud-Condensation-Nuclei Concentrations, *Nature*, *365* (28 October), 823-826, 1993.

Nunes, T.V., and C.A. Pio, Carbonaceous aerosols in industrial and coastal atmospheres, *Atm. Env.*, 27, 1339-1346, 1993.

Nyeki, S., U. Baltensperger, I. Colbeck, D.T. Jost, E. Weingartner, and H.W. Gäggeler, The Jungfraujoch high-alpine research station (3454 m) as a background clean continental site for the measurement of aerosol parameters, *Journal of Geophysical Research*, 103, 6097 - 6107, 1998.

O'Dowd, C.D.a.a., A high temperature volatility technique for determination of atmospheric aerosol composition, *J. Aerosol Sci.*, *23* (S1), S905-S908, 1992.

Ogren, J. A., K. J. Noone, A. Hallberg, J. Heintzenberg, D. Schell, A. Berner, I. Solly, C. Kruisz, G. Reischl, B. G. Arends and W. Wobrock Measurements of the size dependence of the concentration of non-volatile material in fog droplets. Tellus 44B: 570-580.1992.

Ogren, J. A. and R. J. Charlson Implications for models and measurements of chemical inhomogeneities among cloud droplets. Tellus 44B: 208-225.1992.

Ogren, J.A., J. Heintzenberg, and R.J. Charlson, In-situ sampling of clouds with a droplet to aerosol converter, Geophys. Res. Lett., 12, 121-124, 1985.

Offenberg, J.H., and J.E. Baker, Aerosol size distribution of elemental and organic carbon in urban and over-water atmospheres, *Atmos. Envir*., 34, 1509-1517, 2000.

Ooki, A., M. Uematsu, K. Miura and S. Nakae submitted in dec. 2001. “Sources of sodium in atmospheric fine particles.” *Atmos. Env.*

Oppenländer, T., and S. Gliese, Mineralization of organic micropollutants (homologous alcohols and phenols) in water by vacuum-UV-oxidation (H2O-VUV) with an incoherent xenon-eximer lamp at 172 nm., *Chemosphere*, 40, 15-21, 2000.

Pan, W., M.A. Tatang, G.J. McRae, and R.G. Prinn, Uncertainty analysis of indirect radiative forcing by anthropogenic sulfate aerosols, Journal of Geophysical Research, 103, 3815-3823, 1998.

Pandis, S. N. and J. H. Seinfeld Should bulk cloudwater samples obey Henry’s law? J. Geophys. Res. 96D: 10791-10798.1991.

Parrington, J.R., and W.H. Zoller, Diurnal and long term temporal changes in the composition of atmospheric particles at Mauna Loa, Hawaii, *Journal of Geophysical Research*, 89, 2522-2534, 1984.

Pickle, T., D.T. Allen, and S.E. Pratsini, The source and size distribution of aliphatic and carbonyl carbon in Los Angeles aerosol, *Atmospheric Environment*, *24A*, 2221-2228, 1990.
Pruppacher, H.R., and J.D. Klett, *Microphysics of clouds and precipitation*, Reidel, Dordrecht, 1997.

Pio, C., L. M. Castro and M. O. Ramos Differentiated determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol particles by a thermal-optical method. Sixth European Symposium on Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants. (1993).

Podzimek, J. and A. N. Saad "Retardation of condensation nuclei growth by surfactant." J. Geophys. Res. 80(24): 3386-3392, 1975.

Posfai, M., J.R. Xu, J. Anderson, and P.R. Buseck, Wet and dry sizes of atmospheric aerosol particles: an AFM-TEM study, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1907-1910, 1998.

Poulida, O., M. Schwikowski, U. Baltensperger, J. Staehelin and H. W. Gaeggeler Scavenging of atmospheric constituents in mixed phase clouds at the high alpine site JungFraujoch-Part II: influence of riming on the scavenging of particulate and gaseous chemical species. Atmos. Envir. 32(23): 3985-4000.1998.

Pradelle, F. Modélisation et observation de l'impact radiatif de l'aérosol minéral en présence de nuages sur l'Atlantique tropical oriental : rôle des rôle des sulfates et des particules carbonées. Sciences fondamentales. Clermont Ferrand, Blaise Pascal: 228. (2001)

Preunkert, S., M. Legrand, . and D. Wagenbach "Sulfate trends in a Clo du Dôme (French Alps) ice core: A record of anthropogenic sulfate levels in the European Mid-Troposphere over the 20th Century." Journal of Geophysical Research. in press.

Pruppacher, H. R. and J. D. Klett Microphysics of clouds and precipitation. Dordrecht, Reidel. 1997.

Putaud, J.-P., R. Van Dingenen, M. Mangoni, A. Virkkula, F. Raes, H. Maring, J.M. Prospero, E. Swietlicki, O. Berg, R. Hillamo, and T. Makkela, Chemical mass closure and assessment of the origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer and the free trosphere at Tenerife during ACE2, *Tellus*, *52B* (2), 141-168, 2000.

Quinn, P.K.a.a., Surface submicron aerosol chemical composition : What fraction is not sulphate ?, JGR, 105 (D5), 6785-6805, 2000.

Raga, G. B. and P. R. Jonas. "On the link between cloud-top radiative properties and sub-cloud aerosol concentrations." *Q. J. R. Met. Soc.* 119, 1419-1425, 1993.

Ramanathan, V., P. Crutzen, J. Lelieveld, S. K. Mitra, D. Althausen, J. Anderson, M. O. Andreae, C. A. Cantrell, G. R. Cass, C. E. Chung, A. D. Clarke, J. A. Coakley, D. Collins, W. C. Conant, F. Dulac, J. Heintzenberg, T. N. Heymsfield, B. N. Holben, S. Howell, J. G. Hudson, A. Jayaraman, J. T. Kiehl, T. N. Krishnamurti, D. Lubin, G. MacFarquhar, T. Novakov, J. A. Ogren, I. A. Podgorny, K. Prather, K. Priestley, J. Prospero, P. K. Quinn, K. Rajeev, P. Rasch, S. Rupert, R. Sadourny, S. K. Satheesh, G. E. Shaw, P. Sheridan and F. P. J. Valero The Indian Ocean Experiment: An integrated analysis of the climate forcing and effects of the great INdo-Asian Haze. *Journal of Geophysical Research* 106(D22): 28,371-28,398, 2001.

