

Water Soluble HUmic LIke Substances dans la moyenne et basse troposphère Européenne : caractérisation et évolution passée

Julien Guilhermet

▶ **To cite this version:**

Julien Guilhermet. Water Soluble HUmic LIke Substances dans la moyenne et basse troposphère Européenne : caractérisation et évolution passée. Sciences de la Terre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENU016 . tel-00843021

HAL Id: tel-00843021

https://theses.hal.science/tel-00843021

Submitted on 10 Jul 2013

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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Sciences de la Terre et de l'Univers**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Julien GUILHERMET

Thèse dirigée par **Michel LEGRAND**
et codirigée par **Didier VOISIN**

préparée au sein du **Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement**

dans **l'École Doctorale Terre Univers Environnement**

Water Soluble HUmic LIke Substances dans la moyenne et basse troposphère Européenne : caractérisation et évolution passée

Thèse soutenue publiquement le **28 septembre 2012,**
Devant le jury composé de :

Mme Anne MONOD
Professeur à l'Université d'Aix-Marseille – IRA, Rapporteur

Mr Eric WOLFF
Professeur au British Antarctic Survey à Cambridge – BAS, Rapporteur

Mme Edith PARLANTI
Chargé de Recherche CNRS à Bordeaux – EPOC, Examinateur

Mr Eric QUIRICO
Professeur à l'Université de Grenoble – IPAG, Examinateur

Mr Michel LEGRAND
Directeur de recherche CNRS à Grenoble – LGGE, Directeur de thèse

Mr Didier VOISIN
Maitre de conférences à l'Université de Grenoble – LGGE, Co-directeur de thèse

Université Joseph Fourier / Université Pierre Mendès France / Université Stendhal / Université de Savoie / Grenoble INP

Remerciements

Je tiens en premier lieu à adresser mes remerciements à tous les membres de mon jury et en particulier à mes deux rapporteurs Anne Monod et Eric Wolff d'avoir pris le temps de juger mon manuscrit. Je remercie aussi Edith Parlanti en tant qu'examinatrice mais aussi de m'avoir accueilli à l'EPOC de Bordeaux et permis de découvrir la fluorescence 3D. Je remercie également Eric Quirico d'avoir présidé ce jury.

Merci également à mes deux directeurs Michel et Didier avec qui j'ai beaucoup appris à la fois sur le plan scientifique mais aussi humain. Je vous remercie pour disponibilité et votre enthousiasme qui m'ont permis de passer trois années au LGGE tout en restant très motivé.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au personnel technique du LGGE ainsi qu'à Bruno et Suzi, sans qui le forage puis la découpe de la carotte de glace utilisée dans mon étude n'auraient été possible. J'exprime aussi mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Un grand merci à tous les thésards et stagiaires qui se sont succédés au LGGE durant ces trois dernières années et en particulier à Nico, Julie, Isa, Manu et Alex avec qui j'ai passé de très bons moments au labo comme en dehors. Merci aussi aux thésards du LTHE (Thomas, Oliv, Jo, Ben, Solène, Les Auré), d'ISTerre (Romain) pour toutes ces sessions sportives ainsi que les troisièmes mi-temps qui s'en suivent.

Merci à tous mes amis de longue date qui m'ont accompagné en primaire, collège et lycée : Cécile, Clovis, JD, Baptiste, Audrey, Les Réaumontois …

Merci à Bruno de m'a avoir fait découvrir et aimer l'Antarctique, je vais maintenant avoir l'occasion de me faire ma propre opinion.

Merci aussi à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans ma scolarité et m'ont permis d'en arriver là. Merci à Charlie pour ces trois années de coloc inoubliables. Merci à toute ma famille pour l'organisation de mon pot de thèse.

Merci enfin à Christine pour sa disponibilité, son aide précieuse pour le pot de thèse et son soutien lors de ma difficile dernière semaine de thèse.

Résumé

Les aérosols atmosphériques jouent un rôle important à la surface de la Terre. Ils influencent les propriétés radiatives de l'atmosphère et représentent des composés importants pour les questions de qualité de l'air et de santé publique dans les régions polluées. Suite à la forte diminution de la pollution soufrée survenue au cours des trois dernières décennies, l'aérosol organique représente maintenant une part importante de l'aérosol atmosphérique. Cette fraction a une nature complexe et jusqu'à présent, moins de la moitié de ses constituants chimiques ont été identifiés. La fraction soluble des HUmic LIke Substances ($HULIS_{WS}$) représente une des familles importantes de l'aérosol organique soluble avec une contribution en masse comprise entre 20 et 50%.

L'objectif de cette thèse est de développer une méthode de mesure des $HULIS_{WS}$ dans la glace. L'étude de ces archives environnementales, ici une carotte de glace extraite au col du Dôme (4250 m, massif du Mont-Blanc, France), permet de remonter aux concentrations en $HULIS_{WS}$ en Europe au cours de la période 1920-1988. L'étude des concentrations et de l'absorbance spécifique des $HULIS_{WS}$ dans la carotte de glace a permis d'identifier deux sources distinctes suivant la saison et de suivre leur évolution au cours du XXème siècle. Les $HULIS_{WS}$ sont issus de la combustion du bois en hiver, leur absorbance est forte et leurs concentrations sont faibles et stables tout au long du XXème siècle. En été, les $HULIS_{WS}$ sont formés par des processus secondaires ayant pour précurseurs des espèces biogéniques organiques, leur absorbance spécifique est plus faible qu'en hiver et leurs concentrations plus fortes. Les teneurs estivales en $HULIS_{WS}$ montrent une stabilité entre 1920 et 1950 puis une tendance à l'augmentation entre 1951 et 1970 associée vraisemblablement à une augmentation des émissions de composés organiques volatils depuis la biosphère.

MOTS-CLES : HUmic LIke Substances $_{\text{Water Soluble}}$ ($HULIS_{WS}$), aérosols organiques, carotte de glace du col du Dôme.

Abstract

Atmospheric aerosols play an important role on the radiative properties of the atmosphere. They are also key factors for air quality and public health in polluted areas. As a result of the strong decrease of SO_2 emissions over the last three decades, organic aerosol now represents a more important part of atmospheric aerosol. The nature of this organic fraction is complex and until now less than a half of it has been chemically identified. Water Soluble HUmic LIke Substances ($HULIS_{WS}$) are an important contributor to water soluble organic aerosol with a mass fraction ranging from 20 to 50%.

The aim of this work is to design a method to measure $HULIS_{WS}$ in ice cores. The application of this method to an ice core extracted at the col du Dôme (4250 m, Mont-Blanc massif, France) enables to investigate changes in $HULIS_{WS}$ over Europe since 1920. The study of their concentrations and specific absorbance in ice core samples reveals well-marked differences in the sources of $HULIS_{WS}$ depending on the season. In winter, $HULIS_{WS}$ are primarily emitted by wood burning, their specific absorbance is high and their concentrations are low and remained stable over the 20^{th} century. In summer, $HULIS_{WS}$ are producted from biogenic precursors by secondary processes, their specific absorbance is lower and their concentrations higher than in winter. Summer concentrations of $HULIS_{WS}$ were stable between 1920 and 1950, and have increased from 1951 to 1970. This recent trend probably results from an increase of volatile organic compounds emissions by the biosphere.

KEYWORDS: HUmic LIke Substances $_{\text{Water Soluble}}$ ($HULIS_{WS}$), organic aerosols, ice core from col du Dôme.

SOMMAIRE.

INTRODUCTION. ..... **- 1 -**

CHAPITRE 1 : Etat de l'art ..... **- 9 -**

1. Définition des HULIS ..... - 11 -
2. Caractérisation de la structure chimique des HULIS ..... - 16 -
3. Rôle des HULIS dans l'atmosphère ..... - 21 -
4. Sources potentielles des HULIS ..... - 27 -
5. Etudes des HULIS dans la neige et la glace ..... - 33 -
6. Objectifs et méthodologie ..... - 35 -

CHAPITRE 2 : Méthode expérimentale de mesure des $HULIS_{WS}$ dans la glace ..... **- 37 -**

1. Mesure des $HULIS_{WS}$ dans l'atmosphère, protocole de base [Baduel et al., 2009] ..... - 39 -
2. Mesure des $HULIS_{WS}$ dans la glace ..... - 44 -
3. Validation de la méthode expérimentale ..... - 49 -

CHAPITRE 3 : Analyse des $HULIS_{WS}$ dans la carotte de glace du col du Dôme ..... **- 57 -**

1. Introduction ..... - 59 -
2. Evolution générale de la concentration en $HULIS_{WS}$ ..... - 63 -
3. Evolution des $HULIS_{WS}$ pour l'hiver ..... - 69 -
4. Evolution des $HULIS_{WS}$ pour l'été ..... - 75 -
5. Anomalie des $HULIS_{WS}$ pendant la seconde guerre mondiale ..... - 88 -
6. Bilan du chapitre 3 ..... - 91 -

CHAPITRE 4 : Propriétés spectroscopiques des $HULIS_{WS}$ ..... **- 93 -**

1. Introduction ..... - 95 -
2. Evolution structurale des $HULIS_{WS}$ en utilisant l'absorbance spécifique ..... - 97 -
3. Classification des spectres d'absorbance spécifique ..... - 109 -
4. Synthèse du chapitre 4 ..... - 119 -

CONCLUSION ET PERSPECTIVES. .....- 121 -

LISTE DES ABREVIATIONS .....- 127 -

TABLE DES FIGURES.....- 129 -

TABLE DES TABLEAUX .....- 135 -

REFERENCES. .....- 137 -

ANNEXES. .....- 155 -

Annexe A : Spectroscopie de fluorescence .....- 157 -

Annexe B : Calcul des incertitudes .....- 165 -

Annexe C : Major 20th century changes of water-soluble HUmic LIke Substances ($HULIS_{WS}$) aerosol over Europe inferred from Alpine ice cores. .....- 167 -

Annexe D : Implication des $HULIS_{WS}$ dans la compréhension du signal en DOC au cours du XXème siècle. .....- 189 -

Annexe E : Major 20th century changes of the content and chemical speciation of organic carbon archived in Alpine ice cores: implications for the long-term change of organic aerosol over Europe. .....- 191 -

INTRODUCTION.

INTRODUCTION

L'empreinte de l'Homme sur le climat n'est aujourd'hui plus à démontrer. Les émissions de gaz à effet de serre, la déforestation ou encore la réaffectation des terres modifient notre environnement. Depuis le milieu du XX siècle, on observe la fonte de la banquise ou encore le recul des glaciers dans presque toutes les régions du globe. Ces observations ont abouti à la création en 1988 de l'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) qui a pour mission d'évaluer les informations d'ordre scientifique, technique et socio-économique qui nous sont nécessaires pour mieux comprendre les risques liés au changement climatique d'origine humaine. La multiplication des évènements climatiques extrêmes lors de la dernière décennie tels que l'ouragan Katrina en 2005 (1800 victimes), le typhon Ewiniar en Corée du Nord en 2006 (55 000 morts) ou encore les inondations au Pakistan en 2010 ou en Asie du Sud-est en 2011 qui ont causé chacune plus de 1000 victimes et des millions de déplacés, ne font que renforcer l'idée de l'implication de l'Homme dans l'évolution climatique actuelle. Les études sur l'impact de l'Homme sur le changement climatique mais aussi sur la pollution atmosphérique se sont donc multipliées ces trois dernières décennies. Ces deux aspects sont devenus au fil des années des enjeux majeurs dans la protection de l'environnement (exemple des mesures sur les CFCs dans la lutte contre la destruction de la couche d'ozone). Malgré l'urgence actuelle, les décisions politiques importantes tardent à arriver ; l'échec des récents sommets mondiaux sur le climat de Copenhague en 2009 ou Durban en 2012 en sont des illustrations. Ces échecs sont le fruit de la situation géopolitique et économique mondiale mais aussi du manque de connaissances de certains phénomènes au cœur de la machine climatique, en particulier des nombreuses et complexes rétroactions liées aux phénomènes de formation, d'évolution et d'implication dans le changement climatique des aérosols atmosphériques.

Le système climatique est alimenté par une source d'énergie : le soleil. Cette énergie est ensuite transformée et redistribuée sur Terre par l'intermédiaire de deux fluides vecteurs que sont l'atmosphère et l'océan. Le bilan radiatif de la Terre établit le bilan de la quantité d'énergie reçue par le système Terre – Atmosphère soustrait de la quantité d'énergie réémise vers l'espace. Ce bilan est contrôlé par les principaux paramètres définissant l'absorption, la réflexion et la diffusion tels que l'albédo de surface et la présence de gaz à effet de serre, de nuages ou d'aérosols dans l'atmosphère. C'est cette modification du bilan radiatif de la Terre, aussi appelé forçage radiatif, qui est à l'origine du phénomène de réchauffement climatique. L'atmosphère a donc un rôle primordial dans le fonctionnement et l'évolution du climat ; elle permet notamment grâce à l'effet de serre à la Terre d'être une planète habitable. En effet sans l'atmosphère qui laisse passer le rayonnement visible mais peu le rayonnement infrarouge, la température moyenne à la surface terrestre serait de -18°C.

