

# Le nuage, réacteur photochimique capable de modifier la composition de l'atmosphère ?

Marcello Brigante et Gilles Mailhot

**Résumé** Les nuages jouent un rôle important dans la physico-chimie de l'atmosphère et la capacité oxydante de ce milieu. En effet, la gouttelette de nuage est riche en composés chimiques qui, sous irradiation solaire, conduisent à la formation d'espèces très réactives telles que le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ). La production de radicaux hydroxyles a été mesurée dans la phase aqueuse du nuage prélevée au sommet du puy de Dôme avec l'utilisation d'une sonde chimique et par des mesures de spectroscopie de fluorescence. L'impact des radicaux hydroxyles sur le devenir des acides carboxyliques a été étudié dans des solutions mimant la composition chimique du nuage et des voies de dégradation ont été proposées. L'irradiation en laboratoire d'eau de nuage montre que certains acides carboxyliques tels que les acides acétique et formique sont formés au cours de l'irradiation grâce à la réactivité du radical hydroxyle.

**Mots-clés** Réactions photochimiques, capacité oxydante, chimie radicalaire, radical hydroxyle.

**Abstract** **Cloud: a photochemical reactor able to modify the composition of the atmosphere?**

Clouds play a significant role in the physical chemistry of the atmosphere and its oxidizing capacity. Indeed, a cloud droplet is rich in compounds that, under solar irradiation, lead to the formation of highly reactive species such as hydroxyl radical ( $\text{HO}^\bullet$ ). The production of hydroxyl radicals was measured in the aqueous phase of the cloud, that was sampled at the top of the puy de Dôme with the use of a chemical probe and fluorescence spectroscopy measurements. The impact of hydroxyl radicals on the fate of carboxylic acids was investigated in aqueous solutions that mimic the chemical composition of the cloud and degradation pathways have been proposed. Irradiation in laboratory of cloud water shows that some carboxylic acids such as acetic and formic acids are formed during the irradiation due to the reactivity of hydroxyl radicals.

**Keywords** Photochemical reactions, oxidant capacity, radical chemistry, hydroxyl radical.

L'atmosphère peut être considérée comme un immense réacteur photochimique entourant notre planète dans lequel l'excitation de certaines espèces chimiques par le rayonnement solaire constitue le processus d'activation de l'ensemble de la chimie atmosphérique. Ces réactions photochimiques sont connues depuis longtemps puisque dès les années 1920, Chapman avait établi la formation photochimique de l'ozone dans la stratosphère à partir de la photodissociation du dioxygène [1]. Dans le même ordre d'idée, les études pour quantifier les facteurs contribuant à la pollution oxydante remontent à de nombreuses années. En effet, depuis les épisodes de « smog » photochimique à Los Angeles ou à Londres dans les années 1950, les scientifiques ont mis en œuvre de nombreuses expériences, d'abord en laboratoire puis sur le terrain et enfin en modélisant les phénomènes majeurs afin de mieux les comprendre. Les principaux objectifs à terme sont de fournir des bases scientifiques permettant ensuite aux décideurs de limiter le plus efficacement possible les causes de pollution et d'en atténuer les effets et nuisances sur l'environnement et la santé.

Cependant, ces efforts se sont concentrés principalement sur la photochimie et plus généralement la chimie en

phase gazeuse. En revanche, les processus chimiques atmosphériques en phase aqueuse ont été essentiellement étudiés pour faire face à des situations de crise (pluies acides ou encore trou dans la couche d'ozone stratosphérique). Pourtant, étant donné leur capacité à capter et dissoudre une grande partie des composés gazeux et particulaires, les gouttelettes des nuages sont un des milieux les plus concentrés et réactifs de l'atmosphère, et donc un lieu privilégié de l'interaction entre les constituants les plus divers. Quoique considérés comme des réacteurs chimiques extrêmement efficaces, le rôle général des nuages dans la composition chimique de l'atmosphère planétaire est cependant encore mal connu. Sur ce constat, l'équipe Photochimie de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand travaille depuis plus de dix ans sur les phénomènes photochimiques présents dans la phase aqueuse des nuages, le but étant d'évaluer les impacts sur la capacité oxydante de l'atmosphère, et donc sur sa composition et plus généralement sur la pollution atmosphérique et le changement climatique. Les études sont menées parallèlement en laboratoire mais aussi sur site à travers des prélèvements de la phase aqueuse des nuages effectués au sommet du puy de Dôme (figure 1).