Rao, X. and J. L. Collett Behavior of S(IV) and formaldehyde in a chemically heterogeneous cloud. Environ. Sci. Technol. 29: 1023-1031,1995.

Reiner, T., D. Sprung, C. Jost, R. Gabriel, O.L. Mayol-Bracero, M.O. Andreae, T.L. Campost, and R.E. Shetter, Chemical characterization of pollution layers over the tropical Indian Ocean: Signatures of emissions from biomass and fossil fuel burning, *Journal of Geophysical Research*, 106 (22), 28497 - 28510, 2001.

Ricard, V., J.-L. Jaffrezo, V. Kerminen, R. Hillamo, M. Sillanpaa, S. Ruellan, C. Liousse, and H. Cachier, Two-years of continuous aeroso measurements in Northern Finland, Journal of Geophysical Research, 2002, in press.

Ricard, V., J.-L. Jaffrezo, V. Kerminen, R. Hillamo, K. Teinilä and W. Maenhaut "Size distributions and modal parameters of aerosol constituents in Northern Finland during the European Arctic Aerosol Study." 2002, in press.

Ricci, L., S. Fuzzi, P. Laj, A. Lazzari, G. Orsi, A. Berner, A. Günther, B. Arends and M. Wendisch Gas/liquid equilibria in polluted fog. Contr. Atmos. Phys. 71(1): 159-170.1998.

Richards, L. W., J. A. Anderson, D. L. Blumenthal, J. A. McDonald, G. L. Kok and A. L. Lazrus Hydrogen peroxide and sulfur (IV) in Los Angeles cloud water. Atmos. Envir. 17: 911-914.1983.

Rivera-Carpio, C. A., C. E. Corrigan, T. Novakov, J. E. Penner, C. F. Rogers and J. C. Chow "Derivation of contributions of sulfate and carbonaceous aerosols to cloud condensation nuclei from mass size distributions." *J. Geophys. Res*. 101(D14): 19,483-19,493, 1996.

Rodhe, H., Clouds and climate, *Nature*, *401*, 223-225, 1999.

Rogers, R. R. and M. K. Yau A Short Course in Cloud Physics. Oxford, Elveiser, 1994.

Ruellan, S., H. Cachier, V. Ricard, J.-L. Jaffrezo, and R. Hillamo, Carbonaceous aerosols in the Finnish arctic atmosphere., Tellus, 2000.

Saxena, P., L. M. Hildemann, P. H. McMurry and J. H. Seinfeld "Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles." *J. Geophys. Res.* 100(D9): 18,755-18,770, 1995.

Saxena, P., and L.M. Hildemann, Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.*, *24*, 57-109, 1996.

Schell, D., W. Wobrok, R. Maser, M. Preiss, W. Jaeschke, H. W. Georgii, M. W. Gallagher, K. N. Bower, K. M. Beswick, S. Pahl, M. C. Facchini, S. Fuzzi, A. Wiedensholer, H. C. Hansson and M. Wendisch The size -dependent chemical composition of cloud droplets. *Atmos. Envir*, 1997.

Schemenauer, R. S. and P. Cereceda A proposed standard fog collector for use in high-elevation regions. Journal of Applied Meteorology 33: 1313-1322.1994.

Schmid, H., L. Laskus, H.J. Abraham, U. Baltensperger, V.M.H. Lavanchy , M. Bizjak, P. Burba, H. Cachier, D. Crow, J. Chow, T. Gnauk, A. Even, H. Ten Brink, K.-P. Giesen, R. Hitzenberger, C. Hueglin, W. Maenhaut, P. Casimiro, A. Carvalho, J.-P. Putaud, D. Toom-Sauntry, and H.

Puxbaum, Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I, Atm. Env., 35, 2111-2121, 2001.

Schwartz, S. E. (1986). Mass-transport consideration pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid water clouds. Chemistry of the Atmospheric Multiphase Systems. W. Jaeschke. Heildelberg, Springer-Verlag: 451-471.

Schwarzenböck, A., and J. Heintzenberg, Cut size minimization and cloud element break-up in a ground-based CVI, J. Aerosol Sci., 31 (4), 477-489, 2000.

Schwarzenböck, A., J. Heintzenberg and S. Mertes Incorporation of aerosol particles between 25 and 850 nm into cloud elements: measurements with a new complementary sampling system. Atm. Res. 52: 241-260.2000.

Schwarzenböck, A.. Development and application of complementary hydrometeor and interstitial aerosol samplers. Fakultät für Physik und Geowissenschaften. Leipzig, University of Leipzig**:** 129. (1998)

Schwarzenboeck, A., J. Heintzenberg, S. Mertes, and G. Kos, Cloud droplet break-up in a counterflow virtual impactor due to high sampling velocities, Journal of aerosol science, 29, 345-346, 1998.

Schwikowski, M., P. Seibert, U. Baltensperger, and H.W. Gäggeler, A study of an outstanding Saharan dust event at the High-alpine site Jungfraujoch, Switzerland, Atm. Env., 29 (15), 1829-1842, 1995.

Seinfeld, J.H.and Pandis, S. N., Atmospheric Chemistry and Physics, John Wiley & sons, New York, 1998.

Sellegri, K., J. Gourdeau, J.-P. Putaud, and S. Despiau, Chemical composition of marine aerosol in a mediterranean coastal zone during the FETCH experiment, Journal of Geophysical Research, 106 (D11), 12,023-12,037, 2001.

Sellegri, K., P. Laj, A. Marinoni, L. Deguillaume, R. Dupuy, M. Legrand, and S. Preunkert, Gaseous and particulate contributions to droplet composition at free tropospheric site, Atmospheric Environment, submitted-a.

Sellegri, K., P. Laj, R. Dupuy, M. Legrand, S. Preunkert, J.-P. Putaud, and H. Cacier , Size-dependent scavenging efficiencies of multi-component atmospheric aerosols in clouds, *Journal of Geophysical Research*, submitted-b.

Sellegri, K., P. Laj, A. Marinoni, L. Deguillaume, R. Dupuy, M. Legrand, and S. Preunkert, Gaseous and particulate contributions to droplet composition at free tropospheric site, *Atmospheric Environment*, to be submitted-c.

