

EVOLUTION INTRAEVENEMENTIELLE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PHASES DISSOUE ET PARTICULAIRE DES DEPOTS HUMIDES

Thomas Audoux*¹, Benoit Laurent¹, Servanne Chevaillier², Anaïs Féron¹, Edouard Pangui², Franck Maisonneuve², Karine Desboeufs¹, Sylvain Triquet¹, Gael Noyalet¹, Olivier Laurent^{2,3}, Florian Huet³

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

²Univ Paris Est Creteil and Université Paris Cité, CNRS, LISA, F-94010 Créteil, France

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

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

TITLE

Intra-event evolution of dissolved and particulate phases chemical composition of wet deposition

RESUME

Cet article présente l'évolution de la composition chimique de dépôts humides d'aérosols collectés en milieu urbain. Les pluies collectées correspondent à des situations contrastées en terme de conditions météorologiques, dynamiques atmosphériques ainsi que des sources et concentrations d'aérosols. La stratégie de prélèvement *in situ* permet de déterminer la contribution relative des mécanismes de *washout* et de *rainout* dans le dépôt humide ainsi que de suivre l'évolution de la solubilité des espèces chimiques dans les fractions de pluies collectées.

ABSTRACT

This article presents the chemical composition evolution of wet deposition of aerosol collected in an urban environment. The collected rainfalls correspond to contrasted situations in terms of meteorological conditions, atmospheric dynamics and aerosol sources and concentrations. The *in situ* sampling strategy allows to determine the relative contribution of washout and rainout mechanisms in the wet deposition and to follow the evolution of the solubility of chemical species in the collected rainfall fractions.

MOTS-CLÉS : Aérosols atmosphériques ; Dépôt humide ; Collecte séquentielle ; Composition chimique ; Phases dissoute & particulaire / **KEYWORDS** : Atmospheric aerosols ; Wet deposition, Sequential sampling ; Chemical composition ; Dissolved and particulate phases

1. INTRODUCTION

Le dépôt humide est un ensemble de processus physico-chimiques permettant l'abattement des particules d'aérosols atmosphériques par les hydrométéores. Il est composé de deux mécanismes : le lessivage ayant lieu dans le nuage, *le rainout*, et le lessivage ayant lieu sous le nuage, *le washout* (Facy 1962). En tant que mécanisme clé influençant la durée de vie des particules dans l'atmosphère, le dépôt humide est un processus majeur à prendre en compte pour décrire les concentrations de particules dans l'atmosphère (Textor et al. 2006), et donc leurs différents impacts sur la qualité de l'air et le climat. De plus, le dépôt humide transfère les particules depuis l'atmosphère vers les surfaces terrestre et océanique et constitue dès lors un apport important d'espèces chimiques vers les écosystèmes (Wright et al. 2018). Le dépôt d'éléments traces métalliques transportés par les aérosols est connu pour avoir un impact sur le fonctionnement des écosystèmes marins via le dépôt de substances nutritives (e.g., Fe, Zn, Mackey et al. 2012) ou bien potentiellement toxiques (e.g. Cu, Pb and Cd; Jordi et al. 2012; Paytan et al. 2009) aux surfaces océaniques. Les observations effectuées dans la littérature ont reporté une forte variation spatiale des flux massiques et de la composition chimique des dépôts humides (Vet et al. 2014), et par conséquent de leur impact environnemental. La fraction dissoute du dépôt peut être utilisée comme un indicateur de la biodisponibilité (Jickells et al. 2016). Ainsi, la compréhension de la répartition entre les phases dissoute et particulaire des espèces chimiques dans les dépôts humides est cruciale afin de déterminer le mécanisme qui régit leurs effets biogéochimiques. Néanmoins, la variabilité spatiale des flux de dépôts d'espèces chimiques ainsi que leur distribution dans les phases dissoute et particulaire restent peu contraintes (Law et al. 2013), notamment en raison des incertitudes existantes sur les processus de dépôts humides des aérosols atmosphériques (e.g., Croft et al. 2010).