Impact des aérosols sur le climat

Les impacts des gaz à effet de serre, de l'ozone et de la modification de l'albédo de surface sur le climat ont été largement étudiés et nous avons à l'heure actuelle une bonne connaissance des forçages radiatifs qui en résultent. Le forçage radiatif pour les gaz à effet de serre, induit principalement par le dioxyde de carbone mais aussi dans une moindre mesure le méthane, est positif et présente de faibles incertitudes selon le dernier rapport de l'IPCC en 2007 (Figure 1). L'ozone a lui aussi un forçage radiatif total positif mais les incertitudes sont plus fortes que pour les gaz à effet de serre. La modification de l'albédo de surface due à la réaffectation des terres ou au carbone suie (black carbon BC) déposé sur la neige donne aussi lieu à un forçage positif.

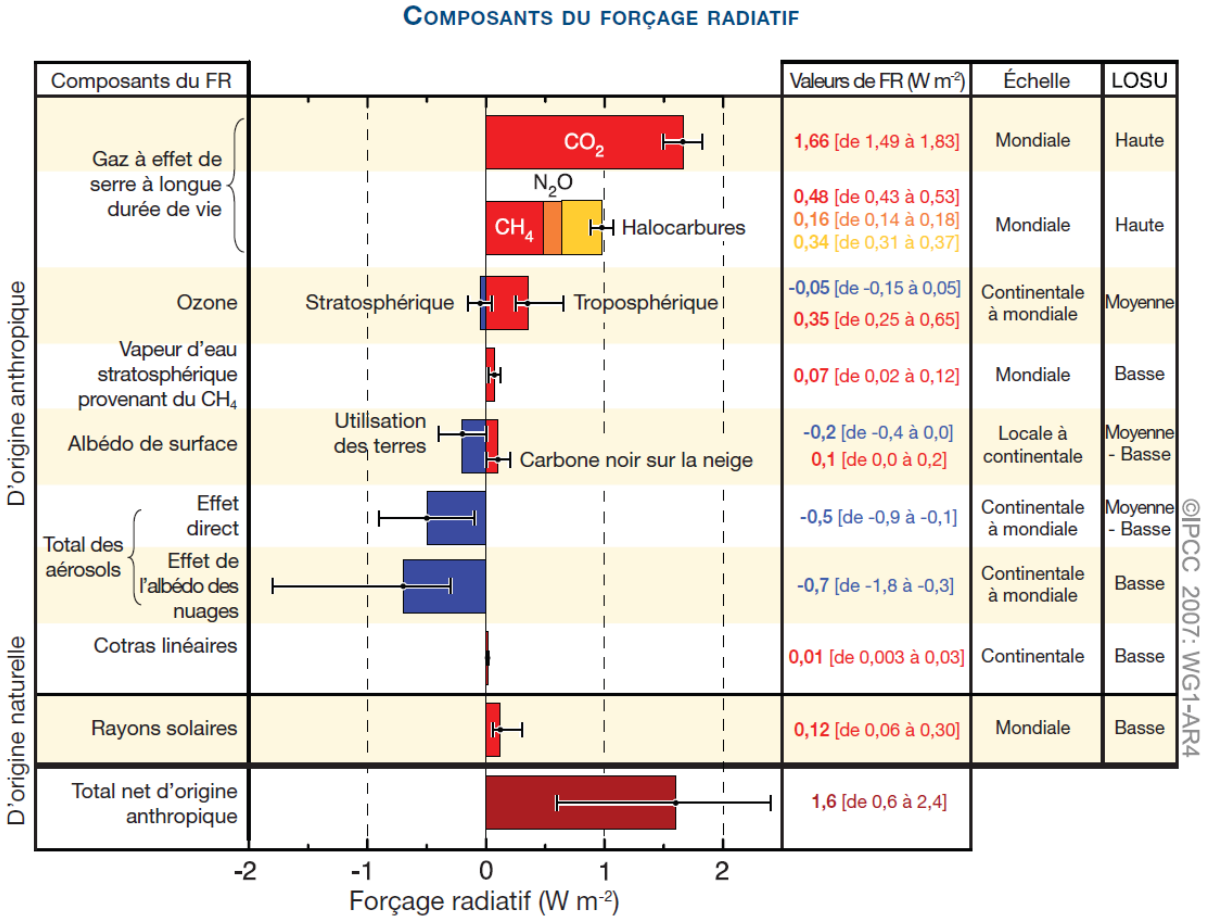


Figure 1 : Composantes du forçage radiatif associées aux émissions des principaux gaz, aérosols et autres changements. Les valeurs indiquées représentent le forçage de 2005 dû aux émissions et autres changements depuis 1750. Figure extraite de l'IPCC (2007) : Working Group I-AR4.

Les aérosols agissent sur le forçage radiatif du système climatique par deux effets : l'effet direct et l'effet indirect.

- L'effet direct résulte de l'absorption et de la diffusion du rayonnement solaire incident par les particules (Figure 2). L'absorption implique un réchauffement de l'air environnant donc un forçage radiatif positif. L'absorption de la lumière par des particules est liée à leur structure chimique et elle dépend de la longueur d'onde.

Les aérosols carbonés tel le carbone suie (BC) sont un exemple de particules absorbant le rayonnement. La diffusion induit quant à elle un forçage radiatif négatif et dépend de la taille des particules ainsi que de la longueur d'onde. Ces phénomènes sont bien connus pour les aérosols inorganiques (IPCC 2007, Working Group I) mais pas pour les composés organiques.

- L'effet indirect découle de la capacité d'une particule à former des noyaux de condensation nuageuse (CCN, Cloud Condensation Nuclei). Le premier effet indirect cause une augmentation de la concentration en gouttelettes d'eau ou en cristaux de glace pour une quantité d'eau constante à l'intérieur du nuage (plus de petites gouttelettes, moins de grosses gouttelettes). Ces gouttelettes, présentes en plus grande proportion, réfléchissent davantage le rayonnement solaire entrainant une modification de l'albédo des nuages. Le second effet indirect se traduit par des changements dans la persistance des nuages ou l'altitude du sommet du nuage. L'allongement du temps de résidence des gouttelettes d'eau dans le nuage est relié à la capacité des aérosols à induire la nucléation de très petites gouttelettes d'eau qui auront une plus faible probabilité de coalescer et donc de tomber sous forme de pluie [*Zhao et al.*, 2006]. Cette augmentation de la durée de vie des nuages se manifeste à nouveau par une augmentation de la réflexion des rayons solaires (Figure 2).

  L'impact total de l'aérosol sur le forçage radiatif est négatif et il dépend de la taille mais surtout de la composition physico-chimique de l'aérosol.

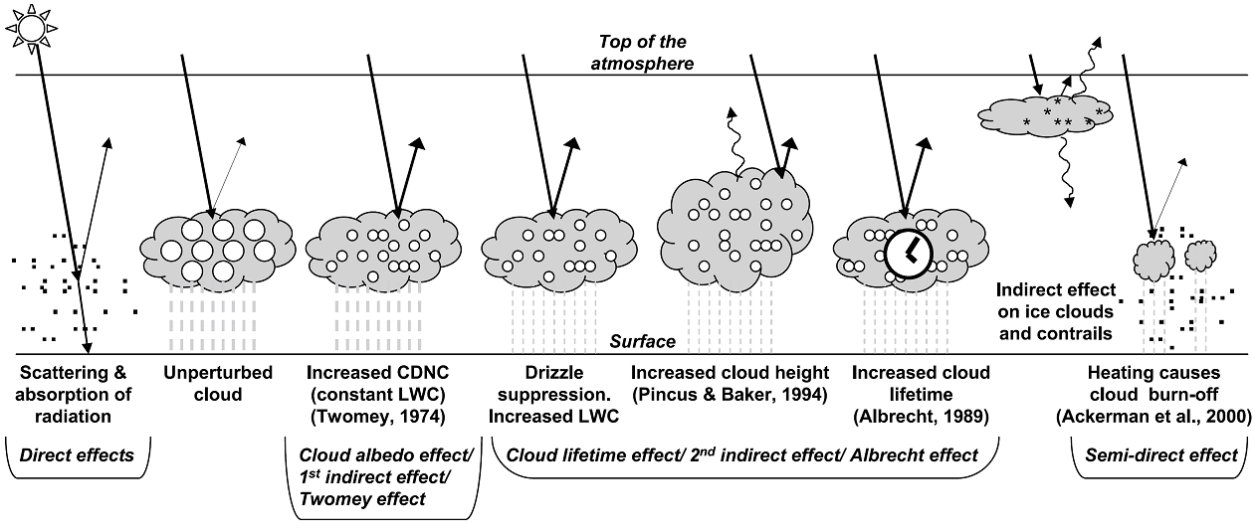


Figure 2 : Illustration des effets directs et indirects des aérosols sur le bilan radiatif terrestre, figure extraite de l'IPCC (2007).

Les aérosols sont définis comme un ensemble de particules solides et/ou substances chimiques liquides en suspension dans un milieu gazeux. Ils ont généralement une taille comprise entre 0,1 et 10 µm (les gros aérosols sont des aérosols naturels de types pollens, sel de mer et poussières terrigènes ou volcaniques). L'aérosol fin de taille proche de la longueur d'onde de la lumière dans le visible aura, du fait de la diffusion, un impact climatique plus important que les particules plus grosses. Chimiquement, l'aérosol peut être décomposé en trois fractions : la fraction inorganique, la fraction organique (OC) et le carbone élémentaire (EC) (Figure 3). Le forçage total de l'aérosol présente des incertitudes importantes qui découlent en partie de la faible connaissance de la fraction organique de l'aérosol, certains composés de cette fraction pouvant absorber le rayonnement, le diffuser ou encore agir sur l'effet indirect du forçage radiatif (Figure 3). L'effet radiatif des aérosols inorganiques (tels que le sulfate, les sels de mer ou les poussières minérales) commence à être raisonnablement bien connu et est maintenant introduit dans plusieurs modèles climatiques.

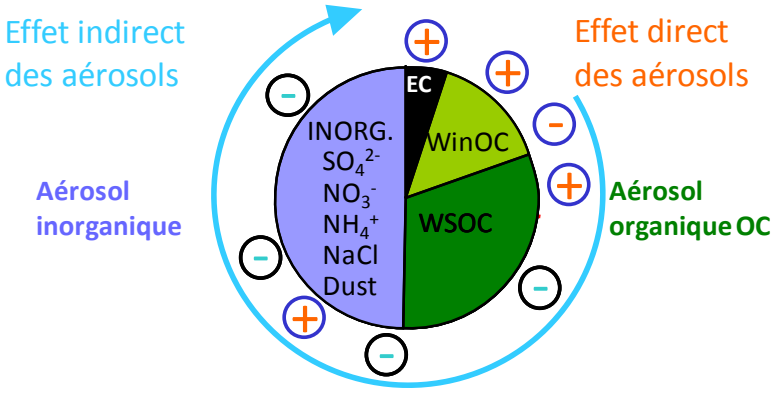


Figure 3 : Les différentes fractions de l'aérosol : inorganique, organique (insoluble WinOC et soluble WSOC) et carbone élémentaire ainsi que leurs impacts positifs et/ou négatifs sur le bilan radiatif terrestre.

Impact des aérosols sur la santé humaine

L'impact des aérosols ne se limite pas uniquement à la problématique du climat ; il implique aussi des conséquences à l'échelle régionale avec un impact sur la qualité de l'air et ses effets sur la santé. La qualité de l'air peut être affectée par des émissions naturelles comme anthropiques. La pollution atmosphérique naturelle a causé par le passé des catastrophes sanitaires de grandes ampleurs sur les êtres vivants, c'est le cas par exemple de l'éruption volcanique du Laki en Islande en 1783 qui provoqua la mort d'environ 20% de la population islandaise et affecta le climat en Europe durant plusieurs années. La pollution atmosphérique d'origine anthropique augmente quant à elle fortement depuis la révolution industrielle. Cette pollution est présente dans toutes les grandes villes du monde. On dénombre quelques évènements tragiques comme le « smog de Londres » en décembre 1952 qui causa la mort d'environ 3000 personnes [*Wilkins*, 1954]. L'impact de la pollution atmosphérique sur les populations exposées de manière chronique est aujourd'hui établi avec un lien direct entre mortalité et concentration en particules. En Europe, ces particules engendreraient une diminution de l'espérance de vie de l'ordre de neuf mois [*CAFE, (Clean Air For Europe), Thematic strategy on air pollution*, 2005]. La pollution de l'air est à

l'origine de l'augmentation de certaines pathologies telles que des cancers, des insuffisances respiratoires et de l'asthme.

L'impact sanitaire des aérosols dépend de leur composition chimique et de la taille des particules qui le composent. Des études épidémiologiques ont montré des relations significatives entre le taux de mortalité et la présence de certains polluants comme le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de soufre (SO_2) ou encore le carbone organique (OC) [*Mar et al.,* 2005]. La taille des particules est aussi un facteur clé : les petites particules peuvent pénétrer plus profondément dans le système respiratoire. Les particules dont le diamètre est inférieur à 2.5 µm (PM 2.5) peuvent atteindre la région broncho-alvéolaire et passer de ce fait dans le système sanguin et provoquer des maladies cardio-vasculaires [*Delfino et al.,* 2005].