Sempere, R., and K. Kawamura, Low molecular weight dicarboxylic acids and related polar compounds in the remote marine rain samples collected from western Pacific, *Atmos. Env.*, *30* (10/11), 1609-1619, 1996.

Shulman, M. L., Charlson, R.J., Davis E.J. “The effect of atmospheric organics on acqueous droplets evaporation.” *J. Aerosol Sci.* 28, 737-752, 1997.

Shulman, M. L., M. C. Jacobson, R. J. Charlson, R. E. Synovec and T. E. Young "Dissolution behavior and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets." *Geophys. Res. Lett*. 23(3), 277-280, 1996.

Sievering, H., C. C. Van Valin, E. W. Barett and R. F. Pueschel Cloud scavenging of aerosol sulfur: Two case studies. Atmospheric Environment 18: 2685-2690.1984.

Snider, J. R. and J.-L. Brenguier Cloud condensation Nuclei and cloud droplet measurements during ACE-2. *Tellus* 52B(2): 828-842.2000.

Stefan, M.I., A.R. Hoy, and J.R. Bolton, Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by UV photolysis of hydrogen peroxide, Envir. Sci. Technol., 30 (7), 2382-2390, 1996.

Svenningsson, B., H. C. Hansson, B. Martinsson, E. Swietlicki, S. I. Cederfelt, M. Wendisch, K. N. Bower, T. W. Choularton and R. N. Colvile, "Cloud droplet nucleation scavenging in relation to the size and hygroscopic behaviour of aerosol particles*." Atmospheric Environment*, 1997.

Svenningsson, I.B., H.-C. Hansson, A. Wiedensohler, K.J. Noone, J.A. Ogren, A. Hallberg, and R.N. Colvile, Hygroscopic growth of aerosol particles and its influence on nucleation scavenging in cloud: experimental results from Kleiner Feldberg, *J. Atm. Chem.*, *19*, 129-152, 1994.

Svenningsson, I.B., H.C. Hansson, A. Wiedensohler, J.A. Ogren, N. K.J., and H. A., Hygroscopic growth of aerosol particles in the Po Valley, *Tellus*, *44B*, 556-569, 1992.

Swietlicki, E., J. Zhou, D.S. Covert, K. Hameri, B. Busch, M. Vakeva, U. Dusek, O. Berg, A. Wiedensohler, P. Aalto, J. Makela, B. Martinsson, G. Papaspiropoulos, B. Mentes, G. Frank, and F. Stratmann, Hygroscopic properties of aerosol particles in the north-eastern Atlantic during ACE-2, Tellus, 52B (2), 201-227, 2000.

Swietlicki, E., Zhou, J., Berg, O. H., Martinsson, B. G., Frank, G., Cederfelt, S. I., Dusek, U., Berner, A., Birmili, W., Wiedensohler, A., Yuskiewicz, B., und Bower, K. N., A closure study of sub-micrometer aerosol particle hygroscopic behaviour, *Atmos. Res.*, *50*, 205-240, 1999.

Talbot, R. W., E. M. Scheuer, B. L. Lefer and W. T. Luke Measurements of sulfur dioxide during GASIE with the mist chamber technique. Journal of Geophysical Research 102: 16,273-16,278.1997.

Tang, I. N. and H. R. Munkelwitz "Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols." Atmos. Env. 27A: 467-473. 1993.

Tang, I. N. and H. R. Munkelwitz "Aerosol phase transformation and growth in the atmosphere." Journal of Applied Meteorology 33: 791-796. 1994.

Tang, I. N. and H. R. Munkelwitz "Water activities, densities, and refractive indicesof aqueous sulfates and sodium nitrate droplets." Journal of Geophysical Research 99: 18801-18808. 1994.

Tegen, I., P. Hollrig, M. Chin, D.J. Jacob, and J.E. Penner, Contribution of different aerosol species to the global aerosol extinction optical thickness: Estimates from model results, J. Geophys. Res., 102, 23,895-23,915, 1997.

Temesi, D., A. Molnar, E. Meszaros, T. Feczko, A. Gelencser, G. Kiss, and Z. Krivacsy, Size resolved chemical mass balance of aerosol particles over rural Hungary, Atm. Env., 35, 4347-4355, 2001.

Ten Brink, H., M. Schwanz, and P.H. Daum, Efficient scavenging of aerosol sulfate by liquid water clouds, Atmospheric Environment, 21, 2035-2052, 1987.

Turpin, B.J., A. Saxena, and E. Andrews, Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, Atm. Env., 34, 2983-3013, 2000.

Turpin, B.J., J.J. Huntzicker, and S.V. Hering, Investigation of organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles basin, Atmos. Env., 28 (19), 3061-3071, 1994.

Turpin, B.J., and H.J. Lim, Species contributions to PM2.5 mass concentrations : Revisiting common assumptions for estimating organic mass, Aer. Sci and Tech., 35, 602-610, 2001.

Turpin, B.J., P. Saxena, G. Allen, P. Koutrakis, P. McMurry, and L. Hildemann, Characterization of the Southwestern Desert Aerosol, Meadview, AZ, *Journal of the Air & Waste Management Association*, *47*, 344-356, 1997.

Vasiliou, J.G., D. Sorensen, and P.H. McMurry, Sampling at controlled relative humidity with a cascade impactor, Atmos. Env., 33, 1049-1056, 1999.

Vocourt, V. (2002). Etalonnage et Simulation numérique d'une Sonde à Impaction Virtuelle (CVI) dans le cadre de l'étude des propriétés physico-chimiques des particules nuageuses. Physique de l'Atmosphère. Clermont Ferrand, Blaise Pascal.

Voisin, D., M. Legrand, and N. Chaumerliac, Scavenging of acidic gases (HCOOH, CH3COOH, HNO3, HCl, and SO2) and ammonia in mixed liquid-solid water clouds at the Puy de Dôme mountain, J. Geophys. Res., 105 (D5), 6817-6836, 2000.

Wagenbach, D., S. Preunkert, J. Schaefer, W. Jung, and L. Tomadin, Northward transport of saharan dust recorded in a deep Alpine ice core. In The impact of African dust across the Mediterranean, S. Guerzoni and R. Chester eds., Kluwer Academic Publishers, The Netherland, 291-300, 1996.

Warneck, P., Chemistry of the natural atmosphere, Second edition, 927 pp., Academic Press, 2000.