La collecte séquentielle de précipitation correspond à acquisition de fractions successives de pluie permettant de documenter l'évolution des concentrations d'espèces chimiques au cours d'un seul évènement pluvieux. En effet, de nombreuses études ont mis en avant que les diminutions de concentration dans la pluie les plus importantes ont lieu dans les premiers mm de précipitations (e.g. Tanner et al. 2006; Alastuey et al. 2001). Les concentrations obtenues en fin d'évènements sont quant à elles généralement caractérisées par un niveau stable et constant (Chatterjee et al. 2006; Jaffrezo et Colin 1988). La collecte séquentielle de précipitation

permet de déterminer la contribution relative des mécanismes de *washout* et de *rainout* dans le dépôt humide (Chatterjee et al. 2006; Tanner et al. 2006) ainsi que d'observer l'évolution de la répartition des espèces chimiques dans les phases dissoute et particulaire au cours d'un même événement de pluie (Ma et al. 2001; Kasahara et al. 1996).

2. MATÉRIELS ET METHODES

2.1. Prélèvement et analyses des précipitations

Les pluies ont été collectées dans un milieu urbain, sur la station qualité de l'air du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), sur le toit de l'Université Paris Est Créteil. Un schéma du collecteur séquentiel est représenté sur la Figure 1. Il s'agit d'une structure de 2 m de hauteur ouverte sur sa partie supérieure et fermée sur ses côtés dans laquelle est disposé un entonnoir souple pyramidal à base carrée en téflon avec une surface de collecte de 1 m². La grande surface de collecte permet d'optimiser le prélèvement automatique de nombreuses fractions de pluie, jusqu'à 24 fractions de volume compris entre 50 et 100 mL (ce qui correspond à 0,05 – 0,1 mm de pluie). Le collecteur est doté d'un système de distribution automatique permettant la séparation des échantillons de pluie sans que ces derniers ne soient mélangés. Le système de collecte est composé de matériaux inertes chimiquement (Téflon-PFA, PTFE, PP et néoprène) et suit un protocole de lavage drastique afin de pouvoir étudier l'évolution des concentrations des espèces chimiques jusqu'à des niveaux de traces.

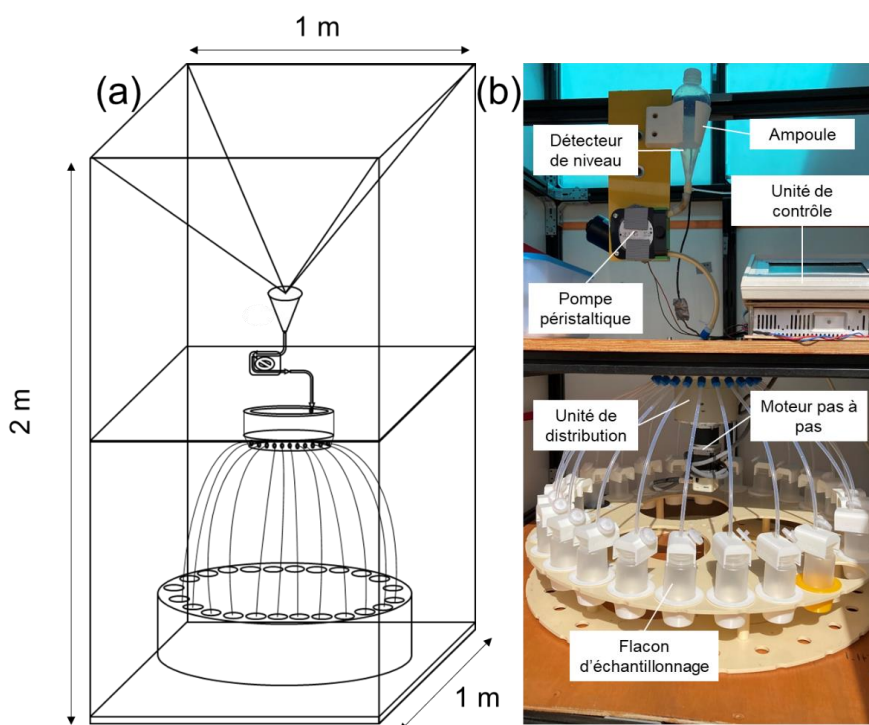


Figure 1. (a) Schéma représentant du collecteur séquentiel, (b) photo de l'intérieur du collecteur.