Figure 1 - Le sommet du puy de Dôme où sont réalisés les prélèvements des eaux de nuage.

## Composition chimique de la phase aqueuse des nuages

Depuis 2001, la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme est analysée et caractérisée par la mesure de paramètres physico-chimiques (pH, conductivité, potentiel d'oxydoréduction) et de la concentration d'espèces inorganiques et organiques ainsi que du carbone organique total (TOC) [2]. Les prélèvements sont effectués avec un impacteur à nuage. Il s'agit d'un prélèvement par aspiration où les gouttelettes de nuage viennent s'impacter sur une plaque et tombent dans un réservoir de collecte. Nous obtenons en moyenne 50 mL d'eau de nuage en 2 heures de collecte. Les analyses sont effectuées immédiatement après la collecte [2].

Ces eaux de nuage présentent généralement un caractère acide avec des pH compris entre 3,8 et 7,6 et une valeur moyenne égale à 5,2. Parmi les composés inorganiques les plus abondants provenant de multiples sources, on peut citer les anions nitrate et sulfate et le cation ammonium, dont les concentrations varient de 35 à 260  $\mu\text{M}$ , de 20 à 50  $\mu\text{M}$ , et de 50 à 200  $\mu\text{M}$ , respectivement. En ce qui concerne les composés organiques, la concentration en carbone organique total peut atteindre 25  $\text{mgC L}^{-1}$  (2 mM en carbone). En termes de spéciation, les composés organiques majoritaires qui ont été identifiés sont des acides carboxyliques (acétique, formique, oxalique, succinique et malonique, du plus concentré au moins concentré) et, à un degré moindre en termes de concentration, des aldéhydes (majoritairement le formaldéhyde, l'hydroxyacétaldéhyde, l'acétaldéhyde et le glyoxal). Cependant, il est important de noter que la contribution des acides carboxyliques et des aldéhydes représentent seulement, en moyenne, respectivement environ 11 % et un peu plus de 1 % du carbone organique total. La faible contribution des acides carboxyliques et des aldéhydes montre la complexité de la composition organique de la phase aqueuse des nuages, et donc la présence d'une multitude d'autres composés organiques non identifiés de manière récurrente (plus de 6 000 composés organiques différents ont été identifiés dans ce milieu). Tous ces composés, qui par oxydation vont conduire à la formation d'acides

carboxyliques, restent difficiles à identifier du fait de leur grande variabilité d'un nuage à l'autre et de leur très faibles concentrations. Avancer dans la spéciation du carbone organique dans ce milieu reste un des grands défis des chimistes de l'atmosphère pour les années à venir.

En tant que photochimistes, nous nous sommes aussi intéressés aux concentrations en peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et en ions fer (ferrique et ferreux) qui sont deux sources photochimiques en phase aqueuse du radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ), connu pour être l'oxydant principal dans l'atmosphère. Les concentrations en fer dissous sont comprises entre 0,1 et 9,1  $\mu\text{M}$  avec une moyenne de 1,8  $\mu\text{M}$ , et environ 70 % du fer est présent sous forme de Fe(II). Les concentrations en peroxyde d'hydrogène sont comprises entre 0,3 et 18,8  $\mu\text{M}$  avec une moyenne de 6,6  $\mu\text{M}$ .

Après cette description rapide de la phase aqueuse des nuages, nous allons nous intéresser à sa réactivité photochimique, et plus particulièrement au radical hydroxyle.

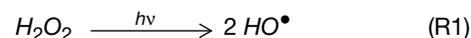
## Réactivité photochimique de la phase aqueuse des nuages

L'étude de la réactivité de la phase aqueuse des nuages a donc été centrée sur le radical  $\text{HO}^\bullet$  qui est considéré comme l'oxydant majoritaire de l'atmosphère par toute la communauté scientifique. Les voies de formation de ce radical sont essentiellement dues à des réactions photochimiques faisant intervenir des composés comme le fer, le peroxyde d'hydrogène ou encore les ions nitrate et nitrite.