Warneck, P. (1986). The equilibrium distribution of atmospheric gases between the two phases of liquid water clouds. Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems. W. Jaeschke. Heidelberg, Springer Verlag.

Warner, J. and W. G. Varne “The effect of surface films in retarding the growth by condensation of cloud nuclei and their use in fog suppression.” J. Appl. Meteor. (August 1970): 639-650, 1970.

Wayne, R. P. "Chemistry of Atmospheres", New York, Oxford University Press. 2000.

Weast, R.C., Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton, Florida, 1984.

Weingartner, E., H. Burtscher, and U. Baltensperger, Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles, Atm. Env., 31 (15), 2311-2327, 1997.

Wells, M., K. N. Bower, T. W. Choularton, J. N. Cape, M. A. Sutton, R. L. Stroreton-West, D. Fowler, A. Wiedensohler, H. C. Hansson, B. Svenningsson, E. Swietlicki, M. Wendisch, G. Dollard,

B. Jones, K. Acker, W. Wieprecht, M. Preiss, B. G. Arends, A. Berner, C. Kruisz, P. Laj, M. C. Facchini and S. Fuzzi The reduced nitrogen budget of an orographic cloud. Atmos. Envir. 31(16): 2599-2614.1997.

Whitby, K.T., The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmos. Environ.*, *12*, 135-159., 1978.

Winiwarter, W., H. Fierlinger, H. Puxbaum, M. C. Facchini, B. G. Arends, S. Fuzzi, D. Schell, U. Kaminski, S. Pahl, T. Schneider, A. Berner, I. Solly and C. Kruisz Henry's law and the behaviour of weak acids and bases in fog and cloud. J. Atmos. Chem. 19: 173-188.1994.

Winiwarter, W., B. Brantner and H. Puxbaum Comments on: Should bulk cloudwater or fogwater samples obey Henry's law? J. Geophys. Res. 97D: 6075-6078.1992.

Winiwarter, W., H. Puxbaum, M. C. Facchini, G. Orsi, N. Beltz, K. Enderle and W. Jaeschke Organic acid gas and liquid phase measurements in Po Valley autumn-winter conditions in the presence of fog. Tellus 40B: 348-357.1988.

Winkler, P., The growth of atmospheric aerosol particles as a function of the relative humidity- II. An improved concept of mixed nuclei, *Aerosol Science*, *4*, 373-387, 1973.

Wobrock, W., A.I. Flossmann, M. Monier, J.-M. Pichon, L. Cortez, J.-F. Fournol, A. Schwarzenböck, S. Mertes, J. Heintzenberg, P. Laj, G. Orsi, L. Ricci, S. Fuzzi, H. Ten Brink, P. Jongejan, and R. Otjes, The Cloud Ice Mountain Experiment (CIME) 1998: experiment overview and modelling of the microphysical processes during the seeding by isentropic gas expansion, Atm. Res., 58, 231-265, 2001.

Wobrock, W., D. Schell, R. Maser, W. Jaeschke, H.-W. Georgii, W. Wieprecht, B. G. Arends, J. J. Möls, G. P. A. Kos, S. Fuzzi, M. C. Facchini, G. Orsi, A. Berner, I. Solly, C. Kruisz, I. B. Svenningsson, A. Wiedensohler, H.-C. Hansson, J. A. Ogren, K. J. Noone, A. Hallberg, S. Pahl, T. Schneider, P. Winkler, W. Winiwarter, R. N. Colvile, T. W. Choularton, A. I. Flossmann and S. Borrmann The Kleiner Feldberg Cloud Experiment 1990. An overview. J. Atmos. Chem. 19: 3-35.1994.

Wobrock, W. Numerische modellsimulation von stralhlungsnebelsituation unter Berucksichtinggung spektraler wolkenmikrophysik. Instituts fur Meteorologie und Geophysik, Frankfurt: 78. (1988).

Wolfenbarger, J.K., and J.H. Seinfeld, Inversion of aerosol size distribution data, Journal of aerosol science, 21, 227-247, 1990.

Wolff, G.T., R.J. Countess, P.J. Groblicki, M.A. Ferman, S.H. Cadle, and J.L. Muhlbaier, Visibility-reducing species in the Denver "brown cloud"--II. sources and temporal patterns, Atmos. Env., 15 (12), 2485-2502, 1981.

Wurzler, S. C., Z. Levin and T. G. Reisin Cloud processing of dust particles and subsequent effects on drop size distributions. J. Aerosol Sci. 28: S427-S428.1997.

Wyslouzil, B.E., K.L. Carleton, W.T. Sonnenfroh, W.T. Rawlins, and S. Arnold, Observation of hydration of single, modified carbon aerosols, Geophys. Res. Lett., 21, 2107, 1994.

Yu, S., Role of organic acids (formic, acetic, pyruvic and oxalic) in the formation of cloud condensation nuclei (CCN): a review, *Atmospheric research*, *53*, 185-217, 2000.

Zappoli, S., A. Andracchio, S. Fuzzi, M.C. Facchini, A. Gelencser, G. Kiss, Z. Krivacsy, A. Molnar, E. Meszaros, H.-C. Hansson, K. Rosman, and Y. Zebühr, Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility, *Atmospheric Environment*, *33*, 2733-2743, 1999.

Zhang, X.Q., P.H. McMurry, S.V. Hering, and G.S. Casuccio, Mixing characteristics and water content of submicron aerosols measured in Los Angeles and at the Grand Canyon, *Atmos. Environ.*, *27A*, 1593-1607, 1993.

