

PRELEVEMENT SEQUENTIEL DE PRECIPITATION POUR L'ETUDE DE DEPOT HUMIDE D'AEROSOLS

T. Audoux^{*1}, B. Laurent¹, S. Chevaillier², A. Féron¹, E. Panguit², F. Maisonneuve², S. Triquet¹, G. Noyalet¹, O. Lauret^{2,3}, P. Zapf², F. Huet³

¹Université de Paris et Univ Paris Est Creteil, CNRS, LISA, F-75013 Paris, France

²Univ Paris Est Creteil et Université de Paris, CNRS, LISA, F-94010 Créteil, France

³Univ Paris Est Creteil, CNRS, ENPC, Université de Paris, OSU-EFLUVE, F-94010 Créteil, France

*Courriel de l'orateur : thomas.audoux@lisa.ipsl.fr

TITLE

Sequential sampling of precipitation to study aerosols wet deposition

RESUME

Cet article présente la mise en place d'une méthode de prélèvement séquentiel à haute fréquence de dépôt humide d'aérosols atmosphériques. Cette stratégie de collecte doit permettre de suivre l'évolution des concentrations de fractions solubles et insolubles collectées successivement au cours d'un même événement de pluie. Ces mesures pourront permettre d'étudier la contribution relative des différents mécanismes d'incorporation des particules atmosphériques sous le nuage et dans le nuage par la pluie.

ABSTRACT

This article presents the development of a high frequency sequential sampling method of atmospheric aerosol wet deposition. The sampling strategy allows us to study the evolution of both soluble and insoluble fractions of rain collected successively during a single event. Based on these measurements, the relative contribution of the different mechanisms of incorporation of atmospheric particles by the rain (washout and rainout) will be investigated.

MOTS-CLÉS: Dépôt humide, aérosol, prélèvement séquentiel / **KEYWORDS:** Wet deposition, aerosol, sequential sampling

1. INTRODUCTION

Le dépôt humide est un ensemble de processus physico-chimiques permettant l'abattement des aérosols atmosphériques par les précipitations. Les précipitations sont en effet un vecteur efficace d'abattement des particules atmosphériques les plus fines et transportées à distance des zones sources d'émission (e.g., Bergametti et al. 1989). Le dépôt humide est un processus clé à prendre en compte dans le but de décrire les concentrations en aérosols aussi bien dans l'atmosphère que rabattus à la surface terrestre (Textor et al. 2006). Le dépôt humide a des implications pour des questions sur la qualité de l'air, mais aussi par son impact sur les écosystèmes (e.g., acidification, eutrophisation, transport de particules radioactives...) (Duhyan et Roustan, 2011).

Le dépôt humide permet l'abattement des particules selon deux mécanismes distincts : le lessivage dans le nuage (rainout) et le lessivage sous le nuage (washout) (Seinfeld et Pandis 2016). On parle de rainout lorsque les particules servent de noyaux de condensation aux gouttelettes composant le nuage ou bien lorsqu'elles sont captées par ces dernières (Pruppacher et Klett 1996) ; on parle de washout lorsque les particules sont collectées lors de la chute des gouttelettes qui précipitent (Slinn 1977). Par conséquent, le dépôt humide est influencé à la fois par le transport longue distance d'espèces chimiques à travers le cycle de vie des nuages, par le biais du rainout, mais aussi par le lessivage local des aérosols atmosphériques par le biais du washout (Bertrand et al. 2008). L'interprétation des mesures de dépôts nécessite bien souvent de documenter également les aérosols (tailles, nombre, composition...) et les précipitations (intensité, nombre et vitesse de chute des gouttelettes).

Le dépôt humide peut être collecté dans le but d'étudier les flux en masse entre l'atmosphère et la surface terrestre ainsi que la composition chimique des phases solubles et insolubles des dépôts humides. Le prélèvement séquentiel de fractions successives de pluie permet de documenter l'évolution des concentrations des composés chimiques (compositions élémentaires, ioniques) au cours d'un même événement de pluie. Cette étude présente le développement d'un collecteur séquentiel de précipitation et la stratégie de mesures suivie afin d'apporter de nouvelles contraintes sur la dynamique des processus de lessivage.