## Détermination de la concentration des radicaux hydroxyles

Nous nous sommes donc intéressés dans un premier temps à la quantification des radicaux hydroxyles et avons mis au point une technique d'analyse en utilisant l'acide téréphtalique (TA) comme sonde [3]. Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport aux autres qui utilisent comme sonde du benzène, de l'acide hydroxyméthanesulfonique, du 1-propanol ou encore du diméthylsulfoxyde. En effet, le TA (molécule non fluorescente) est non toxique, non volatil et réagit avec les radicaux hydroxyles en donnant, par substitution d'un atome H, un produit, l'acide 2-hydroxytéréphtalique (TAOH), avec un rendement de ~ 25 % (figure 2). La quantification du TAOH se fait par spectroscopie de fluorescence ( $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{\text{ém}} = 420 \text{ nm}$ ). Les autres produits de la réaction entre TA et les radicaux hydroxyles sont des dérivés qui ne présentent pas de fluorescence aux longueurs d'onde utilisées pour l'analyse.

Les différents paramètres pouvant influencer cette réaction ont été étudiés en laboratoire en suivant la formation de TAOH par spectroscopie de fluorescence. Nous avons irradié des solutions en présence de 2 mM de TA et de peroxyde d'hydrogène. Sous irradiation, le peroxyde d'hydrogène est photolysé en deux radicaux hydroxyles (R1) qui vont réagir avec TA pour former le produit fluorescent (TAOH), qui est donc suivi par spectroscopie de fluorescence (figure 3) :



Les eaux de nuage collectées et additionnées de TA (2 mM) sont irradiées avec une lampe au xénon équipée d'un filtre Pyrex (pour couper les longueurs d'onde inférieures à

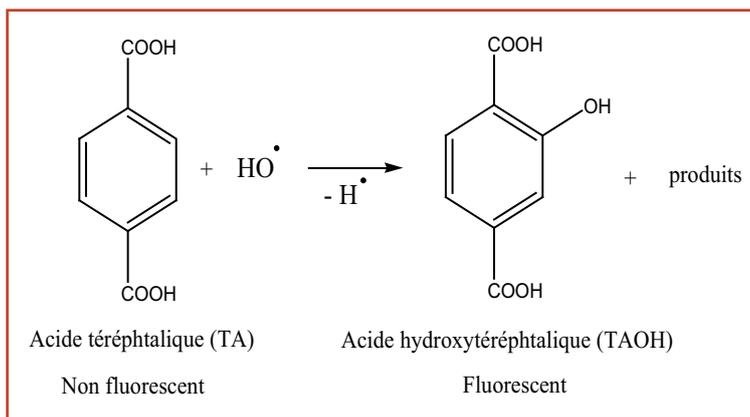


Figure 2 - Schéma de la réaction entre la sonde chimique et les radicaux hydroxyles. Les autres produits formés non fluorescents sont le radical  $H^\bullet$  et des produits d'ouverture du noyau aromatique. Les rendements de formation du TAOH peuvent varier de 20 à 30 % avec le pH quand celui-ci varie de 4,0 à 8,0 respectivement.

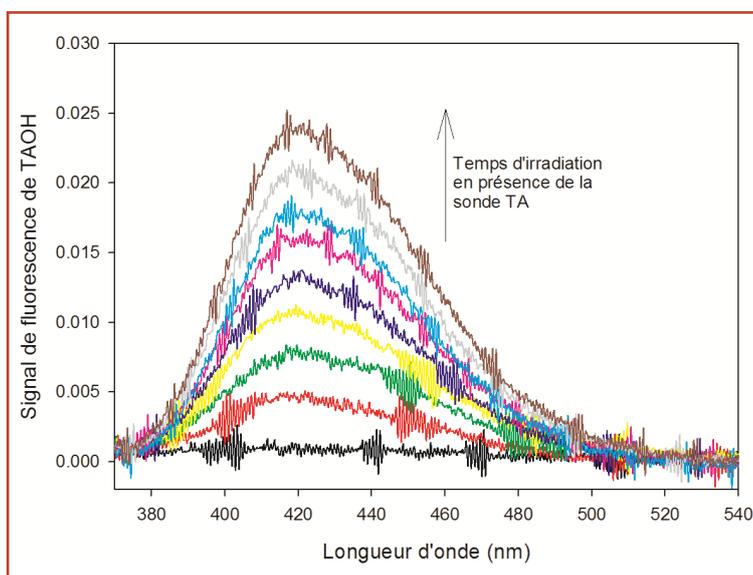


Figure 3 - Augmentation du signal de fluorescence de l'acide 2-hydroxytéréphtalique (TAOH) suite à la réaction de l'acide téréphtalique (TA) avec le radical hydroxyle.