Liste des Figures, Liste des Tableaux,

Liste des Acronymes

Liste des Figures

Introduction

Figures 1 et 2: Vues du puy de Dôme au sein de la chaîne des puys et de la station de mesure de l'OPGC 4

Chapitre 1 : Physico-chimie des particules d'aérosols au puy de Dôme

Etat des connaissances

Figures 1.1.1 a, b et c: Compositions globales pour différents types de sites d'après Heintzenberg (1989) (a) zone urbaine (b) zone non urbaine continentale (c) atmosphère de fond continentale 12

Collecte et méthodes de mesure

Figure 1.2.1 : Schéma du WAI 30

Figures 1.2.2 : (a) Vue du WAI avec le dégivrage en fonctionnement et les grilles destinées à l'abaissement de la vitesse horizontale du vent (b) Séparateur de flux en sortie du WAI 31

Figure 1.2.3 : Vue du montage expérimental pour l'échantillonnage des aérosols 32

Figure 1.2.4 : Exemple de spectres dimensionnels obtenus par inversion par MICRON sur plusieurs composés. 35

Figures 1.2.5 : Comparaison des données brutes avec le spectre calculé en dM/dLogDp pour (a) et (b) une échantillon de distribution bimodale (c) et (d) un échantillon de distribution supermicronique marquée. 37

Figures 1.2.6 (a) et (b) : Comparaison des données interpolées à l'aide de *Matlab* avec le spectre issu de l'inversion de données par MICRON pour les impacteurs ELPI20 et SDI pour l'échantillon de distribution supermicronique marquée. 37

Figure 1.2.7 : Ecart en % obtenus par échantillonnage en aval du WAI par un ELPI 20l.min-1 et un SDI inversion des données par MICRON et par interpolation des données par *Matlab*. 38

Figure 1.2.8 : Distributions en taille des différentes fractions de carbone organique, du carbone élémentaire et du OC charred, pour un échantillon de la campagne 2001. 41

Figure 1.2.9: Schéma du dispositif d'analyse du carbone organique dissous 43

Figure 1.2.10 : comparaison du spectre dimensionnel du soufre mesuré par chromatographie ionique et par PIXE. 44

Figure 1.2.11 : Régression linéaire entre mesures PIXE et CI. 44

Figure 1.2.12 : Efficacités d'échantillonnage du WAI comparé aux impacteurs 45

Figures 1.2.13a : Comparaison des résultats obtenus par échantillonnage en aval du WAI par un ELPI 20 l min^{-1} et un SDI pour les acides organiques mesurés en chromatographie ionique. 47

Figure 1.2.13b : Comparaison des résultats obtenus par échantillonnage en aval du WAI par un ELPI 20 l min^{-1} et un SDI pour les composés inorganiques mesurés par chromatographie ionique. 49

Figure 1.2.14 : idem que pour la figure 1.2.13 (Total) avec des supports d'impaction différents entre les deux impacteurs. 50

Résultats : Composition chimique des aérosols au puy de Dôme

Figures 1.3.1 : Roses des vents calculées sur des moyennes horaires 53

Figures 1.3.2 : Histogrammes de fréquence des vitesses de vent et histogrammes de fréquence des températures 54

Figures 1.3.3 : Rétrotrajectoires types calculées sur les masses d'air échantillonnées au sommet du puy de Dôme 56

Article 1 : Mass balance of winter time free tropospheric aerosol at the puy de Dôme

Figure A1.1 : Mass size distributions of inorganic components for BG (a), ANT (b) and EV samples. 69

Figure A1.2 : Winter type aerosol classification 70

Figure A1.3 : Mass closure of mass size distributions for BG (a), ANT (b) and EV samples. Note that OC and BC are reported as ng m^{-3} of C. 73

Figure A1.4 : Bulk aerosol composition (in ng m^{-3}) for the 6 different types of aerosols 75

Figure A1.5 : Mass distribution for inorganic ions for all analyzed samples. 76

Figure A1.6 : Dust mass size distributions for all analyzed samples. 78

Figure A1.7 : Mass distribution for carbonaceous species for all analyzed samples. 81

Figure A1.8 : Organic acids mass size distributions for all analyzed samples. 82

Figure 1.3.4 : Distributions en taille de la fraction soluble du carbone organique 88

Figures 1.3.5: Composition de chaque classe de taille de particules pour les différentes masses d'air. 91

Figure 1.3.6 : Evolution temporelle des concentrations inorganiques et totales 93

Figure 1.3.7 : Rétrotrajectoires à trois jours calculées pour les échantillons 1 à 9 94

Figures 1.3.8 : comparaison des rétrotrajectoires calculées (a) pour les masses d'air échantillonnées pendant l'événement Saharien, et (b) pour l'événement le précédant 96

Chapitre 2 : Activation des particules

Matériel et Méthodes

Figures 2.2.1: (a) Localisation des sondes et soufflerie de la station du puy de Dôme (b) Vue des sondes installées dans le convergent de la soufflerie 113

Figures 2.2.2 : Evolution des spectre dimensionnels de gouttelettes dans le temps, échantillonnés par le FSSP lors de la campagne 2001. 115

Figures 2.2.3 : Spectre dimensionnel typiques de gouttelettes échantillonnés par le FSSP lors de la campagne 2001 115

Figure 2.2.4 : Dispositif expérimental général adopté pendant la campagne de mesure PDD2001 116

Figure 2.2.5 : Schéma du RJI 118

Figures 2.2.6: (a) schéma du CVI (d'après Vocourt, 2002) et (b) Soufflerie et dispositif de mesure des aérosols mis en place en aval du CVI. 119

Figure 2.2.7 : Vitesses et concentrations des particules et gouttelettes lors de l'échantillonnage par le CVI. 119

Figure 2.2.8 : Evolution du spectre de l'aérosol ambiant sur dix minutes. 123

Figure 2.2.9 : Pourcentage de pertes entre les spectre de référence et le spectre CVI. 124

Figure 2.2.10 : Test air ambiant. Spectres avec et sans contreflux. 124

Figure 2.2.11 : Test air ambiant. Efficacité du contreflux. 124

Figure 2.2.12 : Vue du montage lors de la calibration en laboratoire du CVI 125

Figures 2.2.13 : Test billes de verre (a) Spectres avec et sans contreflux et (b) estimation du diamètre de coupure 125

Figure 2.2.14 : Facteur multiplicatif (efficacité*facteur d'enrichissement) CVI 127

Figure 2.2.15 : Distributions en taille de la somme des composés analysés par chromatographie ionique dans les CVI, RJI et WAI en ciel clair. 128

Résultats

Article 2 : « Size-dependent scavenging efficiencies of multi-component atmospheric aerosols in clouds"

Figure A2.1 : Comparison of mass size distributions obtained from the different inlets WAI, RJI and CVI during clear sky conditions. 138

Figure A2.2 :Correction factor x applied to the CVI concentrations so that xCVI+RJI=WAI. 139

Figure A2.3: Comparisons of mass size distribution from gravimetric measurements for samples 2 to 5 and for samples 6 to 7. 141

Figures A2.4: (a) Interstitial and (b) residual inorganic composition according to particle size and calculated from samples 2 to 5. 142