2. INTERET DU PRELEVEMENT SEQUENTIEL

Plusieurs études ont montré que les concentrations des composés dans l'eau de pluie présentent une forte variation au cours de l'évènement (e.g., Jaffrezo et al. 1990; Ambe et Nishikawa 1986; Asman 1980). En effet, Slanina et al. (1979) ont montré que la composition chimique des premiers 0,1 à 0,3 mm de pluie pouvait être jusqu'à 50 fois supérieure à la composition des fractions suivantes. Bien que Jaffrezo et al. (1990) aient observé que la décroissance rapide des concentrations de toutes les espèces au début de la pluie est terminée après 0,7-0,9 mm de pluie, ils ont noté une différence de cinétique de décroissance pour certaines espèces. Cette différence de comportement a aussi été observée par Lim et al. (1991) pour les ions majeurs et les éléments traces notamment et peut s'expliquer par différentes sources, tailles de particules et par conséquent des différences de mécanismes intervenant dans le lessivage de ces espèces.

La contribution du rainout et du washout au dépôt humide total peut aussi être étudiée à l'aide d'un préleveur séquentiel de précipitation (e.g., Karşı et al. 2018; Aikawa et Hiraki 2009). On peut déduire la contribution de ces deux mécanismes dans le dépôt humide total en postulant que la décroissance des concentrations correspond à l'évolution de la contribution du rainout et du washout au cours de l'évènement (Ge et al. 2021; Xu et al. 2017). En effet, en début de pluie, le washout contribue davantage que le rainout qui est lui-même prépondérant en fin de pluie en raison de l'appauvrissement des aérosols sous la colonne atmosphérique par le washout (Ge et al. 2021; Germer et al. 2007).

Dans ce contexte, il est donc important de pouvoir documenter à la fois l'évolution rapide des concentrations des composés en début d'évènement, mais aussi d'avoir une information sur les concentrations en fin de pluie. De plus, il convient d'analyser non seulement la phase ionique et élémentaire mais aussi la fraction soluble et insoluble de la pluie, ces derniers n'étant pas forcément sujets aux mêmes mécanismes d'incorporation dans la pluie selon leur taille ou bien leurs sources (i.e., locale ou longue distance) (e.g., Lim et al. 1991; Jaffrezo et Colin 1988).

3. DEVELOPPEMENT D'UNE STRATEGIE DE COLLECTE SEQUENTIELLE

3.1. Prélèvement

Le collecteur séquentiel est développé au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), il est composé d'un entonnoir en téflon avec une surface de collecte de 1 m² qui permet de prélever jusqu'à 24 fractions successives d'eau de pluie (0,1 mm à 0,5 mm) avec une haute résolution temporelle. Il est protégé du dépôt sec par un couvercle qui est ouvert manuellement de manière à collecter les premières gouttes. La gestion de l'écoulement de la pluie collectée se fait à l'aide d'une ampoule à décanter en téflon et d'un détecteur optique de niveau permettant de séparer les fractions successives de pluie en fonction du volume des flacons de collecte. Une pompe péristaltique permet d'accélérer l'écoulement et de recueillir chaque fraction d'eau de pluie en quelques secondes à travers une unité de distribution desservant successivement 24 flacons en polypropylène. Toutes les connectiques sont en téflon à l'exception du tube de la pompe péristaltique qui est en Norprene®. Le volume total des fractions de pluies collectées séquentiellement est de minimum 2,2 mm (+ blanc de terrain), la dernière position pouvant servir à une collecte grand volume de fin de pluie (2 à 4 mm de pluie supplémentaires).

3.2. Mesures *in-situ* et analyses en laboratoire

Le lessivage étant un processus dépendant à la fois de la distribution granulométrique des gouttelettes et des aérosols atmosphériques, la collecte séquentielle est associée à la mesure *in-situ* de paramètres décrivant les aérosols et les précipitations.