L'aérosol organique

Bien que des études récentes ont démontré que la matière organique est une des composantes principales de l'aérosol avec une contribution en masse proche de 50% [*Saxena and Hildemann,* 1996; *Putaud et al.,* 2004; *Pio et al.,* 2007], c'est aussi la moins bien connue. Actuellement les études sur la spéciation de l'aérosol organique n'identifient pas plus de 50% de la masse en tant que composés individuels [*Turpin et al.,* 2000]. Cette difficulté à étudier la matière organique provient du fait de la grande diversité et de la complexité des espèces qui la composent. Cela lui confère des propriétés physico-chimiques très variables et nécessite donc des techniques analytiques différentes selon les composés à étudier. La taille (submicronique) et l'hygroscopicité de l'aérosol organique sont des propriétés rendant celui-ci susceptible de jouer un rôle important sur le bilan radiatif de l'atmosphère en agissant à la fois sur l'effet direct et indirect du forçage radiatif [*Chung and Seinfeld,* 2002; *Kanakidou et al.,* 2005; *Bond and Bergstrom,* 2006; *Fuzzi et al.,* 2006; *Dinar et al.,* 2008].

Le carbone organique soluble dans l'eau (WSOC pour Water Soluble Organique Carbon) représente entre 50 et 80% de l'aérosol organique [*Pio et al.,* 2007], excepté pour les sources de type fuel fossile où il représente seulement 20% de la fraction organique [*Ruellan and Cachier,* 2001]. Cette fraction comporte les composés les plus oxygénés et polaires : sucres, alcools, acides, aldéhydes et des macromolécules [*Saxena and Hildemann,* 1996; *Kavouras et al.,* 1998; *Facchini et al.,* 1999]. Ces macromolécules sont des composés multi fonctionnels couramment nommés « HUmic LIke Substances » (HULIS) [*Havers et al.,* 1998]. Cette dénomination provient des propriétés physico-chimiques qu'ils ont en commun avec les substances humiques que l'on retrouve dans les systèmes aquatiques et terrestres. Du fait de leur complexité, les HULIS ne sont pas associés à une définition moléculaire précise. Cet ensemble est constitué d'un matériel macromoléculaire hétérogène. Du fait de leur importante contribution à l'aérosol organique, les HULIS font l'objet de nombreuses études depuis 10 ans. On retrouve leur présence notamment dans l'aérosol, l'eau du nuage et de brouillard et la pluie. Les HULIS ont un impact climatique non négligeable car ils sont des bons absorbeurs du rayonnement solaire [*Hoffer et al.,* 2006]. Ils sont aussi capables de modifier les propriétés physico-chimiques de l'aérosol en agissant comme noyaux de

condensation du nuage (CCN) et en abaissant le diamètre critique nécessaire à l'activation des gouttelettes d'eau dans le nuage [*Dinar et al.*, 2006, 2007; *Graber and Rudich*, 2006a].

En dépit de leur importance (effet radiatif et contribution en masse importante, Figure 4), les concentrations en $HULIS_{WS}$ sont peu documentées à l'échelle globale, leur évolution temporelle et leurs sources restent essentiellement très mal cernées. Dans le but de faire des estimations raisonnables des différentes sources et d'étudier leur comportement dans un contexte de changement climatique, il est nécessaire de valider les scénarios d'émission passés par des données actuelles. Susceptibles d'être piégés dans les précipitations solides qui s'accumulent dans les glaciers alpins de haute altitude, les enregistrements des $HULIS_{WS}$ dans les neiges et carottes de glace doivent contenir des informations importantes sur les sources, l'origine, l'évolution temporelle et la contribution respective des sources biogéniques et anthropiques. L'objectif principal de cette thèse est le développement d'une méthode de mesure des $HULIS_{WS}$ dans les carottes de glace qui conduira à l'analyse des concentrations en $HULIS_{WS}$ dans une carotte du Col du Dôme (4250 m, massif du Mont Blanc) et constituera la première base de données de ces composés au cours du XXème siècle. Cette base de données aidant à valider les scénarios d'émission des précurseurs de l'aérosol organique au cours des dernières décennies avant d'essayer de les appliquer aux futures projections climatiques. Le second objectif est d'obtenir des informations sur l'évolution temporelle, les sources et les mécanismes de formation des $HULIS_{WS}$ en se basant sur les données récoltées lors de l'analyse de la carotte de glace et d'autres expériences réalisées au cours de ce travail de thèse.

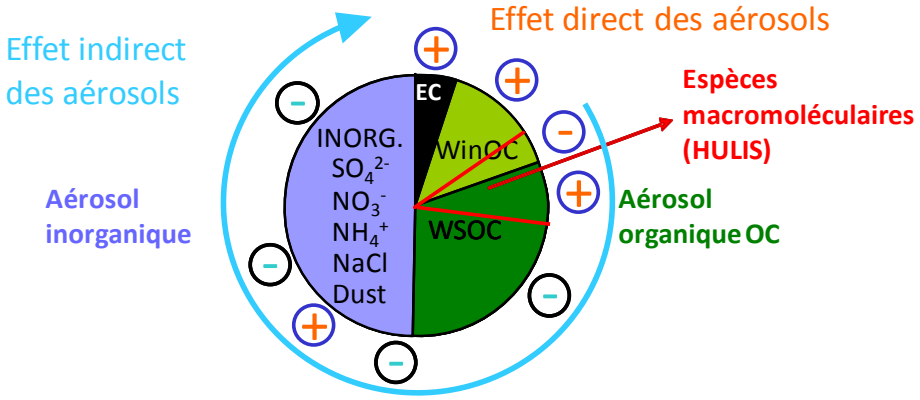


Figure 4 : Les différentes fractions de l'aérosol et l'intégration des HULIS dans celles-ci.

Le premier chapitre de ce manuscrit établira un état des connaissances sur les HULIS. Il s'appuiera sur le récent travail de thèse de C. Baduel. Le second chapitre décriera la méthode expérimentale développée au LGGE afin de pouvoir mesurer les $HULIS_{WS}$ dans des échantillons de glace. Le troisième chapitre présentera les résultats obtenus à l'issue de l'analyse de la carotte de glace du Col du Dôme et leur apport sur notre connaissance du budget présent et passé des $HULIS_{WS}$ dans la troposphère libre européenne. Le chapitre quatre s'intéressera aux propriétés optiques des $HULIS_{WS}$.

CHAPITRE 1.

Etat de l'art

1. Définition des HULIS ..... - 11 -
1.1. Les substances humiques et fulviques ..... - 11 -
1.2. Que sont les HULIS ? ..... - 12 -
1.3. Les HULIS, une définition opérationnelle ..... - 13 -
1.3.1. Choix de la méthode d'extraction ..... - 13 -
1.3.2. Choix de la méthode de quantification ..... - 14 -

2. Caractérisation de la structure chimique des HULIS ..... - 16 -
2.1. Méthode spectroscopique de caractérisation des HULIS ..... - 16 -
2.1.1. Spectroscopie UV-Visible ..... - 16 -
2.1.2. Spectroscopie de fluorescence ..... - 17 -
2.1.3. Spectroscopie infrarouge ..... - 18 -
2.2. Autres méthodes de caractérisation des HULIS ..... - 19 -
2.2.1. Spectrométrie de masse (MS) ..... - 19 -
2.2.2. Analyse élémentaire ..... - 20 -

3. Rôle des HULIS dans l'atmosphère ..... - 21 -
3.1. Impact des HULIS sur les propriétés optiques de l'aérosol ..... - 21 -
3.2. Impact des HULIS sur l'hygroscopicité de l'aérosol ..... - 22 -
3.2.1. Quelques notions de microphysiques des nuages ..... - 22 -
3.2.2. Hygroscopicité de l'aérosol organique ..... - 23 -
3.2.3. Activation des gouttelettes ..... - 24 -
3.3. Réactivité des HULIS ..... - 25 -
3.3.1. Formation de complexes ..... - 25 -
3.3.2. Génération d'espèces réactives de l'oxygène ..... - 25 -
3.3.3. Oxydation par l'ozone ..... - 26 -
3.3.4. Non réactivité de la matière organique dans les précipitations ..... - 26 -

4. Sources potentielles des HULIS ..... - 27 -
4.1. Evolution saisonnière de la concentration en HULIS ..... - 27 -
4.2. Sources primaires des HULIS ..... - 28 -
4.3. Sources secondaires des HULIS ..... - 29 -
4.3.1. Formation des aérosols organiques secondaires ..... - 29 -
4.3.2. Mécanisme de formation secondaire des HULIS ..... - 30 -

5. Etudes des HULIS dans la neige et la glace ..... - 33 -
5.1. Concentrations en HULIS dans la neige et la glace ..... - 33 -
5.2. Propriétés optiques ..... - 34 -
5.3. Photochimie ..... - 34 -

6. Objectifs et méthodologie ..... - 35 -

1. *Définition des HULIS*

1.1. Les substances humiques et fulviques

Les premières études qui mentionnent la présence de macromolécules organiques dans l'aérosol atmosphérique ou les eaux de pluie datent des années 1980 [*Simoneit*, 1980; *Likens et al.*, 1983; *Mukai and Ambe*, 1986]. Ces macromolécules ont été nommées HUmic LIke Substances (HULIS) de par leurs ressemblances avec les acides humiques et fulviques, qu'ils soient terrestres ou d'origine aquatique. Les substances humiques regroupent conventionnellement des composés organiques hétérogènes, d'origine biogénique, de couleur allant du jaune au noir et de haut poids moléculaire (de quelques centaines à quelques milliers de Dalton) [*Stevenson*, 1994; *Kögel-Knabner*, 2002]. Les substances humiques sont le résultat de la décomposition de la matière organique et sont présents dans les sols, les eaux de surface, les eaux usées, le compost, les sédiments [*McCarthy and Jimenez*, 1985]. Elles peuvent représenter entre 50 et 90% du carbone organique dissous dans les systèmes aquatiques [*Janoš*, 2003]. Les substances humiques peuvent être fractionnées par extraction en trois groupes en fonction de leur solubilité à différents pH :

- Les humines, insolubles dans l'eau quelque soit le pH et de couleur noire.
- Les acides humiques, solubles dans l'eau pour un pH supérieur à 2, de haut poids moléculaire (10.000 à 300.000 Dalton) et de couleur gris noir à marron foncé.
- Les acides fulviques, solubles à toutes les valeurs de pH, de poids moléculaire plus faible (1000 à 10.000 Dalton), de contenu en oxygène plus important et de couleur jaune-marron à jaune brillant.

Les substances humiques sont une mixture de différentes molécules présentant des groupements aromatiques en lien avec des substituants phénols ou carboxyliques (Figure 5). Leur couleur ainsi que leur caractère aromatique leur confèrent des propriétés optiques d'absorption du rayonnement solaire. La complexité et l'hétérogénéité de ces structures en font une matière difficile à cerner.

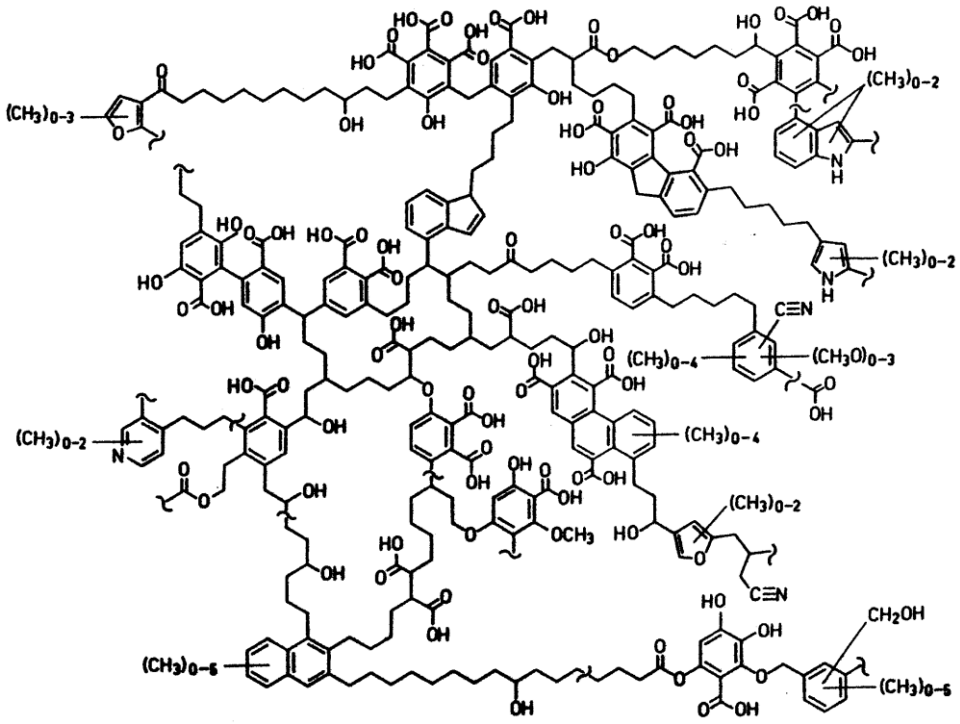


Figure 5 : Structure schématique d'acides humiques déterminée à partir de résulats obtenus d'analyses pyrolytiques, spectroscopiques et de dégradation [*Schulten and Leinweber*, 1996].