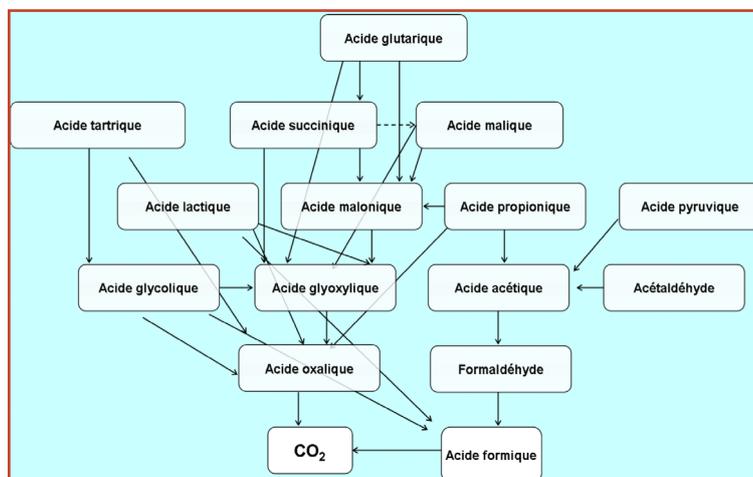
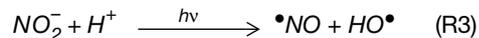
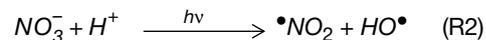


Figure 4 - Schéma général de la transformation des acides carboxyliques et des aldéhydes basé sur l'étude de leurs réactions avec le radical hydroxyle [5]. L'acide glutarique, di-acide en C5, a la chaîne carbonée la plus longue.

290 nm) dont le spectre d'émission est proche de celui du Soleil. Dans l'eau du nuage, la formation des radicaux hydroxyles pendant l'irradiation est attribuée principalement à la photolyse du peroxyde d'hydrogène, mais aussi des nitrites et des nitrates dont la voie de transformation principale est représentée par les réactions R2 et R3 :



Grâce à cette technique, nous avons pu mesurer les vitesses de formation des radicaux hydroxyles dans différentes eaux de nuage qui varient entre 0,1 et  $6,5 \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$ , et quantifier l'importance des composés chimiques connus pour être des sources photochimiques de ces radicaux. Cette mesure représente une estimation de la formation totale de radicaux hydroxyles dans la phase aqueuse du nuage. Nous avons donc estimé la contribution de  $H_2O_2$  et des ions nitrate/nitrite dans la formation totale des radicaux hydroxyles, montrant que ces sources contribuent à plus de 70 % de la production totale des radicaux  $HO^\bullet$ .

Les ions du fer n'ont pas été pris en compte car nous avons une grande stabilité du rapport  $Fe(II)/Fe(\text{total})$  dans nos prélèvements, mais également une très faible réactivité photochimique des différentes espèces de fer lors de nos expériences de laboratoire [4]. De plus, au regard des bonnes corrélations observées entre le fer et la matière organique dans les échantillons d'eaux de nuage, on suppose que le fer est majoritairement piégé dans des composés organiques macromoléculaires diminuant fortement sa réactivité photochimique.

### Impact sur la composition chimique de la phase aqueuse des nuages

La transformation de plusieurs composés chimiques a été suivie dans la phase aqueuse des nuages. Du fait de leur concentration la plus abondante parmi les nombreux composés chimiques identifiés dans ce milieu, nous avons focalisé nos études sur le devenir des acides carboxyliques, eux-mêmes résultant vraisemblablement de l'oxydation par  $HO^\bullet$  d'autres molécules comme des hydrocarbures ou des alcools.