La distribution en taille des gouttes de pluie ainsi que la vitesse des gouttes sont mesurées avec un disdromètre optique (OTT PARSIVEL®). Un ceilomètre (Vaisala CL31) est déployé pour documenter la hauteur de la base des nuages et l'homogénéité de la couche de surface.

La distribution en taille des aérosols atmosphériques est mesurée à l'aide d'un granulomètre optique WELAS (White 220 Light Spectrometer 2300, PALAS®) afin de suivre l'évolution de la granulométrie de l'aérosol au cours de la pluie ainsi qu'un analyseur TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance, 1400A, Thermo Scientific®) afin d'avoir une information sur l'évolution de la concentration massique en PM10. Un prélèvement sur filtre des aérosols atmosphériques est effectué avant et après les évènements de pluie afin de connaître la composition chimique de ces derniers.

Une fois la pluie collectée, les échantillons sont prétraités et conditionnés pour les analyses ioniques et élémentaires. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre (METTLER TOLEDO® Seven2Go). Les échantillons sont filtrés sur des membranes Nuclepore® en polycarbonate de porosité 0,2 µm, préalablement nettoyées, afin de séparer la fraction insoluble de la fraction soluble. Les membranes sont ensuite séchées et pesées à l'aide d'une microbalance de précision (METTLER TOLEDO® XPR26C, Plateforme PRAMMICS). La composition élémentaire de la fraction insoluble est obtenue par Spectromètre à fluorescence X (ZETIUM 4kW, Panalytical®, Plateforme PRAMMICS). Une partie de la fraction soluble est congelée jusqu'à l'analyse de sa composition ionique par Chromatographie Ionique (Compact IC Flex, Metrohm®, Plateforme PRAMMICS) et une autre est acidifiée à pH = 1 avec de l'acide nitrique (Suprapur®) et stockée à 7°C à l'abri de l'air et de la lumière jusqu'à l'analyse de la composition élémentaire par spectromètre d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES).

4. RESULTATS

Les résultats préliminaires de la collecte de deux pluies ayant eu lieu le 26/07/21 et le 27/07/2021 sur le site instrumenté par le LISA situé à l'Université Paris Est Créteil (UPEC) au sud-est de l'agglomération parisienne sont présentés.

Les informations relatives à la collecte de ces pluies sont répertoriées dans le tableau 1 (nombre d'échantillons, cumul d'eau de pluie prélevé...). L'évènement pluvieux du 26/07 a été collecté en 17 fractions comprises entre 0,07 et 0,1 mm tandis que l'évènement du 27/07 a été collecté en 23 fractions comprises entre 0,06 et 0,91 mm.

Tableau 1: Description des évènements de pluie collectés

Date	Cumul (mm)	Nombre d'échantillons collectés	Nombre de filtres
26/07/2021	1,44	17	6
27/07/2021	2,68	23	7

La pluie du 26/07 a permis de tester la mise en place du collecteur et le bon déroulement d'une séquence de prélèvements et de réaliser des blancs de terrain et de quantifier les niveaux de concentrations en fin de pluie. Plusieurs échantillons ont été filtrés sur les mêmes membranes afin d'accumuler suffisamment de matière et de suivre l'évolution des concentrations de la phase insoluble.

La figure 1 décrit l'évolution des concentrations des phases soluble et insoluble de la collecte du 27/07/2021. Les concentrations des dernières fractions (*i.e.*, les plus basses concentrations de l'évènement de pluie) sont supérieures aux concentrations des blancs réalisés. On peut ainsi observer une diminution de la concentration de la phase insoluble avec le cumul de précipitation jusqu'à un plateau aux alentours de 0,8–1 mg L⁻¹. L'évolution des concentrations est plus marquée en début d'évènement où la concentration d'insolubles est divisée par 4 entre les premiers 0,06 mm de pluie et les 0,2 mm suivants.