1.2. Que sont les HULIS ?

Le terme HULIS est réservé aux espèces proches, de par leur structure chimique et leurs propriétés optiques, des substances humiques et fulviques. Cette appellation concerne principalement des espèces présentes dans l'atmosphère que ce soit dans l'aérosol ou les précipitations. Par similarité avec les substances humiques, la fraction HULIS Totale ($HULIS_T$) peut être divisée en deux sous-fractions dépendant de la solubilité des composés en fonction du pH : la fraction soluble dans l'eau $HULIS_{WS}$ (water soluble) et la fraction soluble en milieu basique $HULIS_{AS}$ (alkali soluble). La fraction $HULIS_{WS}$ représente 50% de la fraction $HULIS_T$ [*Feczko et al.*, 2007] et est composée d'espèces proches des acides fulviques. La fraction $HULIS_{AS}$ est plus hydrophobe et a un poids moléculaire plus important, elle s'apparente plutôt avec les acides humiques. Une part importante des $HULIS_T$ est soluble dans l'eau, on retrouve donc des $HULIS_{WS}$ dans l'aérosol, l'eau nuageuse, la pluie ou les précipitations solides. La multiplication des études sur ces composés a permis de préciser la nature chimique des HULIS : leur poids moléculaire est plus faible (entre 200 et 500 Da) que celui des substances humiques, le terme polyacide est donc plus juste que macromolécule [*Kiss et al.*, 2003]. Les $HULIS_T$ représentent entre 10 et 35% du carbone organique dans l'aérosol atmosphérique [*Feczko et al.*, 2007]. Ils sont suspectés de jouer un rôle important dans le réchauffement et le refroidissement de l'atmosphère à travers l'absorption du rayonnement UV- visible (effet direct des aérosols) et leur action en tant que noyaux de condensation (effet indirect des aérosols, Figure 2) [*Dinar et al.*, 2006].

1.3. Les HULIS, une définition opérationnelle

Le terme HULIS est avant tout une définition opérationnelle : c'est un ensemble de macromolécules organiques hétérogènes extraites et quantifiées par une méthode bien précise et non standardisée. La concentration et les propriétés physico-chimiques de la fraction HULIS dépendent donc de la méthode employée pour les extraire et les mesurer. Nous allons maintenant nous intéresser aux différentes méthodes d'extraction et de quantification de la fraction HULIS. Une comparaison de ces différentes méthodes a été réalisée par *Baduel et al.* [2009], nous allons décrire brièvement ces méthodes et expliquer le choix de la méthode utilisée pour nos mesures. Notre fraction HULIS sera donc déterminée par ce protocole expérimental.

1.3.1. Choix de la méthode d'extraction

Les HULIS sont un ensemble hétérogène de macromolécules présentant un nombre important de fonctionnalités chimiques, il n'existe de ce fait pas de méthode analytique unique pour isoler cette fraction du reste de la matrice. Les méthodes les plus couramment utilisées emploient des techniques de sorption sur colonnes ou résines, lesquelles permettent simultanément de concentrer et fractionner les composés organiques recherchés par rapport aux autres constituants organiques solubles. De par leurs propriétés chimiques, les HULIS peuvent être extrait sur la base de leur acidité [*Havers et al.*, 1998; *Decesari et al.*, 2000], de leur polarité [*Varga et al.*, 2001; *Sullivan and Weber*, 2006; *Duarte et al.*, 2007] ou encore de leur masse moléculaire [*Krivácsy et al.*, 2000; *Sullivan and Weber*, 2006]. Les procédures expérimentales qui en découlent sont similaires à celles utilisées pour l'étude des substances humiques et fulviques, terrestres ou aquatiques : extraction sur phase solide (SPE), chromatographie liquide en phase inverse et chromatographie ionique. En ce qui concerne l'analyse des HULIS dans des échantillons atmosphériques, de nombreuses méthodes sont décrites dans la littérature, que ce soit pour l'extraction ou la quantification des HULISws.

Les deux principales méthodes sont les suivantes : la première est basée sur le protocole de *Havers et al.* [1998] avec une technique d'extraction en une seule étape utilisant une résine échangeuse d'anions faibles DEAE (DiEthylAminoEthyl). La seconde méthode *Limbeck et al.* [2005] comprend deux étapes avec une séparation réalisée sur deux résines successives : une résine hydrophobique C18 suivie d'une résine échangeuse d'anions forts SAX.

Une étude comparative poussée de ces deux méthodes a été menée par *Baduel et al.* [2009]. Les avantages retenus de cette étude pour la procédure DEAE sont la simplicité de la méthode avec une seule étape, l'isolation des $HULIS_{WS}$ sans pré-acidification permettant une application directe sur les échantillons. Cette méthode est reproductive, sélective et présente un rendement d'extraction important (93 %) et une limite de détection de 0.4 µgC (rendement estimés sur des standards SRFA IHSS®). Le taux de recouvrement important permet d'obtenir des informations supplémentaires sur la structure chimique des HULIS. L'inconvénient majeur de ce protocole est l'utilisation d'une solution de forte force ionique (NaCl) pour éluer les HULIS, cette dernière ne facilitant pas la quantification et rendant la caractérisation physico-chimique difficile sans traitement intermédiaire.

Pour un même échantillon, la quantité et la composition chimique des HULIS obtenus par la procédure C18 + SAX diffèrent fortement de celles obtenus par la méthode DEAE. Le rendement d'extraction est beaucoup plus faible (51 %) et la limite de détection plus haute (1.7 µgC). Cette méthode est plus sélective et peut être discriminative envers la fraction HULIS.

Au vu de ces résultats, nous avons choisi d'adapter le protocole de *Havers et al.* [1998] pour nos mesures. La procédure chromatographique mise au point par *Havers et al.* [1998] provient du protocole initialement mis au point pour l'analyse des substances humiques des sols ou aquatiques. Les composés sont solubilisés dans une solution basique de soude, le filtrat est ensuite neutralisé par de l'acide chlorhydrique (HCl) avant son injection sur une résine DEAE cellulose. Les HULIS adsorbés sont ensuite élués avec une solution de soude (NaOH) à 0,5 M et quantifiés directement par un analyseur de carbone organique total (TOC). *Decesari et al.* [2000] améliore la méthode de *Havers et al.* [1998] en proposant une séparation chromatographique du WSOC sur résine DEAE permettant d'obtenir trois fractions distinctes : les composés neutres et basiques puis les mono et diacides et enfin les polyacides (HULIS). Ces différentes fractions sont ensuite quantifiées par spectrométrie UV-Visible car la nature carbonée de l'éluant utilisé par *Decesari et al.* [2000] rend une quantification avec un TOC impossible. La quantification est donc indirecte, le détecteur UV-Visible est calibré en utilisant comme standard les différentes fractions d'un échantillon supposé représentatif de la série à analyser. Le contenu en carbone des standards est mesuré par un TOC, l'éluant employé pour extraire les différentes fractions standards étant facilement évaporable.

Baduel et al. [2009] se sont inspirée des protocoles de *Havers et al.* [1998] et *Decesari et al.* [2000] pour mettre au point une procédure combinant les avantages de ces deux méthodes. Le protocole de *Baduel et al.* [2009] est dédié aux mesures d'HULIS dans des échantillons atmosphériques. Ce protocole (décrit dans le chapitre 2) servira de base pour nos mesures d'$HULIS_{WS}$ dans la glace.

1.3.2. Choix de la méthode de quantification

Dans la littérature deux types de détecteurs sont utilisés pour caractériser la fraction HULIS : la mesure directe du contenu en carbone avec un TOC et des méthodes spectroscopiques.

La spectroscopie UV a largement été utilisée dans l'étude des substances humiques terrestres ou aquatiques. Pour certaines espèces, des corrélations importantes ont été démontrées entre l'absorbance à différentes longueurs d'onde et la concentration en carbone mesurée par des analyseurs de DOC (Dissolved Organic Carbon) [*Hautala et al.*, 2000]. Pour quantifier le contenu en carbone avec ce type de détecteur, des standards avec les mêmes propriétés optiques que l'échantillon à analyser sont requis. Les HULIS sont un ensemble de macromolécules hétérogènes, défini par le mode opératoire d'extraction, il n'existe donc pas de standards d'HULIS dans le commerce. Les deux standards couramment utilisés dans la littérature sont le Suwannee River Fulvic Acid (SRFA, IHSS®) et l'Humic Acid (Fluka®). Ces deux familles d'acide présentent des similarités avec les HULIS comme des groupements fonctionnels carbonés identiques [*Havers et al.*, 1998; *Krivacsy et al.*, 2001; *Duarte et al.*,

2007] mais aussi des différences : une masse moléculaire moyenne et un contenu en groupements aromatiques plus faibles [*Graber and Rudich*, 2006a]. L'absorbance étant influencée par le pH, l'aromaticité, le contenu en carbone et la masse moléculaire [*Chen et al.*, 1977], une quantification utilisant la spectroscopie UV avec comme référence les standards décrits ci-dessus peut introduire des erreurs importantes. Une étude comparative entre la méthode de spectroscopie UV-Visible et celle utilisant un analyseur de carbone (TOC) montre que la méthode UV sous-estime le contenu en carbone de la fraction $HULIS_{WS}$ d'un facteur 2 [*Limbeck et al.*, 2005]. En revanche, la spectroscopie UV-Visible permet d'obtenir des informations utiles sur la structure chimique des HULIS.

Du fait de ces biais potentiels, les études récentes sur la fraction HULIS utilisent un détecteur de carbone organique dissous pour quantifier la fraction $HULIS_{WS}$. Cette méthode fournit directement le contenu réel en carbone de l'échantillon. Nous utiliserons donc un analyseur de carbone organique total TOC pour quantifier la fraction $HULIS_{WS}$, un spectrophotomètre est placé en ligne après la résine pour essayer d'obtenir des informations sur la structure chimique des HULIS.

Résumé

Les HULIS sont un ensemble hétérogène de composés extraits de l'aérosol atmosphérique ou des précipitations et présentant des similarités avec les substances humiques et fulviques aquatiques et terrestres. Cette définition est opérationnelle, notre fraction HULIS sera définie par le protocole décrit comme le plus approprié par *Baduel et al.* [2009], voir chapitre 2 pour la description détaillée de ce protocole. Il existe de nombreuses ambiguïtés dans la littérature quant à l'utilisation du terme HULIS. Tout d'abord dans des études réalisées à partir de standard d'acide fulvique ou humique, le terme HULIS remplace facilement l'expression acide fulvique ou humique sans que la présence d'HULIS ait été vérifiée. Des publications mentionnent aussi la formation d'oligomères considérés comme des HULIS alors qu'aucune extraction permettant ensuite une comparaison des propriétés physico-chimiques de ces oligomères avec les HULIS n'a été entreprise. La seconde imprécision concerne la fraction soluble des HULIS qui est la plus étudiée, le terme HULIS est souvent employé pour désigner cette fraction sans le préciser. Nous emploierons le terme $HULIS_{WS}$ dans ce manuscrit pour désigner cette fraction. Nous allons maintenant nous intéresser à la structure chimique des HULIS, à l'impact de ceux-ci sur les propriétés physico-chimiques de l'aérosol et enfin aux sources potentielles des HULIS.

2. *Caractérisation de la structure chimique des HULIS*

L'hétérogénéité et la complexité de la fraction HULIS ont conduit à l'emploi de nombreuses techniques analytiques pour fournir des informations sur la structure chimique des HULIS. Les informations décrites ci-dessous concernent les HULIS prélevés dans l'atmosphère. Les études concernant les propriétés physico-chimiques des HULIS présents dans la neige ou la glace sont peu nombreuses et seront abordées dans la partie 5 de ce chapitre.

2.1. Méthode spectroscopique de caractérisation des HULIS

2.1.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est basée sur les transitions électroniques des électrons de valence par absorption. Le spectre de la fraction HULIS présente une absorbance importante entre 200 et 500 nm avec une augmentation continue vers les petites longueurs d'onde (domaine des UV). L'absorbance spécifique (normalisée par la quantité de carbone) pour un site urbain varie suivant la saison avec des valeurs plus hautes en hiver pouvant être expliquées par une structure plus aromatique de la fraction HULIS ([*Baduel et al.*, 2010; *Duarte et al.*, 2005], Figure 6 et Figure 7). *Peuravuori et Pihlaja* [1997] ont remarqué que le rapport d'absorbance E2/E3 (absorbance à 250 nm / absorbance à 365 nm) est anti-corrélé avec l'aromaticité pour les substances humiques d'origine aquatique. On trouve aussi des rapports E2/E3 plus faibles pour les HULIS dans les environnements urbains en hiver par rapport aux environnements ruraux ou aux mêmes environnement en été [*Baduel et al.*, 2010; *Krivácsy et al.*, 2008], cela est dû aux émissions importantes de composés aromatiques lors de la combustion de biomasse [*Simoneit*, 1980]. D'autre part les HULIS d'origine biogénique ou naturelle seraient de caractère plus aliphatique.