Dans un premier temps, nous avons analysé la réactivité du radical  $HO^\bullet$  sur sept acides monocarboxyliques et six acides dicarboxyliques, composés présents dans le milieu nuageux. Ce travail a permis de proposer les différentes voies réactionnelles pour passer de l'acide glutarique (acide dicarboxylique en C5) jusqu'à la complète minéralisation en  $CO_2$  et d'expliquer en détail les mécanismes de transformation des différents acides [5]. La figure 4 présente le schéma de dégradation qui résume l'évolution de ces composés. On remarque que la dégradation des acides carboxyliques conduit très majoritairement à la formation d'autres acides carboxyliques avec une chaîne carbonée plus courte. Ce processus de raccourcissement de chaîne est particulièrement observé avec les acides dicarboxyliques. En effet, la dégradation de l'acide glutarique conduit à la formation de l'acide succinique (C4), puis de l'acide malonique (C3) et enfin de l'acide oxalique (C2) en passant par l'acide glyoxylique.

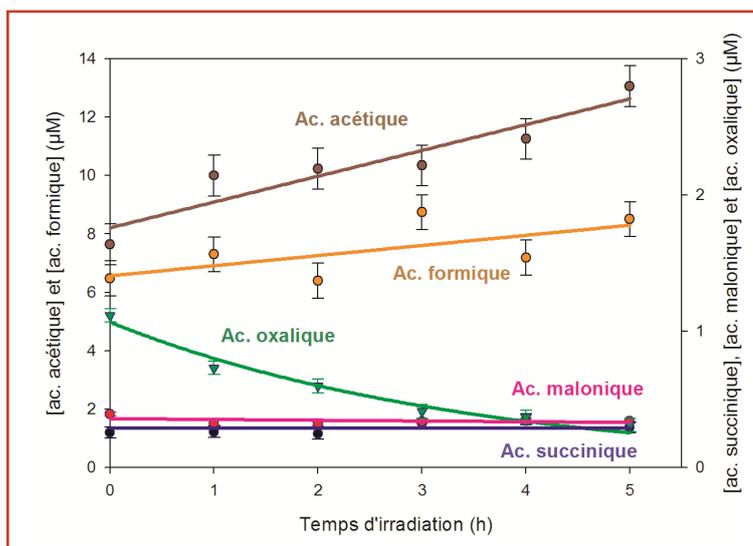


Figure 5 - Évolution de la concentration en acides carboxyliques pendant l'irradiation de l'eau du nuage en présence de  $H_2O_2$ .

Cependant, il est important de noter que l'expérience avec l'acide formique conduit à la transformation en  $CO_2$  mais aussi à la formation d'acide oxalique qui représente 1 % de l'acide formique dégradé. Même si cette voie ne représente qu'un faible pourcentage, cela suggère la possible formation de composés de plus haut poids moléculaire *via* des mécanismes de condensation radicalaire, comme cela a été déjà montré dans différentes études [6-8]. Une attention particulière sera portée sur cette dualité des mécanismes d'oxydation *via*  $HO^\bullet$  qui peuvent soit conduire à des composés oxydés de plus petite taille, ou au contraire à des composés de plus haut poids moléculaire.

Dans un deuxième temps, nos recherches ont été focalisées sur cette réactivité des acides carboxyliques, mais directement dans des échantillons naturels d'eau de nuage. Pour cela, des irradiations dans un photoréacteur avec une lampe polychromatique mimant parfaitement la partie UV du spectre solaire ont été menées. Ces irradiations d'eau de nuage ont conduit systématiquement à la formation d'acide acétique et d'acide formique qui sont les deux acides carboxyliques les plus abondants présents dans ce milieu, composés quasi-terminaux des voies d'oxydation de la matière organique. Cette formation est donc très probablement due à l'oxydation des composés organiques de plus haut poids moléculaire et plus généralement de la matière organique présente dans ce milieu.