Figures A2.5a to A2.5d : Scavenging efficiency calculated as [Residual]/([Residual]+[Interstitial]) of samples 2 to 5 for (a) Nitrate (b) Sulfate (c) ammonium (d) Total Inorganic species 147

Figure A2.6a to A2.6b: scavenging efficiencies for (a) different fractions of OC determined by their volatility (b) Organic acids measured by ion chromatography on samples 2 to 5, (c) Elemental carbon, Organic and total carbon. 150

Figure A2.7: Mass size distributions in the interstitial and in the residual phases and total mass scavenging efficiency calculated from sample 7. 152

Figure 2.3.1: Distributions en taille des taux d'incorporation des espèces inorganiques pour les échantillons des classes BG-C et ANT-C 165

Figure 2.3.2: Distributions en taille des taux d'incorporation du carbone pour les deux échantillons de la classe ANT-M. 165

Figure 2.3.3 : Distributions en tailles des concentrations en chlore et en sodium dans les phases interstitielle et résiduelle 166

Figures 2.3.4 : Distributions en tailles des taux d'incorporation pour (a) le potassium et (b) le NO_2^-.

Modélisation

Figure 2.4.1 : Description de l'aérosol moyen pesé par la superposition de distributions log-lormales calculées par dichotomie. 174

Figure 2.4.2 : Schématisation d'une distribution en mélanges internes. 180

Figure 2.4.3 : Schématisation d'une distribution en mélanges externes. 181

Figure 2.4.4 : Distributions en taille des particules résiduelles et taux d'incorporation modélisés en cas de mélange interne de particules pour un échantillon de composition moyenne. 182

Figure 2.4.5 : Modélisation du taux d'incorporation des particules d'aérosol pour une composition chimique moyenne et dans le cas d'un mélange externe. 183

Figure 2.4.6: Taux d'incorporation modélisés et mesurés. Influence de la vitesse de condensation pour un échantillon de composition moyenne. 184

Figures 2.4.7 : Exemple de champs de vitesses de vents pour l'échantillon 7 (05 et 06/04/2001), champs de surface. 186

Figures 2.4.8 : Exemple de champs de vitesses de vents pour l'échantillon 7, champs à 1600 m d'altitude. 187

Figure 2.4.9 : Distributions en taille des particules résiduelles et taux d'incorporation modélisés en cas de mélange interne de particules pour l'échantillon 7. 188

Figure 2.4.10 : Modélisation de la distribution en taille de l'aérosol résiduel et du taux d'incorporation des particules d'aérosols pour l'échantillon 7 dans le cas d'un mélange externe. 189

Chapitre 3 : Chimie multiphasique

Matériel et Méthodes

Figure 3.2.1 : Schéma du dispositif de mesure des particules et des gaz en nuage 211

Figures 3.2.2 : (a) Schéma du principe de fonctionnement d'une chambre à nébuliser, et (b) Vue des chambres à nébuliser utilisées lors des campagnes PDD2000 et PDD2001. 212

Figure 3.2.3 : Montage expérimental lors des tests de calibration des chambres à nébuliser à l'aide d'une chambre à perméation 216

Figures 3.2.4 : (a) Schéma en coupe de l'impacteur à brouillard (b) Vue des deux impacteurs à brouillards installés pendant la campagne 2001 221

Résultats : Article 3 « Contribution of gaseous and particulate species to droplet solute composition »

Figure A3.1: Experimental devices (right labels) used in sampling the different cloud reservoirs (left labels). 233

Figure A3.2: Percentages of degassing mass from the droplets when evaporating, calculated as $([X]_{CDI} - [X]_{CVI})/[X]_{CDI}$. 247

Figure A2.3: Phase partitioning between the gas, particulate and liquid phases in cloud. 249

Liste des Tableaux

Chapitre 1 : Physico-chimie des particules d'aérosols au puy de Dôme

Etat des connaissances

Tableau 1.1.1: Concentrations usuelles en nombre et masse d'aérosols d'après [Pruppacher and Klett, 1997] 8

Tableau 1.1.2 : Bilans en masse sur la composition de l'aérosol pour différents types de masse d'air. 13

Tableau 1.1.3 : solubilité de différents sels, en g/100 ml dans de l'eau froide. 22

Tableau 1.1.4: Humidité relatives (HR) de déliquescence pour différents sels 23

Tableau 1.1.5 : Températures de fusion et d'ébullition des sels d'ammonium, sodium et potassium. 26

Tableau 1.1.6: Récapitulatif des niveaux de concentrations particulaires des composés usuels, mesurés sur les sites d'altitude en Europe 27

Collecte et méthodes de mesure

Tableau 1.2.1 : Diamètres de coupure correspondant aux étages des différents impacteurs en cascade utilisés pendant les campagnes 2000 et 2001. 33

Tableau 1.2.2 : Coefficients relatifs aux droites de régression entre impacteurs ELPI et SDI. 49

Résultats

Article 1 : Mass balance of winter time free tropospheric aerosol at the puy de Dôme

Tableau A1.1 : Experimental conditions of sampling during field campaigns 62

Tableau A1.2 : Detection limits of the analyzed species 67

Tableau A1.3 : Bulk concentrations of analyzed species. 71

Tableau A1.4 : Mass contributions of the analyzed species to Acc1, Acc2 and coarse modes for each type of aerosol 83

Chapitre 2 : Activation des particules d'aérosol

Etat des connaissances

Tableau 2.1.1 : Concentrations en CN et CCN, et fractionnements en nombre mesurés sur les sites d'altitude 102

Tableau 2.1.2: Taux d'incorporation du sulfate particulaire dans les gouttelettes de nuage 104

Tableau 2.1.3 : Taux d'incorporation du carbone suie dans les gouttelettes de nuage 104

Tableau 2.1.4 : Taux d'incorporation du carbone organique mesurés sur différents sites 105

Méthodes de mesure

Tableau 2.2.1 : Valeur du facteur d'enrichissement pour les conditions d'échantillonnage de la campagne PDD2001 et pour différents diamètres de gouttelettes 120

Résultats

Article 2 : « Size-dependent scavenging efficiencies of multi-component atmospheric aerosols in clouds"

Table A2.1 : Microphysical and meteorological characteristics of the cloud events 134