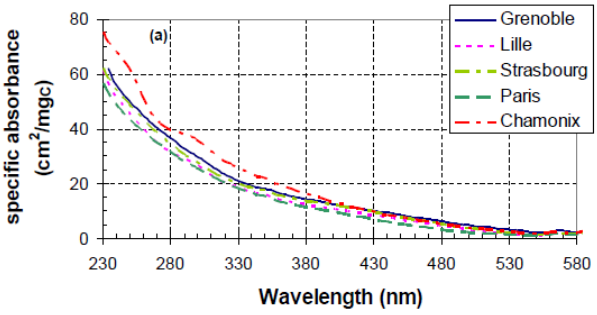


Figure 6 : Spectre d'absorption spécifique (cm²/mgC) pour différentes villes en hiver [Baduel et al., 2010].

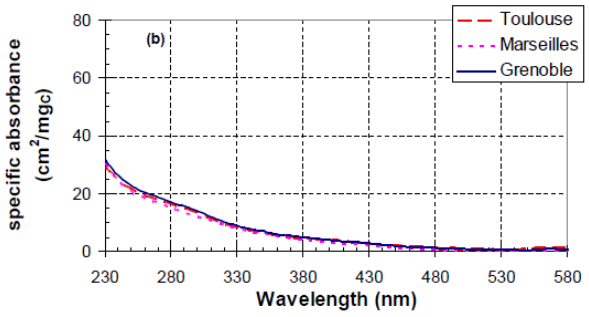


Figure 7 : Spectre d'absorption spécifique (cm²/mgC) pour différentes villes en été [Baduel et al., 2010].

2.1.2. Spectroscopie de fluorescence

La spectroscopie de fluorescence consiste à exciter des molécules ou atomes dans un état fondamental (état de plus basse énergie) par absorption d'un photon. Les molécules sont excitées vers un des nombreux niveaux électroniques vibrationnels, puis elles perdent de l'énergie par collision jusqu'à atteindre le niveau vibrationnel le plus bas. La molécule se relaxe alors vers l'état fondamental en émettant un photon, c'est le phénomène de fluorescence. *Chen et al.* [2003] révèlent la présence d'un pic de fluorescence à 400 nm pour des substances humiques, pouvant être attribué à des fluorophores de type phénol (Figure 8). Selon *Graber and Rudich* [2006], deux domaines distincts d'excitation/émission sont étudiés pour caractériser les HULIS : λ_{exc} 330-350 nm et λ_{em} 420-480 nm qui traduit une structure plutôt de type fulvique, λ_{exc} 250-260 nm et λ_{em} 380-480 nm qui est le domaine des acides humiques. D'autres études utilisent le domaine d'exitation λ_{exc} 370-390 nm et d'émission λ_{em} 460-480 nm pour étudier les substances humiques au sens large, les acides fulviques et humiques émettant dans cette bande, aucune distinction n'est alors possible entre ces deux espèces [*Baker*, 2001]. *Krivácsy et al.* [2008] concluent que le contenu élevé en composés aromatiques et les substances de type benzène et phénol sont responsables de l'intense fluorescence pour les HULIS, leur structure se rapprocherait des acides fulviques (de plus faible poids moléculaire). Les variations de la fluorescence spécifique (normalisée par la quantité de carbone) sont deux fois plus importantes que pour l'absorbance UV pour un même jeu d'échantillons, la fluorescence est donc une méthode plus sensible à la structure des molécules.

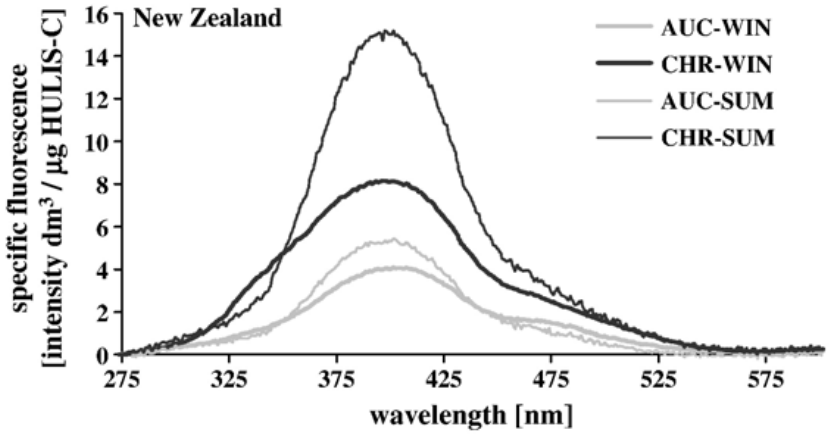


Figure 8 : Spectre de fluorescence spécifique (normalisé par la quantité de carbone) des HULIS pour différentes villes : Auckland (AUC) et Christchurch (CHR) et différentes saisons* [Krivácsy et al., *2008].

2.1.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans des molécules. Elle exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles entrent en rotation ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie. Les spectres infrarouges présentent une variété de bandes, chacune étant spécifique à un type de liaison chimique. Les spectres des HULIS présentent des bandes peu nombreuses mais très larges, en apparence ces spectres paraissent plus simples que ceux de substances pures. Cette simplicité apparente résulte du fait que les HULIS sont un mélange hétérogène de différents composés et le spectre est la somme des spectres de ces différents composés. Il y a donc une perte d'information. Les spectres présentent clairement six bandes majeures d'absorption (Figure 9):

- Une large bande à 3400 cm^{-1} associée à l'élongation des liaisons O-H des groupements phénols, hydroxyles et carbonyles.
- Une autre aux alentours de 3000-2850 cm^{-1} correspondant à l'élongation des liaisons C-H (phénols, hydroxyles et groupements carboxyliques).
- Une bande fine et de grande intensité à 1720 cm^{-1} caractérisant l'élongation des doubles liaisons C=O (groupements carboxyliques et carbonylés de type cétones ou aldéhydes).
- Une bande faible entre 1600-1660 cm^{-1} attribuée à l'élongation conjuguée des doubles liaisons C=C et C=O des groupements aromatiques et carbonyles.
- Une bande d'absorption à 1384 associée à la vibration des liaisons C-H des groupements aliphatiques de type CH_3.
- Une large bande d'absorption à 1220 cm^{-1} assignée à l'élongation des liaisons C-O et à la vibration des liaisons O-H, principalement des groupements COOH [*Duarte et al.*, 2007; *Graber et Rudich*, 2006; *Santos et Duarte*, 1998].

Encore une fois les spectres des HULIS présentent de grandes similarités avec ceux des acides fulviques d'origine aquatique.

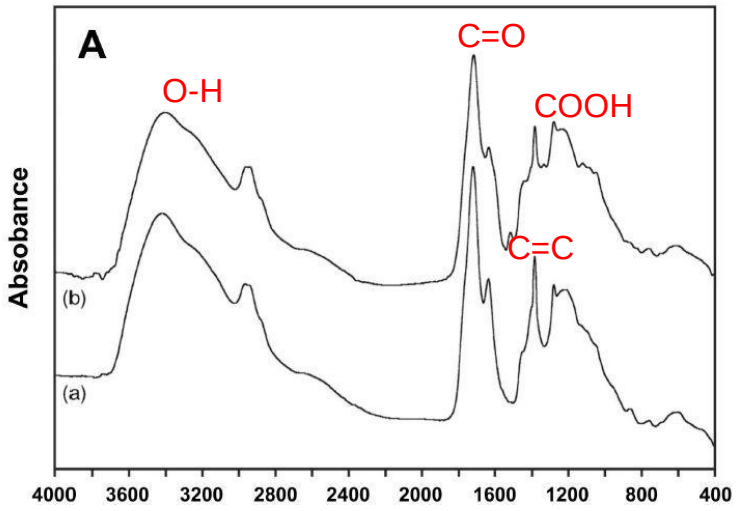


Figure 9 : Spectres infrarouges d'HULIS extraits d'aérosols en été (a) et automne (b) dans une région rurale du Portugal [*Duarte et al.*, *2005].

2.2. Autres méthodes de caractérisation des HULIS

2.2.1. Spectrométrie de masse (MS)

Une seule étude a tenté de caractériser par spectrométrie de masse la fraction HULIS isolée, c'est-à-dire déjà séparée du reste de la matière organique soluble par une méthode d'extraction. *Kiss et al.* [2003] ont essayé d'estimer la masse moléculaire moyenne en poids (MW_M) par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse avec ionisation par électro-spray (HPLC – ESI-MS) de la fraction HULIS extraite d'un échantillon d'aérosol rural (méthode d'extraction de *Varga et al.* [2001], méthode avec une résine SPE). La MW_M obtenue est comprise entre 200 et 300 Da avec un échelonnage m/z compris entre 40 et 520 Da (Figure 10). Pour les standards SRFA, cette masse est plus importante avec une MW_M de 456 Da (Figure 11). L'ionisation par électro-spray dans le mode ions négatifs peut engendrer des erreurs comme la formation d'ions multichargés. L'efficacité de détection peut aussi différer suivant les différents composés de la mixture complexe des HULIS. A cause de ces incertitudes, l'estimation de la masse moléculaire moyenne en nombre (MW_N) a aussi été mesurée par pression osmotique, avec cette méthode les résultats sont compris entre 215 et 345 Da [*Kiss et al.*, 2003]. MW_N est la masse totale de toutes les molécules divisée par le nombre total de molécules, elle caractérise la distribution de l'échantillon analysé. MW_M prend en compte le fait qu'une molécule plus grosse contient davantage de masse totale de l'échantillon. Idéalement MW_M doit être plus forte que MW_N ce qui n'est pas le cas, *Kiss et al.* [2003] avancent de possibles explications comme une agrégation dans la solution osmotique ou encore un biais négatif dans le calcul des spectres par MS.

Les autres études de caractérisation de la matière organique soluble (WSOC) ne fractionnent aucun composé, les résultats donnent des distributions m/z de 50 à 300 Da pour *Krivácsy et al.* [2000] et *Krivacsy et al.* [2001] et de 100 à 600 Da pour *Samburova et al.* [2005b]. Du fait de ces études non spécifiques aux HULIS et des incertitudes concernant l'unique étude sur la détermination de la masse moléculaire des HULIS, ces résultats sont à considérer avec précautions.

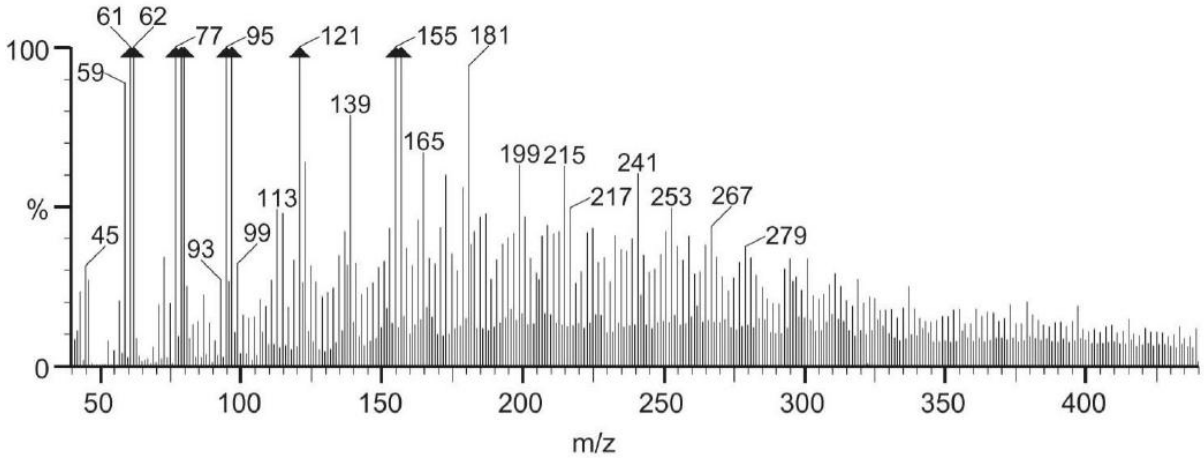


Figure 10 : Spectre de masse MW_M d'un extrait d'HULIS [Kiss et al., 2003].

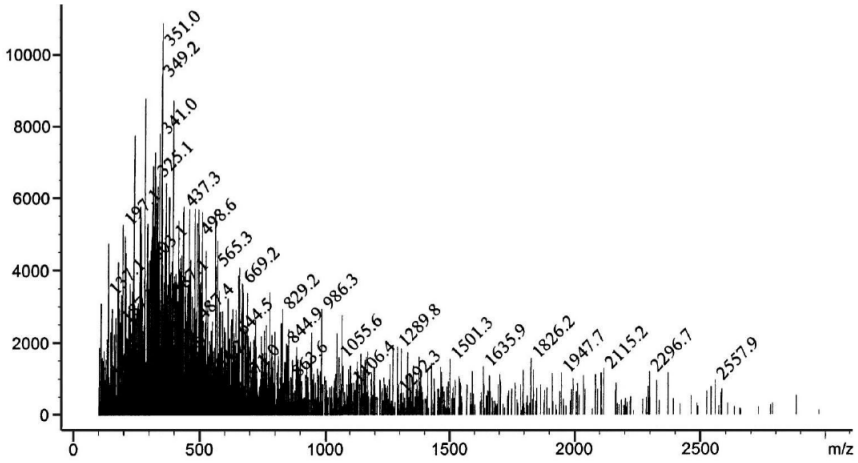


Figure 11 : Spectre de masse MW_M d'un extrait de SRFA [*Rostad and Leenheer, *2004].