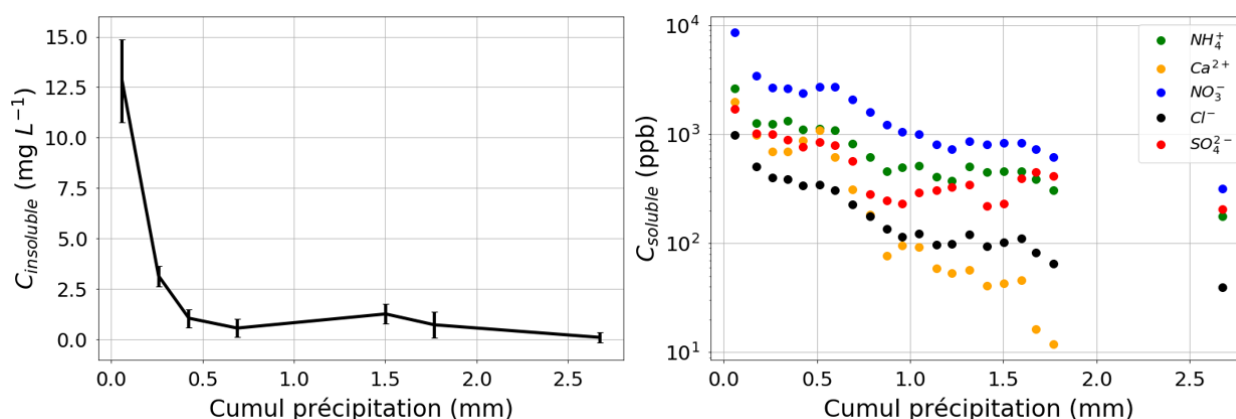


Figure 1: Evolution de la concentration massique de la phase insoluble (mg L⁻¹) (gauche) et de certains ions majeurs de la phase soluble (ppb) (droite) en fonction du cumul de précipitation (mm) pour la pluie du 27/07/2021 collectée sur le site instrumenté par le LISA de l'UPEC

L'évolution des concentrations en calcium (Ca²⁺), ammonium (NH₄⁺), nitrates (NO₃⁻), chlorures (Cl⁻) et sulfates (SO₄²⁻) sont représentées sur la figure 1. Ces dernières sont divisées, en moyenne, par 2 entre les premiers 0,06 mm de pluie et les 0,11 suivants. On observe par la suite de l'évènement une diminution plus rapide du

calcium en comparaison avec les autres ions. Cela peut s'expliquer par le fait que les ions Ca^{2+} sont généralement présents sur les plus grosses particules (e.g., Samara et Tsitouridou 2000) qui sont lessivées préférentiellement dès les premières gouttes de pluie.

Les premiers tests effectués en milieu urbain ont permis de mettre en avant le bon fonctionnement du collecteur séquentiel pour l'étude des dépôts humides d'aérosols atmosphériques et de valider la stratégie mise en place.

5. REMERCIEMENTS

Ce travail est réalisé dans le cadre du projet DATSHA financé par le programme national français LEFE – CHAT (Les Enveloppes Fluides et Environnement – Chimie Atmosphérique) et la Fondation Air Liquide, et a également bénéficié du soutien du LISA UP, UPEC, UMR CNRS 7583 via son appel d'offre à projet interne. Les analyses présentées ont été réalisées à l'aide des instruments de la plateforme PRAMMICS OSU-EFLUVE UMS 3563.