Une fois collecté, les échantillons sont disposés dans une salle propre de norme ISO 6 pour le conditionnement des échantillons avant les analyses. Un aliquot est prélevé pour l'analyse du pH (METTLER TOLEDO® Seven2Go), le reste est filtré sur une membrane Nuclepore® en polycarbonate avec une porosité de 0,2 µm afin d'analyser la composition élémentaire (Al, Ba, Ca, Cd, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, S, Ti, V, Zn) de la phase particulaire par Spectrométrie à Fluorescence X (SFX, ZETIUM 4kW, MalvernPanalytical®). La fraction dissoute est récupérée afin d'analyser la composition ionique (NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, acides organiques) d'une partie par chromatographie ionique (Compact IC Flex, Metrohm®) et la composition élémentaire (Al, Ba, Ca, Cd, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, S, Ti, V, Zn) d'une autre partie acidifiée à pH = 1 avec de l'acide nitrique (Suprapur®) par Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-AES, Spectro ARCOS Ametek®).

2.2. Mesures colocalisées

En parallèle de la collecte des précipitations, les informations sur les aérosols atmosphériques (concentration massique et distribution granulométrique) sont obtenues à l'aide d'un Fidas 200 E (PALAS®). La distribution en tailles des gouttes de pluie ainsi que la vitesse des gouttes sont mesurées à l'aide d'un disdromètre optique

(OTT PARSIVEL®). Un c elom tre (Vaisala CL31) est également déployé pour documenter la hauteur de la base des nuages et l'homogénéité de la colonne atmosphérique sous le nuage.

3. RÉSULTATS

Les prélèvements entre février et avril 2022 illustrent des  v nements de pluie contrastés en termes de conditions météorologiques (cumul entre 0,90 et 6,94 mm et intensité moyenne de précipitations entre 0,40 et 11,46 mm h⁻¹), de dynamiques atmosphériques (hauteur de la base nuageuse entre 200 et 2 500 m) ainsi que des concentrations atmosphériques en PM₁₀ variées allant de 10 à plus de 60 µg m⁻³ et marquées par l'environnement urbain du site d'étude, mais aussi par des intrusions de poussières minérales en provenance du Sahara. La composition chimique des dépôts humides associées aux informations complémentaires ont permis de classer les  v nements en 3 catégories en fonction des provenances et sources des aérosols retrouvés dans la pluie : « pluies anthropiques », « pluies anthropiques et minérales » et « pluies sahariennes ».

La Figure 2 illustre l'évolution des concentrations des éléments présents dans les précipitations pour deux pluies distinctes, une « anthropique » et une « saharienne ». Les résultats permettent d'illustrer la variabilité des teneurs des précipitations tant au niveau des concentrations massiques (Figure 2, e.g. 16 mg L⁻¹ vs 36 mg L⁻¹) que de la composition chimique des phases dissoute et particulaire.