2.2.2. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire de la fraction HULIS montre un ratio matière organique sur carbone organique (OM:OC) de 1,93 [*Kiss et al.*, 2002]. Les ratios H/C et C/O sont faibles, indiquant une prédominance de groupements fonctionnels oxygénés et hydrogénés par rapport au squelette carboné tel que des groupements carboxyliques. On note que l'échantillon d'aérosol hivernal présente un contenu en carbone plus fort et moindre en oxygène. Les ratios H/C et O/C des standards SRFA sont plus faibles que ceux des HULIS ce qui suggère un caractère plus aliphatique des HULIS [*Duarte et al.*, 2007] (Tableau 1).

Echantillon	Méthode d'extraction	C % masse	H % masse	N % masse	O % masse	Références
Aérosol rural	SPE	52	6.2	2.5	32	[*Kiss et al.*, 2002]
Aérosol alpin	SPE	52.3	6.7	2.5	38.5	[*Krivacsy et al.*, 2001]
Aérosol été	Résine XAD	51.8	6.2	3.8	35.8	[*Duarte et al.*, 2007]
Aérosol hiver	Résine XAD	58.0	6.5	2.2	32.6	[*Duarte et al.*, 2007]
SRFA		52.44	4.31	0.72	42.2	IHSS

Tableau 1 : Analyse élémentaire de la fraction HULIS provenant de différents types d'échantillons et d'un standard fulvique (SRFA).

Résumé de la caractérisation chimique des HULIS

On peut conclure que les HULIS sont un mélange hétérogène complexe de composés poly-fonctionnalisés (fonctions carboxyles, hydroxyles, carbonyles et phénols), polaires et polyacides. Une structure type pourrait être un squelette aromatique sur lequel viennent s'ajouter des chaînes aliphatiques avec des groupes terminaux.

3. *Rôle des HULIS dans l'atmosphère*

Les particules d'aérosol jouent un rôle important sur le bilan radiatif de la Terre, nous allons nous intéresser ici à l'effet direct et indirect des aérosols sur le climat et en particulier à l'impact des HULIS sur la physico-chimie de l'aérosol.

3.1. Impact des HULIS sur les propriétés optiques de l'aérosol

L'effet direct des aérosols sur le climat se traduit par la diffusion et l'absorption du rayonnement solaire incident et/ou l'absorption du rayonnement réémis par la Terre vers l'espace (Infrarouge). L'absorption des radiations par l'aérosol réchauffe l'atmosphère et peut causer une dissipation des nuages (appelée effet semi-direct) ainsi qu'une modification de la circulation atmosphérique. Une bonne connaissance des espèces composant l'aérosol est cruciale pour estimer correctement l'absorption et la diffusion de celui-ci et déterminer le bilan radiatif de la Terre.

L'absorption du rayonnement par les HULIS est plus importante dans le domaine des UV que dans le visible. Cette absorption augmente avec la masse moléculaire et l'aromaticité de la fraction HULIS. L'origine et donc la composition chimique de la fraction HULIS a une influence sur l'absorption et la diffusion. *Dinar et al.* [2008] ont étudié les propriétés optiques des HULIS pour trois types d'échantillons : un premier représentant une masse d'air chargée en fumée issue de la combustion de bois, le second un épisode de pollution urbaine et le dernier le bruit de fond rural. L'échantillon de fond rural est plus diffusant que les deux autres qui sont plus absorbants et donc contribuent plus au réchauffement de l'atmosphère. La taille des particules affecte aussi la diffusion qui est plus forte pour les particules de petites tailles. Un des paramètres importants dans l'étude des propriétés optiques des aérosols est le SSA (Scattering Surface Albedo) qui est définit comme la fraction de lumière diffusée sur le total de lumière atténuée (diffusion et absorption). *Dinar et al.* [2008] ont comparé le SSA d'un aérosol de référence contenant du sulfate d'ammonium et de la suie à ceux d'aérosols contenant ces mêmes composés et une proportion plus ou moins importante d'HULIS. Le SSA des aérosols contenant des HULIS est toujours inférieur à la valeur de référence, cette différence pouvant aller jusqu'à 32% pour une longueur d'onde de 390 nm (16% pour 532 nm) et un aérosol contenant 70% d'HULIS, cela traduit une absorption significative de la fraction HULIS. En termes de forçage radiatif efficace, cette différence représente 23 $W.m^{-2}$ à 390 nm et 11 $W.m^{-2}$ à 532 nm. Pour des ratios en HULIS plus représentatif de la réalité (20%), le forçage radiatif induit à 390 nm est proche de 10 $W.m^{-2}$ pour les échantillons pollués et de feux de biomasse contre 1 $W.m^{-2}$ pour le fond rural. Une autre étude estime que les HULIS contribuent à plus de 50% de l'absorption du rayonnement à 300 nm pour un aérosol de combustion de biomasse en Amazonie. Sur la totalité du spectre solaire (300-1200 nm) les HULIS sont responsables de 6.4 à 8.6% de l'absorption [*Hoffer et al.*, 2006] (Figure 12).

Pour résumer, on retiendra que les HULIS, en particulier ceux issus de combustion de biomasse ou d'aérosols urbains pollués contribuent significativement à l'absorption de la lumière dans le domaine des UV et du visible. L'origine de la fraction HULIS influence de manière importante l'absorption et la diffusion. Il est donc une fois de plus important de caractériser chimiquement cette fraction afin d'intégrer les HULIS dans les modèles climatiques.

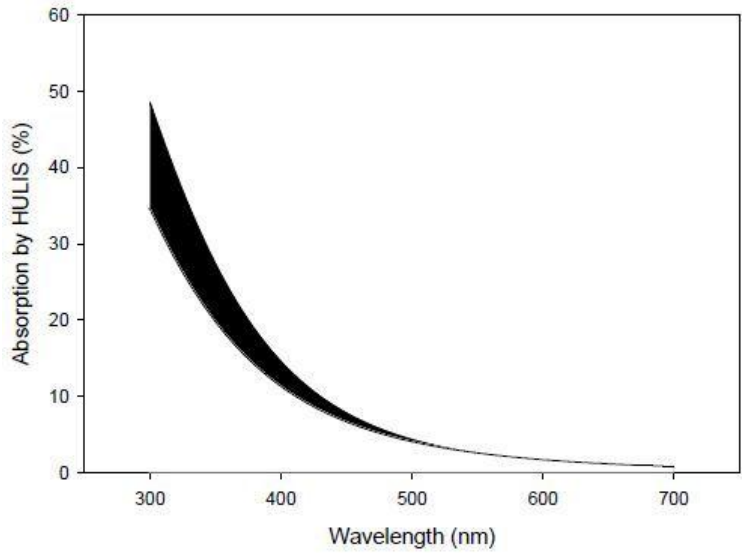


Figure 12 : Estimation de la contribution relative des HULIS dans l'absorption de la lumière pour un aérosol de combustion de biomasse [*Hoffer et al., *2006].

3.2. Impact des HULIS sur l'hygroscopicité de l'aérosol

3.2.1. Quelques notions de microphysiques des nuages

L'hygroscopicité caractérise l'affinité d'un composé ou d'une particule avec l'eau. L'humidité relative de déliquescence donne une idée de l'hygroscopicité d'un composé, elle s'exprime en % et donne l'humidité relative (RH) à partir de laquelle le composé en question passe en phase aqueuse. Un parallèle peut être établi avec la solubilité de ces mêmes composés mais pas toujours, une espèce plus soluble qu'une autre pouvant avoir un point de déliquescence identique, c'est le cas par exemple des sels NaCl et $NaNO_3$. NaCl est significativement moins soluble que $NaNO_3$ mais les deux ont un point de déliquescence à 75%. Les mélanges de composés peuvent aussi influencer le point de déliquescence, un mélange des sels NaCl et $NaNO_3$ ayant une humidité relative de déliquescence à 68%. L'étude de l'hygroscopicité des particules composant l'aérosol nécessite l'utilisation d'un HTDMA (Humidity Tandem Differential Mobility Analyser) qui détermine un facteur de grossissement. Le facteur de grossissement (GF) 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. Il indique la relative augmentation de taille de la particule due à l'absorption d'eau. L'hygroscopicité est fortement dépendante de la composition chimique de la masse d'air

étudiée. La tension de surface est un autre paramètre important dans la théorie de la nucléation et dépend elle aussi de la nature chimique de l'environnement étudié.

Les aérosols ont un rôle primordial dans la formation des nuages, sans leur présence, la vapeur d'eau ne condenserait que pour des valeurs d'humidité relative très élevées (forte sursaturation). Les aérosols permettent d'abaisser la sursaturation requise pour former les gouttelettes d'eau, ce sont des noyaux de condensation (CCN). La croissance d'une gouttelette d'eau dépend d'un équilibre entre évaporation et condensation, il existe une taille critique pour laquelle toute augmentation de rayon tendra à favoriser encore plus la condensation d'eau à la surface du météore. A partir de cette taille critique, on dit que l'aérosol est activé et sa croissance devient spontanée.

L'influence de la nature d'une particule sur la croissance d'une gouttelette d'eau est décrite par le modèle de Köhler [*McFiggans et al.*, 2006], pour une humidité relative donnée le diamètre de la gouttelette formée dépend du rayon de la particule d'aérosol, de sa nature chimique et de sa solubilité dans l'eau. La composition chimique de l'aérosol a donc un impact sur la nucléation et l'activation des gouttelettes nuageuses.

3.2.2. Hygroscopicité de l'aérosol organique

Facchini et al. [2000] ont mis en évidence la modification des propriétés hygroscopiques par condensation de matériaux organiques à la surface de l'aérosol ainsi que la corrélation entre le WSOC et la décroissance de la tension superficielle par rapport à l'eau pure. La capacité de l'aérosol à se comporter comme CCN intervient aussi, une fraction importante des CCN est composée de carbone organique [*Novakov and Penner*, 1993; *Rivera-Carpio et al.*, 1996]. Ces composés ont une capacité à former des noyaux de condensation identique à celle de l'aérosol inorganique, par exemple l'acide glutarique augmente la CCN de l'aérosol [*Cruz and Pandis*, 1997]. Les HULIS sont des contributeurs importants du WSOC et l'évaluation de l'hygroscopicité et des capacités d'action en tant que CCN de ces composés est importante pour comprendre le rôle du carbone organique dans les processus de formation des nuages et la contribution des HULIS dans ce contexte. Plusieurs expériences ont été menées sur les propriétés hygroscopiques des HULIS, les résultats sont divers à cause de leur structure complexe. Les facteurs de grossissements pour la fraction HULIS préalablement isolée sont compris entre 1,05 et 1,24 pour une humidité relative (RH) de 90% [*Gysel et al.*, 2004; *Dinar et al.*, 2006; *Wex et al.*, 2007; *Ziese et al.*, 2008; *Fors et al.*, 2010]. Ces facteurs variant suivant la nature des échantillons, les HULIS issus de combustion de bois ont des facteurs de grossissement plus faibles que des échantillons de bruit de fond.

Des facteurs de grossissement similaires ont été observés pour des standards d'acides fulviques et humiques de l'IHSS [*Brooks et al.*, 2004] et pour les standards SFRA [*Svenningsson et al.*, 2006]. L'hygroscopicité des acides fulviques (FA) est moins importante que celle des sels inorganiques tels que le sulfate d'ammonium (AS) et le chlorure de sodium (NaCl), les acides fulviques absorbent donc moins d'eau que ces sels à masse équivalente et pour une RH donnée. En revanche les mélanges FA-AS et FA-NaCl ont un point de déliquescence plus bas que chacun des composés séparés [*Chan and Chan*, 2003], cette différence augmentant lorsque l'humidité relative diminue.

3.2.3. Activation des gouttelettes

Le diamètre critique pour lequel la croissance des gouttelettes est spontanée est appelé diamètre d'activation. Des corrélations ont été trouvées entre les diamètres d'activation des noyaux de condensation des nuages (CCN) de la fraction acide fulvique (SRFA) et la masse moléculaire moyenne en nombre (MW_N) de cette fraction. La fraction ayant une masse moléculaire moyenne en nombre (MW_N) la plus faible est activée pour des diamètres critiques plus faibles [*Graber and Rudich*, 2006a]. Les HULIS sont plus actifs en tant que CCN que les fractions d'acides fulviques (SRFA) de la plus petite masse moléculaire moyenne en nombre (MW_N). Les HULIS extraits d'échantillons de fumée le jour ont un diamètre d'activation plus petit que ceux extraits la nuit, suggérant des processus photochimiques pendant la journée mettant en jeu des radicaux OH, l'ozone ou encore les UV conduisant à la dégradation de la fraction HULIS et à une diminution de sa masse moléculaire moyenne [*Dinar et al.*, 2006]. De plus les HULIS abaissent la tension de surface des gouttelettes de 25 à 42% par rapport à l'eau pure [*Kiss et al.*, 2005; *Taraniuk et al.*, 2007, 2007] pour des concentrations importantes en HULIS (1g/L) et de 18% pour des concentrations plus représentatives des conditions naturelles (44mg/L) [*Salma et al.*, 2008]. Cette baisse de la tension de surface est plus importante pour les échantillons d'été. Les HULIS permettent donc d'abaisser la sursaturation critique nécessaire pour activer une particule d'un diamètre donné.