6. RÉFÉRENCES

- Aikawa, M. and Hiraki, T. (2009). Washout/rainout contribution in wet deposition estimated by 0.5 mm precipitation sampling/analysis. *Atmospheric Environment* 43 (32):4935–4939. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.07.057.
- Ambe, Y. and Nishikawa, M. (1986). Temporal variation of trace element concentrations in selected rainfall events at Tsukuba, Japan. *Atmospheric Environment (1967), First International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality Part II* 20 (10):1931–1940. doi:10.1016/0004-6981(86)90334-3.
- Asman, W.A.H. (1980). Draft, construction and operation of a sequential rain sampler. *Water Air Soil Pollut* 13 (2):235–245. doi:10.1007/BF02279550.
- Bergametti, G., Gomes, L., Remoudaki, E., Desbois, M., Martin, D., and Buat-Ménard, P. (1989). Present Transport and Deposition Patterns of African Dusts to the North-Western Mediterranean., in *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport, NATO ASI Series, M. Leinen, M. Sarnthein, eds*, Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 227–252.
- Bertrand, G., Celle-jeanton, H., Laj, P., Rangognio, J., and Chazot, G. (2008). Rainfall chemistry: long range transport versus below cloud scavenging. A two-year study at an inland station (Opme, France). *J Atmos Chem* 60 (3):253–271. doi:10.1007/s10874-009-9120-y.
- Ge, B., Xu, D., Wild, O., Yao, X., Wang, J., Chen, X., Tan, Q., Pan, X., and Wang, Z. (2021). Inter-annual variations of wet deposition in Beijing from 2014–2017: implications of below-cloud scavenging of inorganic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics* 21 (12):9441–9454. doi:10.5194/acp-21-9441-2021.
- Germer, S., Neill, C., Krusche, A.V., Neto, S.C.G., and Elsenbeer, H. (2007). Seasonal and within-event dynamics of rainfall and throughfall chemistry in an open tropical rainforest in Rondônia, Brazil. *Biogeochemistry* 86 (2):155–174. doi:10.1007/s10533-007-9152-9.
- Jaffrezo, J.-L. and Colin, J.-L. (1988). Rain-aerosol coupling in urban area: Scavenging ratio measurement and identification of some transfer processes. *Atmospheric Environment (1967)* 22 (5):929–935. doi:10.1016/0004-6981(88)90270-3.
- Jaffrezo, J.-L., Colin, J.-L., and Gros, J.-M. (1990). Some physical factors influencing scavenging ratios. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24 (12):3073–3083. doi:10.1016/0960-1686(90)90486-7.
- Karşı, M.B.B., Yenisoay-Karakaş, S., and Karakaş, D. (2018). Investigation of washout and rainout processes in sequential rain samples. *Atmospheric Environment* 190:53–64. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.07.018.
- Lim, B., Jickells, T.D., and Davies, T.D. (1991). Sequential sampling of particles, major ions and total trace metals in wet deposition. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 25 (3):745–762. doi:10.1016/0960-1686(91)90073-G.
- Pruppacher, H.R. and Klett, J.D. (1996). *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Springer Science & Business Media.
- Samara, C. and Tsitouridou, R. (2000). Fine and Coarse Ionic Aerosol Components in Relation to Wet and Dry Deposition. *Water, Air, & Soil Pollution* 120 (1):71–88. doi:10.1023/A:1005267021828.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (2016). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons.
- Slanina, J., Möls, J.J., Beard, J.H., Sloot, H.A.V.D., Raaphorst, J.G.V., and Aaman, W. (1979). Collection and Analysis of Rainwater; Experimental Problems and the Interpretation of Results. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 7 (2):161–176. doi:10.1080/03067317908071486.
- Slinn, W.G.N. (1977). Some approximations for the wet and dry removal of particles and gases from the atmosphere. *Water Air Soil Pollut* 7 (4). doi:10.1007/BF00285550.
- Textor, C., Schulz, M., Guibert, S., Kinne, S., Balkanski, Y., Bauer, S., Berntsen, T., Berglen, T., Boucher, O., Chin, M., Dentener, F., Diehl, T., Easter, R., Feichter, H., Fillmore, D., Ghan, S., Ginoux, P., Gong, S., Grini, A., Hendricks, J., Horowitz, L., Huang, P., Isaksen, I., Iversen, T., Kloster, S., Koch, D., Kirkeva, A., Kristjansson, J.E., Krol, M., Lauer, A., Lamarque, J.F., Liu, X., Montanaro, V., Myhre, G., Penner, J., Pitari, G., Reddy, S., Seland, Ø., Stier, P., Takemura, T., and Tie, X. (2006). Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within AeroCom. *Atmos. Chem. Phys.* 37.
- Xu, D., Ge, B., Wang, Z., Sun, Y., Chen, Y., Ji, D., Yang, T., Ma, Z., Cheng, N., Hao, J., and Yao, X. (2017). Below-cloud wet scavenging of soluble inorganic ions by rain in Beijing during the summer of 2014. *Environmental Pollution* 230:963–973. doi:10.1016/j.envpol.2017.07.033.