Table A2.2 : Chemical analyses performed on the different inlets 136

Table A2.3 : Acidity of residual and interstitial particles. 143

Table A2.4: Bulk mass scavenging efficiencies of SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+ 144

Table A2.5: Scavenging ratio of sulfate, some organic acids, organic, black and total carbon for particle sizes belonging to mode *Acc1* and mode *Acc2*. 151

Table A2.7: Mass closure of scavenging ratios for Modes *Acc1* and *Acc2*. 153

Tableau 2.3.1 : Concentrations totales dans les phases interstitielle et résiduelle des composés inorganiques solubles et carbonés. Moyennes et écart type sur l'ensemble des mesures de chaque échantillon. 168

Modélisation

Tableau 2.4.1: Modes décrivant au mieux les distributions moyennes gravimétriques. 174

Tableau 2.4.2 : Mode décrivant au mieux les distributions moyennes de chaque composés. 175

Tableau 2.4.3 : Contribution de chaque classe de composé à la composition des modes composant le spectre dimensionnel. Calculs sans application du facteur de conversion OC/OM. 176

Tableau 2.4.4 : Contribution de chaque classe de composé à la composition des modes composant le spectre dimensionnel moyen. Calculs avec application du facteur de conversion OC/OM. 177

Tableau 2.4.5 : Caractéristiques physico-chimiques des différents sels, nécessaires en entrée de modèle 177

Tableau 2.4.6 : Caractéristiques physico-chimiques de la fraction soluble des modes décrivant la distribution en taille de l'aérosol moyen 179

Tableau 2.4.7 : Modes composant la distribution massique des aérosols mesurée par gravimétrie de l'échantillon 7. 185

Chapitre 3 : Chimie Multiphasique

Etat des connaissances

Tableau 3.1.1: Niveaux de concentrations gazeuses des composés usuels 195

Tableau 3.1.2 : Niveaux de concentrations des gouttelettes de nuage dans divers sites 196

Tableau 3.1.3 : Constantes d'équilibre de Henry et constantes de dissociations 199

Tableau 1.3.4 : Valeurs de coefficients de saturation pour un pH proche de 4 202

Tableau 3.1.5 : Valeurs de coefficients de saturation pour un pH proche de 6 203

Matériel et Méthodes

Tableau 3.2.1 : Efficacité d'échantillonnage des chambres à nébuliser du WAI et du RJI . 215

Tableau 3.2.2 : Résultats d'intercomparaison des chambres A et B en prise directe. 218

Tableau 3.2.3: Comparaison des concentrations mesurées par chambre à brouillard en aval du WAI et en aval du RJI. 219

Tableau 3.2.4 : Facteur de correction apporté aux concentrations en gaz mesurées à l'aide de la chambre à nébuliser B, pour permettre sa comparaison avec la chambre A en campagne. 220

Résultats

Tableau 3.3.1: Concentrations atmosphériques gazeuses mesurées en ciel clair lors des tests sur les chambres à nébuliser effectués en 2000 (tests 1 et 2) et 2001 (tests 3 à 5). 225

Tableau 3.3.2 : Concentrations moyennes mesurées en aval du WAI pendant les campagnes 2000 et 2001. 226

Article 3 : Contribution of gaseous and particulate species to droplet solute composition

Table A3.1 Microphysical parameters measured during sampling. 235

Table A3.2 Atmospheric detection limits for a typical 25 m^3 sample. 236

Table A3.3 : Concentration (in ng m^{-3}) in the liquid phase measured with the CDI. 239

Table A3.4: Atmospheric concentrations of particulate residual aerosol, in ng/m^3. 240

Table A3.5 : Concentration of gaseous species (in ng m^{-3}) in the interstitial phase 241

Table A3.6: Concentrations of particulate aerosols (in ng m^{-3}), in the interstitial phase 241

Table A3.7: Solubilisation and dissociation constants 243

Table A3.8: Rx (%) calculated from MC and CDI mean concentrations 244

Tableau 3.3.3 : Concentrations mesurées en phase liquide à l'aide du CDI 253

Tableau 3.3.4 : Limite inférieure de la contribution gazeuse à la composition des gouttelettes de nuage, calculées à partir des mesures CDI et CVI (%). 256

Tableau 3.3.5 : comparaison du calcul des taux d'incorporation par la méthode « IB » et la méthode « CVI », pour les composés inorganiques 258

Tableau 3.3.6 : comparaison du calcul des taux d'incorporation par la méthode « IB » et la méthode « CVI », pour les composés organiques 259

Liste des Acronymes et abréviations

		Première apparition

A

ACE	AerosolCharacterization Experiment	*Chapitre 1, section 1, p20*
APS	Aerodynamic Particle Sizer	*Chapitre 2, section 2, p122*

B

BC	Black Carbon	*Chapitre 1, section 1, p18*

C

CAM	Coefficient d'Absorption Massique	*Chapitre 1, section1, p25*
CCN	Cloud Condensation Nuclei	*Introduction, p2*
CDI	Cloud Droplet Impactor (Impacteur à brouillard)	*Chapitre 3, section2, p220*
CDM	Coefficient de Diffusion Massique	*Chapitre 1, section1, p25*
CI	Chromatographie Ionique	*Chapitre 1, section 2, p40*
CIME	Cloud Ice Mountain Experiment	*Introduction, p5*
CN	Condensation Nuclei	*Chapitre 2, section 1, p100*
COV	Composés Organiques Volatiles	*Chapitre 3, section 1, p206*
CPC	Condensation Particle Counter	*Chapitre 1, section 2, p46*
CVI	Counterflow Virtual Impactor	*Chapitre 2, section 2, p118*

D

DAA	Droplet Aerosol Analyzer	*Chapitre 3, section 1, p197*
De	Diamètre Effectif	*Chapitre 2, section 1, p102*
DOC	Dissolved Organic Carbon	*Chapitre 1, section 2, p42*
DOM	Dissolved Organic Matter	*Chapitre 2, section 4, p177*

E

EC	Elemental Carbone	*Chapitre 1, section 1, p18*
EGA	Evolved Gas Analysis	*Chapitre 1, section 2, p40*
ELPI	Electronical Low Pressure Impactor	*Chapitre 1, section 2, p32*
ExMix	Externally Mixed	*Chapitre2, section 4, p172*