Si on compare l'activation des particules issues de la fraction HULIS avec celles issues de l'aérosol total on note que le diamètre critique d'activation est significativement plus petit pour l'aérosol total extrait dans l'eau que pour la fraction HULIS seule [*Ziese et al.*, 2008]. Par exemple pour une sursaturation de 0,4%, le diamètre critique d'activation des particules est de 37,5 nm pour l'aérosol total soluble et de 92 nm pour la fraction HULIS. Les particules issues de l'aérosol soluble sont donc clairement plus actives en tant que CCN que celles issues de la fraction HULIS. Ce résultat s'explique par la présence de sels inorganiques et composés organiques très solubles de faible masse moléculaire dans l'aérosol soluble [*Ziese et al.*, 2008; *Fors et al.*, 2010]. Le diamètre critique d'activation pour les CCN issus de la fraction HULIS dépend de la sursaturation mais aussi de la composition de la fraction HULIS : pour une sursaturation de 1%, le diamètre critique est compris entre 33 et 50 nm suivant les échantillons étudiés alors qu'il est compris entre 81 et 165 nm pour une sursaturation de 0,2%.

Résumé et conclusion

Pour résumer et conclure sur l'impact des HULIS sur les propriétés hygroscopiques et l'activation des gouttelettes dans l'aérosol, on retiendra que les HULIS ont une hygroscopicité plus importante et sont des CCN plus actifs que les acides fulviques, que les mélanges avec les sels ou les diacides favorisent l'hygroscopicité, que la présence d'HULIS abaisse le diamètre critique et la sursaturation nécessaire à l'activation des gouttelettes d'eau nuageuse. Enfin si on considère les HULIS non plus séparément mais comme une fraction de l'aérosol soluble total, ces propriétés sont à modérer principalement à cause de la présence de sels inorganiques qui sont plus efficaces en tant que CCN que les HULIS mais aussi à cause des concentrations plus faibles en HULIS dans l'aérosol total. La complexité et l'hétérogénéité de

la fraction HULIS donnent des résultats très variés suivant la nature des échantillons étudiés et de futures études sont nécessaires afin de mieux déterminer l'impact des HULIS sur l'effet indirect de l'aérosol sur le climat.

3.3. Réactivité des HULIS

3.3.1. Formation de complexes

Les HULIS sont susceptibles de présenter un pouvoir chélatant pour les ions métalliques. La formation d'agrégats HULIS-fer modifie la solubilité des deux espèces dans l'eau du brouillard. Ces agrégats sont formés à partir d'$HULIS_{WS}$ et induits par le Fe(III) et sont responsables de la formation d'une fraction non négligeable du matériel carboné suspendu dans les gouttelettes du brouillard. La formation de ces complexes modifie la distribution des espèces carbonées et des ions métalliques entre la phase aqueuse et particulaire et peut affecter les processus de formation du nuage en agissant à la fois sur la concentration de la fraction insoluble et la tension de surface [*Mancinelli et al.*, 2006]. Cela peut aussi affecter la biodisponibilité du fer et sa réactivité en solution aqueuse.

3.3.2. Génération d'espèces réactives de l'oxygène

Réaction de Fenton et dégradation de polluants

La réaction de Fenton est une réaction d'oxydation du Fe(II) en Fe(III) par l'eau oxygénée avec émissions de radicaux OH qui sont des espèces réactives oxygénées :

$$Fe\ (II) + H_2O_2 \rightarrow Fe\ (III) + {}^{*}OH + OH^{-}$$

Cette réaction peut se dérouler en présence ou absence de lumière. De par l'émission de radicaux OH, il est démontré que les réactions de Fenton permettent l'oxydation de nombreux polluants organiques (pesticides, phénols etc.) [*Fukushima et al.*, 2000; *Kochany and Lipczynska-Kochany*, 2007]. L'oxydation du Fe(II) peut être accélérée par la présence de ligands carboxyliques, qui se complexent avec le Fe(II). Les HULIS, possédant des groupements carboxyliques, vont renforcer la destruction des polluants organiques en promouvant la réaction de Fenton [*Moonshine et al.*, 2008]. Cette réaction en présence d'HULIS est aussi possible la nuit. Dans ces conditions, l'ajout d'HULIS dans une solution aqueuse contenant des pyrènes ou phénols permet d'augmenter de façon exponentielle le taux d'oxydation de ces polluants jusqu'à leur disparition totale en 140 min. Cette oxydation dépend de la nature des HULIS : ceux issus d'aérosols de combustion de bois collectés la nuit ont un taux d'oxydation initial plus important que ceux issus d'aérosols urbains prélevés le jour [*Moonshine et al.*, 2008]. Le manque de sources de radicaux durant la nuit (la plupart sont produits par photo-oxydation) rend cette réaction, qui n'est pas prise en compte dans les modèles de chimie des nuages, potentiellement importante dans la compréhension et la quantification de la dégradation des polluants organiques dans les nuages et des états d'oxydation de la spéciation du Fe dans l'eau atmosphérique.

Autres réactions

La formation d'espèces réactives de l'oxygène telles que les radicaux OH ou les peroxydes peut s'effectuer par réaction de type Fenton mettant en jeu des métaux ionisables. Un autre mécanisme est initié à partir de composés de types quinones en présence d'équivalents de réducteurs cellulaires (de type dithiothreitol, DTT) qui peuvent être réduits en catéchols entraînant des cycles redox supplémentaires qui amplifient la production d'espèces réactives de l'oxygène. Les HULIS catalysent l'oxydation du DTT et donc favorisent la production d'espèces réactives de l'oxygène. L'activité du DTT dans le carbone organique soluble dans l'eau (WSOC) est due à 80% aux HULIS, qui sont donc les principaux constituants redox actifs [*Lin and Yu*, 2011].

3.3.3. Oxydation par l'ozone

La réactivité des $HULIS_T$ vis-à-vis de l'ozone a été mise en évidence par *Baduel et al.* [2011], lors d'une expérience en laboratoire durant laquelle une destruction de l'ozone est observée en présence d'$HULIS_T$ en phase particulaire ou aqueuse. Cette oxydation des $HULIS_T$ par l'ozone sous irradiation ou non entraîne des modifications de la nature chimique des $HULIS_T$. Une baisse du carbone organique total (TOC) et de la taille moléculaire moyenne est observée mais aussi une formation de fonctions acides et carbonyles sous ozonation, ces dernières seront ensuite en partie détruites durant la photolyse. Cette décarboxylation entraîne la baisse du TOC. L'ozonation en absence de lumière provoque une augmentation de tous les groupes fonctionnels : un doublement des fonctions carbonyles et une augmentation plus modérée pour les fonctions acides et nitro, cette fonctionnalisation rend les $HULIS_T$ plus hydrophiles. Les $HULIS_T$ sont un puits d'ozone plus efficace que les standards d'acides humiques et fulviques. Ce mécanisme peut avoir une importance dans le budget de l'ozone, notamment dans des milieux où les $HULIS_T$ représentent une fraction majeure de l'aérosol (panache de feux de biomasse, milieu urbain pollué en hiver etc.) [*Baduel et al.*, 2011].

3.3.4. Non réactivité de la matière organique dans les précipitations

Une autre étude tend à montrer que la photo-activité de la matière organique dissoute dans l'eau de pluie (HULIS inclus) est négligeable quant à la génération d'espèces réactives (faible production de radicaux OH par la matière organique) [*Albinet et al.*, 2010]. Cette étude souligne aussi la différence de réactivité entre les eaux de surface où la matière organique dissoute est fortement réactive (notamment les substances humiques) et le brouillard, les nuages et la pluie pour lesquels la réactivité des mêmes substances est faible.

Résumé

Ces différentes études montrent l'implication potentielle des HULIS dans la réactivité atmosphérique. Ces études prennent en compte peu de mécanismes réactionnels et les concentrations en HULIS mises en jeu ne sont pas celles que l'on retrouve en milieu naturel, leurs conclusions sont donc à valider en conditions réelles.

4. *Sources potentielles des HULIS*

4.1. Evolution saisonnière de la concentration en HULIS

Les concentrations en HULIS dans l'atmosphère diffèrent suivant le site de mesure, la saison ou encore la méthode de mesure employée. Les concentrations en $HULIS_{WS}$ dans l'atmosphère sont généralement comprises entre 0.01 µgC.m^{-3} et 5 µgC.m^{-3}. Les valeurs très faibles correspondent à des environnements propres de type marin ou de haute altitude [*Cavalli et al.*, 2004; *Feczko et al.*, 2007], viennent ensuite les sites ruraux avec des valeurs comprises entre 0.1 et 1.5 µgC.m^{-3}, les sites urbains avec des concentrations entre de 0.5 et 2 µgC.m^{-3} [*Baduel et al.*, 2010] et enfin les épisodes de feux de biomasse (qu'ils soient en milieux ruraux ou urbains) pouvant générer des concentrations en HULIS jusqu'à 6 µgC.m^{-3} [*Mayol-Bracero et al.*, 2002]. Les HULIS représentent une fraction importante de la matière organique soluble (WSOC), avec une masse contribuant entre 20 et 50% du WSOC pour l'aérosol rural [*Havers et al.*, 1998; *Facchini et al.*, 1999; *Decesari et al.*, 2001; *Kiss et al.*, 2002], urbain [*Baduel et al.*, 2010; *Krivácsy et al.*, 2008; *Salma et al.*, 2008], marin [*Cavalli et al.*, 2004] et de feux de biomasse [*Mayol-Bracero et al.*, 2002; *Decesari et al.*, 2006].

En revanche peu d'études portent sur l'évolution annuelle de la concentration en HULIS, le projet Carbosol a mesuré la concentration en HULIS sur six sites différents en Europe pendant deux ans. Il en ressort une évolution saisonnière de la concentration en HULIS avec deux maxima : un en été pour les sites d'altitudes (par exemple Sonnblick, 3100m) et l'autre en hiver pour les sites de surface [*Feczko et al.*, 2007]. D'autres études de sites continentaux de surface en milieu urbain révèlent aussi la même saisonnalité, avec des concentrations fortes en hiver et plus faibles en été [*Baduel et al.*, 2010; *Krivácsy et al.*, 2008] (Figure 13). Des variations saisonnières dans le signal d'absorption des UV par la matière organique soluble (WSOC) ont été aussi mises en évidence avec une augmentation de l'absorbance en hiver corrélée avec les teneurs en lévoglucosan [*Hecobian et al.*, 2010]. Les HULIS étant un composant important du WSOC et de bons absorbeurs dans le domaine des UV, il est probable que cette évolution soit liée à leur présence.

Ces variations saisonnières attestent de deux sources majeures distinctes des HULIS. La première source mise en évidence est la combustion de biomasse [*Mayol-Bracero et al.*, 2002], cette source est souvent considérée comme source primaire des HULIS dans la littérature. La seconde hypothèse considère les HULIS comme des constituants de l'aérosol organique secondaire, générés dans la troposphère par divers processus de formation à partir de précurseurs biogéniques ou anthropiques [*Gelencsér et al.*, 2002].

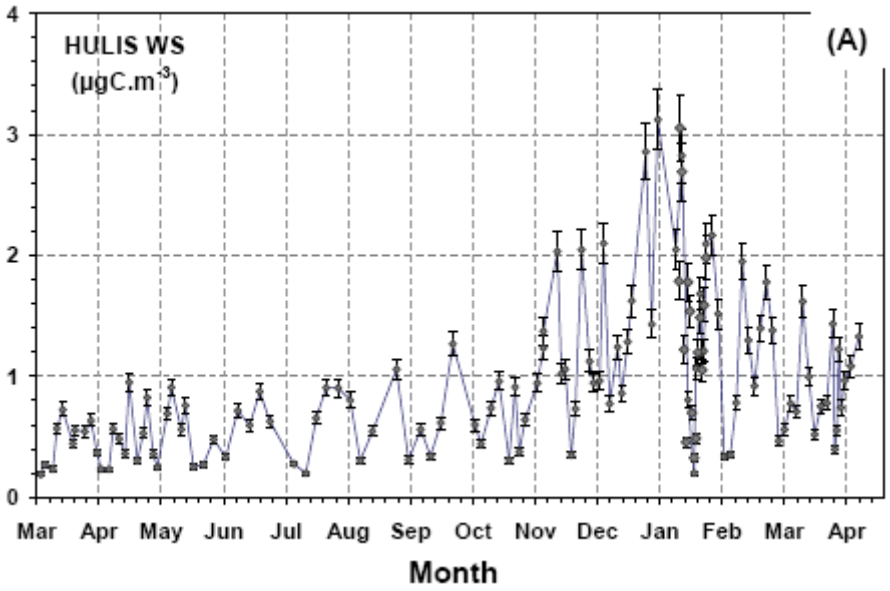


Figure 13 : Evolution annuelle des concentrations en HULIS$_{WS}$ à Grenoble [*Baduel et al.*, *2010].