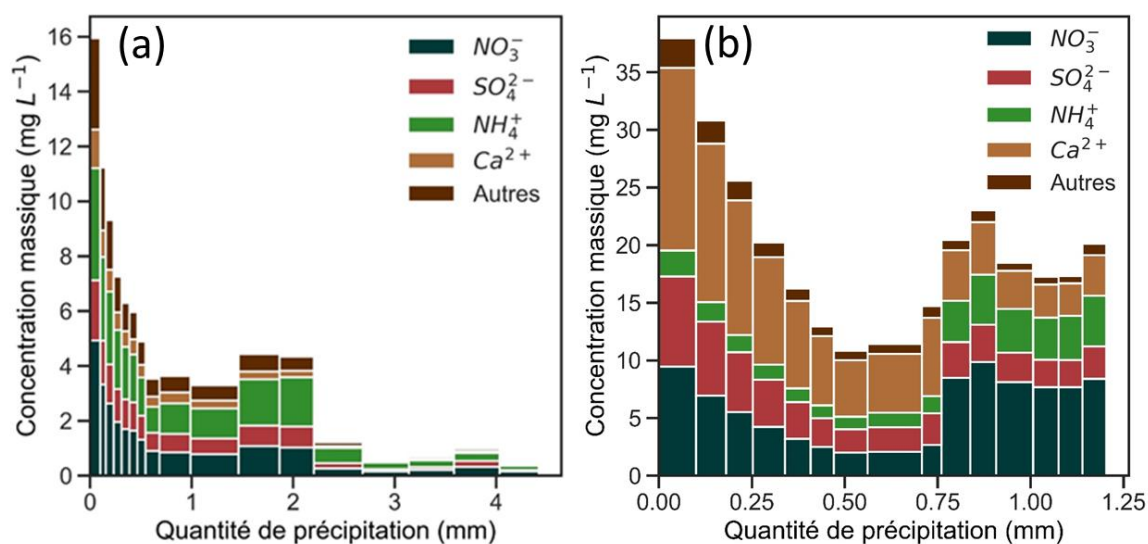


Figure 2. Evolution des concentrations massiques de la phase dissoute pour deux  v nements de pluie (a) « anthropique » du 11/03/2022 et (b) « saharienne » du 30/03/2022.

On observe des diminutions rapides des concentrations massiques au cours de l'avancée des précipitations plus marquée pour la fraction particulaire (jusqu'à un facteur 50, non montré ici) que pour la fraction dissoute (jusqu'à un facteur 33, Figure 2 a), quel que soit l' v nement, le cumul, ou l'intensité de précipitations. La haute fréquence temporelle du système de collecte a également permis d'observer des augmentations ponctuelles des concentrations d'espèces chimique dans les pluies (Figure 2). Les mesures colocalisées ont permis de déterminer que ces augmentations étaient corrélées à un changement de granulométrie des gouttes de pluie. Cela s'explique par (i) une augmentation du nombre de gouttes plus petites, augmentant dès lors l'efficacité de capture des aérosols et (ii) une évaporation partielle des gouttes au cours de leur chute, augmentant dès lors les concentrations des dépôts humides mesurées en surface.

Le prélèvement de certaines pluies a permis de déterminer les contributions relatives des mécanismes de *rainout* et de *washout*. Les résultats montrent une contribution non négligeable des deux mécanismes, avec une contribution du mécanisme de *washout* comprise entre 15 et 87 % selon les espèces et les pluies. Les données complémentaires sur la hauteur de la couche nuageuse, les concentrations atmosphériques ainsi que l'intensité de précipitations ont permis d'appréhender la question de l'évolution du poids relatifs des mécanismes de *washout* et de *rainout*.

Le suivi concomitant des phases dissoute et particulaire a permis de discuter la variabilité de la solubilité d'espèces chimique au cours d'un même  v nement de pluie et de discuter la dépendance de cette dernière avec le pH des précipitations, l'origine des aérosols ainsi qu'avec la contribution relative des processus de *rainout* et de *washout*.

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 OSUEFLUVE UMS 3563.