F

FE	Facteur d'Enrichissement	*Chapitre 2, section 2, p120*
FETCH	Flux, Etat de la mer, et Télédetection en conditions De FetcH variable	*Chapitre 1, section 3, p60*
FID	Flame Ionisation Detector	*Chapitre 1, section 1, p16*
FSSP	Forward Scattering Spectrometer Probe	*Chapitre 2, section 2, p113*

G

GC-MS	Gas Chromatography, coupled Mass Spectroscopy	*Chapitre 1, section 1, p16*
GDF	Great Dun Fell (Angleterre)	*Chapitre 1, section 1, p27*
GMD	Geometric Median Diameter	*Chapitre 1, section 2, p33*

H

HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	*Chapitre 1, section 1, p17*
HTDMA	Humidity Tandem Differential Mobility Analyzer	*Chapitre 1, section 1, p23*

I

IB	Impacteur à Brouillard	*Chapitre 2, section 1, p104*
IC	Ionic Chromatrography	*Chapitre 1, section 1, p14*
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change	*Introduction, p2*

J

JRC	Joint Research Center	*Chapitre 1, section 2, p40*

K

KF	Kleiner Feldberg	*Chapitre 1, section 1, p8*

L

LSCE	Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement	*Chapitre 1, section 2, p40*
LWC	Liquid Water Content	*Chapitre 2, section 2, p115*

M

MC	Mist Chamber ou chambre à brouillard	*Chapitre 3, section2, p 211*

N

ND	Non Détecté	*Chapitre 1, section 1, p15*

O

OC	Organic Carbon	*Chapitre 1, section 1, p18*
OM	Organic Matter	*Chapitre 1, section 1, p19*
OPGC	Observatoire de Physique du Globe	*Introduction, p4*

P

PDD2000	Puy de Dôme hiver 2000	*Introduction, p4*
PDD2001	Puy de Dôme hiver 2001	*Introduction, p4*
PIXE	Proton Induced X-ray Emission	*Chapitre 1, section 2, p 43*
PVM	Particle Volume Monitor	*Chapitre 2, section 2, p114*

R

Re	Rayon effectif	*Chapitre 2, section 2, p113*
RH	Relative Humidity	*Chapitre 1, section 1, p23*
RJI	Round Jet Impactor	*Chapitre 2, section 2, p117*

S

SDI	Small area Deposit Impactor	*Chapitre 1, section 2, p32*

T

TC	Total Carbon	*Chapitre 1, section 2, p42*
TIC	Total Inorganic Carbon	*Chapitre 1, section 2, p42*
TOC	Total Organic Carbon	*Chapitre 1, section 1, p16*

V

VTDMA	Volatility Tandem Differential Mobility Analyzer	*Chapitre 1, section 1, p20*

W

WAI	Whole Air Inlet	*Chapitre 1, section 2, p30*
WISIC	Water InSoluble Inorganic Compounds	*Chapitre 1, section 1, p15*
WISOC	Water InSoluble Organic Carbon	*Chapitre 1, section 1, p17*
WSIC	Water Soluble Inorganic Compounds	*Chapitre 1, section 1, p14*
WSOC	Water Soluble Organic Carbon	*Chapitre 1, section 1, p15*

Au vu de l'ampleur et de la diversité des rôles que joue le système nuageux dans l'ensemble des processus atmosphériques, le mode de formation des gouttelettes de nuage à partir de particules d'aérosols, ainsi que les mécanismes de croissance et d'interaction de ces dernières avec les composés gazeux environnants suscitent un grand intérêt au sein de la communauté scientifique. C'est dans ce cadre que cette étude s'est attachée à compléter notre connaissance des propriétés physico-chimiques des noyaux de condensation des nuages (CCN) et de leur influence sur la microphysique des gouttelettes. Une détermination expérimentale des propriétés des aérosols est en premier lieu à la base d'une classification simple des masses d'air rencontrées sur le site du puy de Dôme. Les masses d'air rencontrées sur ce site montrent une anthropisation principalement associée à une augmentation de sels inorganiques. La discrimination des familles de composés inorganiques et carbonées en diverses classes de tailles permet d'observer une répartition des espèces particulaires en mélange externe. Cette observation a des conséquences sur le comportement de ces particules lors de la formation d'un nuage. Un montage expérimental complexe (Counterflow Virtual Impactor, Round Jet Impacteur, Whole Air Inlet) permet d'observer, pour une même classe de taille, une incorporation des composés inorganiques solubles significativement plus élevée que l'incorporation des composés organiques carbonés. Une altération des aérosols à leur surface modifie plus en avant leur comportement hygroscopique. L'utilisation d'un modèle microphysique d'activation de CCN montre que l'accord entre les taux simulés et les taux mesurés sont grandement améliorés si l'hypothèse de mélange externe de particules modifiées à leur surface est prise en compte. Enfin, l'échantillonnage de la phase liquide du nuage associé aux mesures précédentes nous permet de conclure qu'aucune des phases (particulaire ou gazeuse) ne peut être négligée pour rendre compte de la composition finale des gouttelettes de nuage. Après évaporation de la gouttelette, le résidu solide est plus enrichi en nitrate qu'en sulfate par son passage dans le cycle nuageux.

Understanding the activation processes of particles to cloud droplets and the incorporation of gases into the formed liquid phase was the main goal of this study. A classification of the different air masses encountered on the Puy de Dôme site was performed, on the basis of the chemical composition of the aerosol phase. Air masses encountered on the site show an anthropogenic influence mostly associated to an increase in inorganic species. Segregation of different chemical families allows the observation of external mixture between inorganic and carbonaceous species. This observation has important consequences on the comportment of particles when a cloud is forming. A complex experimental set up (Counterflow Virtual Impactor, Round Jet Impacteur, Whole Air Inlet) allows the observation of, for a given size of particles, inorganic soluble species are significantly better scavenged than carbonaceous species. An alteration of the particle surface is further modifying their hygroscopic behavior. Contrarily to several studies, we found that carbonaceous aerosol particles were not efficient cloud condensation nuclei. The use of a microphysical model for particulate activation processes showed that modeled scavenging efficiencies are fitting the measured scavenging efficiencies, only in case of an external mixture of surface-modified aerosols. At last, none of the phases (gas or particulate) can be neglected in considering the final droplet concentration. After the droplet evaporated, the solid residue is enriched with nitrate rather than with sulfate by cloud processing.