Les mêmes expériences ont été répétées en dopant les échantillons d'eau de nuage avec du peroxyde d'hydrogène qui est l'une des principales sources photochimiques du radical hydroxyle dans ce milieu. Les résultats montrent qu'en présence de  $H_2O_2$  la formation de l'acide acétique et de l'acide formique est augmentée et que plus la concentration en  $H_2O_2$  est forte, plus cette formation est importante (figure 5). D'autres acides, comme l'acide oxalique, voient leur concentration diminuée au cours de l'irradiation, sa transformation due également à la photolyse directe étant plus importante que sa formation par oxydation des composés organiques de plus haut poids moléculaire. Enfin, l'acide succinique et l'acide malonique présentent une quasi-stabilité montrant un équilibre apparent entre leurs processus de formation et leur transformation par oxydation *via* le radical hydroxyle (figure 5). L'évolution de la concentration des

différents acides carboxyliques dépendra du rapport entre les processus conduisant à leur formation et ceux conduisant à leur transformation. Ces expériences confirment que le radical hydroxyle est majoritairement impliqué dans la photochimie de la phase aqueuse atmosphérique, et qu'il peut donc être considéré comme le principal oxydant responsable de la transformation de la matière organique présente dans l'eau atmosphérique.

## Conclusion

L'ensemble de ces travaux démontrent l'importance du radical  $HO^\bullet$  dans ce milieu, radical produit très majoritairement *via* des processus photochimiques. En effet, ils mettent en évidence l'importance de la photochimie qui va jouer un rôle primordial sur la composition de la phase aqueuse des nuages, et par conséquent plus globalement sur la composition chimique de l'atmosphère. Ces études montrent ainsi que les gouttelettes de nuage représentent une multitude de réacteurs photochimiques et donc que la lumière a bien un impact important sur deux préoccupations qui touchent notre société, la pollution atmosphérique et le changement climatique.

## Références

- [1] Chapman S., Discussion of memoirs: on a theory of upper-atmospheric ozone, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, **1932**, *58*, p. 11.
- [2] Deguillaume L., Charbouillot T., Joly M., Vaitilingom M., Parazols M., Marinoni A., Amato P., Delort A.M., Vinatier V., Flossmann A., Chaumerliac N., Pichon J.M., Houdier S., Laj P., Sellegri K., Colomb A., Brigante M., Mailhot G., Classification of clouds sampled at the puy de Dôme (France) based on 10 yr of monitoring of their physicochemical properties, *Atmos. Chem. Phys.*, **2014**, *14*, p. 485.
- [3] Charbouillot T., Brigante M., Mailhot G., Maddigapu P.R., Minero C., Vione D., Performance and selectivity of the terephthalic acid probe for OH as a function of temperature, pH and composition of atmospherically relevant aqueous media, *J. Photochem. Photobiol.*, **2011**, *A222*, p. 70.
- [4] Parazols M., Marinoni A., Amato P., Abida O., Laj P., Mailhot G., Speciation and role of iron in cloud droplets at the puy de Dôme station, *J. Atmos. Chem.*, **2006**, *54*, p. 267.
- [5] Charbouillot T., Gorini S., Voyard G., Parazols M., Brigante M., Deguillaume L., Delort A.-M., Mailhot G., Mechanism of carboxylic acid photooxidation in atmospheric aqueous phase: formation, fate and reactivity, *Atmos. Environ.*, **2012**, *56*, p. 1.
- [6] Carlton A.G., Turpin B.J., Altieri K.E., Seitzinger S., Reff A., Lim H.-J., Ervens B., Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: results of aqueous photooxidation experiments, *Atmos. Environ.*, **2007**, *41*, p. 7588.
- [7] Lim Y.B., Tan Y., Perri M.J., Seitzinger S.P., Turpin B.J., Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, *Atmos. Chem. Phys.*, **2010**, *10*, p. 10521.
- [8] Tan Y., Lim Y.B., Altieri K.E., Seitzinger S.P., Turpin B.J., Mechanisms leading to oligomers and SOA through aqueous photooxidation: insights from OH radical oxidation of acetic acid and methylglyoxal, *Atmos. Chem. Phys.*, **2011**, *12*, p. 801.



M. Brigante

Marcello Brigante est maître de conférences à l'Université Blaise Pascal et Gilles Mailhot, directeur de recherche au CNRS à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand\*.



G. Mailhot

\* Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), UMR 6296 CNRS/ENSCCF/Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais, F-63171 Aubière. Courriels : marcello.brigante@univ-bpclermont.fr ; gilles.mailhot@univ-bpclermont.fr