- Alastuey, A., Querol, X., Chaves, A., Lopez-Soler, A., and Carmen, R.R. (2001). Wet-only sequential deposition in a rural area in north-eastern Spain. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 53 (1):40–52. doi:10.3402/tellusb.v53i1.16535.
- Chatterjee, A., Dutta, C., Sen, S., Ghosh, K., Biswas, N., Ganguly, D., and Jana, T.K. (2006). Formation, transformation, and removal of aerosol over a tropical mangrove forest. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111 (D24). doi:10.1029/2006JD007144.
- Croft, B., Lohmann, U., Martin, R.V., Stier, P., Wurzel, S., Feichter, J., Hoose, C., Heikkila, U., van Donkelaar, A., and Ferrachat, S. (2010). Influences of in-cloud aerosol scavenging parameterizations on aerosol concentrations and wet deposition in ECHAM5-HAM. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (4):1511–1543. doi:https://doi.org/10.5194/acp-10-1511-2010.
- Facy, L. (1962). Radioactive precipitations and fall out., in *Nuclear Radiation in Geophysics / Kernstrahlung in Der Geophysik*, H. Israël, A. Krebs, eds, Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 202–240.
- 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.
- Jickells, T.D., Baker, A.R., and Chance, R. (2016). Atmospheric transport of trace elements and nutrients to the oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 374 (2081):20150286. doi:10.1098/rsta.2015.0286.
- Jordi, A., Basterretxea, G., Tovar-Sánchez, A., Alastuey, A., and Querol, X. (2012). Copper aerosols inhibit phytoplankton growth in the Mediterranean Sea. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109 (52):21246–21249. doi:10.1073/pnas.1207567110.
- Kasahara, M., Ogiwara, H., and Yamamoto, K. (1996). Soluble and insoluble components of air pollutants scavenged by rain water. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Ion Beam Analysis* 118 (1):400–402. doi:10.1016/0168-583X(95)01087-4.
- Law, C.S., Brévière, E., Leeuw, G. de, Garçon, V., Guieu, C., Kieber, D.J., Konradowitz, S., Paulmier, A., Quinn, P.K., Saltzman, E.S., Stefels, J., Glasow, R. von, Law, C.S., Brévière, E., Leeuw, G. de, Garçon, V., Guieu, C., Kieber, D.J., Konradowitz, S., Paulmier, A., Quinn, P.K., Saltzman, E.S., Stefels, J., and Glasow, R. von (2013). Evolving research directions in Surface Ocean–Lower Atmosphere (SOLAS) science. *Environmental Chemistry* 10 (1):1–16. doi:10.1071/EN12159.
- Ma, C.-J., Kasahara, M., Tohno, S., and Kamiya, T. (2001). A New Approach for Characterization of Single Raindrops. *Water, Air, & Soil Pollution* 130 (1):1601–1606. doi:10.1023/A:1013951511287.
- Mackey, K., Buck, K., Casey, J., Cid, A., Lomas, M., Sohrin, Y., and Paytan, A. (2012). Phytoplankton responses to atmospheric metal deposition in the coastal and open-ocean Sargasso Sea. *Frontiers in Microbiology* 3.
- Paytan, A., Mackey, K.R.M., Chen, Y., Lima, I.D., Doney, S.C., Mahowald, N., Labiosa, R., and Post, A.F. (2009). Toxicity of atmospheric aerosols on marine phytoplankton. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106 (12):4601–4605. doi:10.1073/pnas.0811486106.
- Tanner, P.A., Tam, C.W.F., Tanner, P.A., and Tam, C.W.F. (2006). In-Cloud Concentrations and Below-Cloud Scavenging Processes in Hong Kong, China. *Environ. Chem.* 3 (2):142–148. doi:10.1071/EN05084.
- Textor, C., Schulz, M., Guibert, S., Kinne, S., Balkanski, Y., Bauer, S., Bernsten, 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. *Atmospheric Chemistry and Physics* 37. doi:https://doi.org/10.5194/acp-6-1777-2006.
- Vet, R., Artz, R.S., Carou, S., Shaw, M., Ro, C.-U., Aas, W., Baker, A., Bowersox, V.C., Dentener, F., Galy-Lacaux, C., Hou, A., Pienaar, J.J., Gillett, R., Forti, M.C., Gromov, S., Hara, H., Khodzher, T., Mahowald, N.M., Nickovic, S., Rao, P.S.P., and Reid, N.W. (2014). A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmospheric Environment* 93:3–100. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.10.060.
- Wright, L.P., Zhang, L., Cheng, I., Aherne, J., and Wentworth, G.R. (2018). Impacts and Effects Indicators of Atmospheric Deposition of Major Pollutants to Various Ecosystems - A Review. *Aerosol and Air Quality Research* 18 (8):1953–1992. doi:10.4209/aaqr.2018.03.0107.