4.2. Sources primaires des HULIS

Plusieurs sources primaires potentielles sont avancées pour expliquer les concentrations en HULIS, telles que des émissions terrestres [*Simoneit*, 1980], marines [*Calace et al.*, 2001b; *Cavalli et al.*, 2004] et les feux de biomasse [*Mukai and Ambe*, 1986; *Facchini et al.*, 1999; *Mayol-Bracero et al.*, 2002; *Salma et al.*, 2010]. Les sources terrestres ne sont pas considérées comme une source crédible pour les HULIS dans l'aérosol atmosphérique du fait des propriétés physico-chimiques différentes des acides humiques terrestres ou aquatiques.

Les sources marines peuvent avoir leur importance pour les régions côtières, avec une émission de substances humiques passant de la phase aqueuse à la phase gaz par éclatement des bulles à la surface de l'océan puis un possible transport par formation de complexes avec le sel de mer [*O'Dowd et al.*, 2004] mais les études traitant de ce phénomène sont peu nombreuses [*Cavalli et al.*, 2004; *Krivácsy et al.*, 2008].

Les feux de biomasse sont la source primaire majeure des HULIS. De nombreuses corrélations ont été établies entre les concentrations en HULIS et celles de traceurs de la combustion de biomasse tel que le lévoglucosan [*Mukai and Ambe*, 1986; *Krivácsy et al.*, 2006; *Feczko et al.*, 2007]. Différents mécanismes sont évoqués pour la génération d'HULIS lors de la combustion de biomasse :

- Mise en suspension dans l'atmosphère de dérivés de substances humiques présents dans le sol.
- Transformation chimique et dégradation thermique de biopolymères tels que la cellulose et la lignine.
- Recombinaisons et réactions de condensation entre des produits primaires de combustion de faible masse moléculaire [*Mayol-Bracero et al.*, 2002].

Ces études confirment le lien entre les HULIS et la combustion de biomasse, ces relations sont vérifiées pour de nombreux sites d'étude urbains pendant la période hivernale [*Baduel et al.*, 2010; *Feczko et al.*, 2007; *Krivácsy et al.*, 2006]. Cette source est considérée dans la littérature comme primaire malgré que certains mécanismes de réaction décris par *Mayol-Bracero et al.* [2002] sont d'ordre secondaire comme la condensation de gaz non brûlés. Ces processus se déroulant juste après la combustion, nous conserveront le terme « primaire » pour les sources d'HULIS issues de combustion de biomasse et ainsi ne pas créer de confusion avec la littérature existante.

4.3. Sources secondaires des HULIS

4.3.1. Formation des aérosols organiques secondaires

L'aérosol organique secondaire (SOA) représente environ 80% de la masse total de l'aérosol organique [*Kanakidou et al.*, 2005; *Gelencser et al.*, 2007; *Spracklen et al.*, 2011]. Les plus importantes sources d'espèces organiques réactives sont les émissions d'isoprène et de terpènes [*Andreae and Crutzen*, 1997]. De manière simplifiée, les SOA sont produits par oxydation de précurseurs gazeux anthropiques ou biogéniques (toluène, monoterpènes etc …) en composés semi-volatiles, il s'en suit des processus de transfert de masse entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Ce transfert peut s'effectuer par nucléation, condensation ou dissolution. La nucléation est le transfert de l'état gazeux à l'état liquide/solide de façon homogène. Les processus de condensation concernent les processus réversibles de transfert entre l'état gazeux et la matière condensée (liquide, solide) par interactions physiques et/ou chimiques entre la molécule en phase gaz et la surface d'un aérosol préexistant (réactions hétérogènes GasSOA, Figure 14). Le dernier mécanisme est la dissolution de la molécule en phase gazeuse dans la phase liquide de l'eau des nuages ou de l'aérosol humide puis réaction avec d'autres composés (AqSOA, Figure 14).

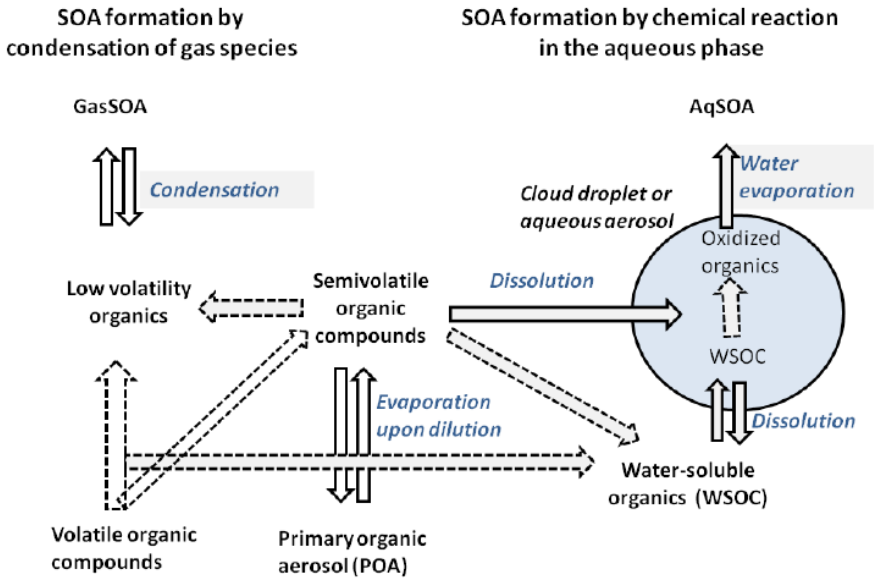


Figure 14 : Schéma des différents processus de formation de l'aérosol organique secondaire (SOA) [*Ervens et al., *2011].

Jusqu'à une période récente le mécanisme considéré comme prépondérant pour la formation de SOA était une production dans la phase gaz, suivie d'une conversion gaz/particule (voie GasSOA). Les dernières études ont mis en évidence l'importance de la formation de SOA dans l'eau des nuages et l'aérosol humide (AqSOA) [*Ervens et al.*, 2011; *Tan et al.*, 2012]. Ce mécanisme de formation peut conduire à la création d'oligomères et de composés de haut poids moléculaire qui n'existent pas en phase gaz mais contribuent de manière importante à la masse totale de SOA. Cette voie de production AqSOA contribue presque autant en masse à la formation de SOA que la voie GasSOA [*Ervens et al.*, 2011]. L'ignorance des processus de formation organique secondaire en phase aqueuse (AqSOA) est probablement responsable de la sous-estimation de la quantité de SOA par les modèles [*Simpson et al.*, 2007].

4.3.2. Mécanisme de formation secondaire des HULIS

De nombreux processus secondaires ont été proposés, sur la base d'études effectuées pour la plupart en laboratoire, pour la formation d'HULIS ou d'oligomères. Ces mécanismes se déroulent principalement en phase aqueuse à partir de différents précurseurs.

Réactions en phase gaz

Les premières études sur la formation d'HULIS secondaire suggèrent que les HULIS pourraient être formés par évaporation, condensation et polymérisation dans la phase aérosol de molécules polaires et de faible masse moléculaire issues de la dégradation de débris organiques du sol ou d'autres sources anthropiques ou naturelles [*Gelencsér et al.*, 2002]. Cette théorie est basée sur la comparaison de la structure chimique des substances humiques terrestres ou aquatiques avec celle des HULIS et implique uniquement des flux de matière entre le sol et l'atmosphère, aucune preuve de ces mécanismes n'a été confirmée à ce jour. Des réactions hétérogènes avec des composés insaturés tels que l'isoprène ou les terpènes à la surface de particules et catalysées par la présence d'acide sulfurique dans l'aérosol sont aussi évoquées [*Limbeck et al.*, 2003; *Gao et al.*, 2004].

Réactions en phase aqueuse

Les études plus récentes privilégient les mécanismes de production de la voie AqSOA. Certains produits de la photochimie en phase gaz peuvent se solubiliser dans l'eau des nuages, du brouillard ou de l'aérosol hydraté et ensuite réagir pour former des oligomères. La formation d'oligomère est mise en évidence par des expériences en laboratoire à partir de différents composés : le glyoxal [*Carlton et al.*, 2007; *Lim et al.*, 2010; *Tan et al.*, 2010], le méthylglyoxal [*Altieri et al.*, 2008; *Tan et al.*, 2010], l'acide pyruvique [*Altieri et al.*, 2006], la méthacroleine (MACR) [*Liu et al.*, 2009, 2012; *El Haddad et al.*, 2011] et le méthyvinyle kétone (MVK) [*Zhang et al.*, 2010; *Liu et al.*, 2012]. Ces composés sont tous issus de l'oxydation en phase gaz de précurseurs anthropiques (aromatique, acétylène) ou biogéniques (isoprène).

Lim et al. [2010] ont comparé les réactions possibles avec comme précurseur le glyoxal dans deux environnements réactionnels différents : l'aérosol hydraté et les gouttelettes dans le nuage ou le brouillard. Dans le nuage, le glyoxal réagit avec les radicaux OH pour former irréversiblement de l'acide oxalique, le glyoxal n'ayant pas réagi forme de façon réversible des oligomères à travers la catalyse acide de l'hémiacetal pendant la formation ou l'évaporation du nuage. Dans l'aérosol hydraté des réactions irréversibles avec les radicaux OH produisent des oligomères ou HULIS par réactions radical-radical. Ces oligomères ont des ratios O/C de 1.2 (pour une échelle m/z comprise entre 200-500 Da) et sont similaires à ceux des HULIS [*Lim et al.*, 2010]. D'autres études similaires ont été menées par *Tan et al.* [2010] et *Liu et al.* [2012] avec comme précurseurs le méthylglyoxal, la MVK et la MACR et des radicaux OH, elles concluent aussi à une production importante d'oligomères dans l'aérosol hydraté, ces oligomères ont des masses moléculaires allant jusqu'à 1400 Da.

Altieri et al. [2008] ont observé la production de monomère et d'oligomère dans des réactions mettant en jeu le méthylglyoxal et des radicaux OH dans des conditions similaires à celles du nuage. Ces oligomères ont un ratio (OM:OC) moyen de 2, ce qui correspond aux valeurs mesurées pour les HULIS (1.92 [*Kiss et al.*, 2002]). Le processus de formation proposé est une oligomérisation par estérification des acides organiques monomères (acides oxaliques). Chaque série d'oligomères est créée à partir d'un monomère d'acide organique, lui- même formé par réaction radicalaire entre le méthylglyoxal et des radicaux OH. Le monomère initial augmente en masse moléculaire et en contenu en oxygène par estérification avec un acide hydroxyle ($C_3H_6O_3$), ce qui créé des oligomères espacés de environ 72 Da ($C_3H_4O_2$) à partir du monomère parent [*Altieri et al.*, 2008].

Les expériences en laboratoire évoquées ci-dessus ont été réalisées pour des précurseurs uniques et des concentrations en DOC très élevées, échelonnées entre 17 et 1800 $mg.L^{-1}$, ce qui ne reflète pas les conditions réelles. *Liu et al.* [2011] ont mené l'expérience la plus poussée à ce jour dans une chambre à brouillard pour une mixture de plusieurs précurseurs et des concentrations plus proches des conditions réelles avec un DOC de 0,4 $mg.L^{-1}$. Trois différents VOCs (isoprène, α-pinène et 1,3,5 triméthylbenzène TMB) sont photo-oxydés par des NOx en phase gaz, un transfert en phase aqueuse est ensuite réalisé suivi d'une photo-oxydation en présence de radicaux OH de l'extrait soluble puis d'une étape de nébulisation pour simuler les processus d'évaporation dans le nuage. Des analyses avec un spectromètre de masse pour aérosol (AMS) et H-TDMA sont effectuées entre chaque étape de l'expérience. Les résultats mettent en évidence l'importance de la concentration initiale des composés et des processus en phase aqueuse sur les propriétés du SOA. Les particules sont plus hygroscopiques après les processus de photo-oxydation en phase aqueuse. Les oligomères obtenus ont des tailles inférieures à ceux des études précédentes : entre 150 et 300 Da contre des valeurs pouvant aller jusqu'à 1400 Da dans les autres études. Ces valeurs sont proches de celles observées pour les HULIS par *Kiss et al.* [2003] (voir section 2.2.1).

Résumé et conclusion

Les sources et les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la production d'HULIS sont vraisemblablement différents suivant la saison : des émissions primaires par la combustion de biomasse sont les sources majeures en hiver tandis que des processus de formations secondaires sont avancés pour l'été (Figure 15). De nombreux processus conduisant à la formation d'oligomères sont mis en avant, ces mécanismes se déroulent en phase aqueuse et probablement dans l'aérosol hydraté plutôt que lors de processus de formation ou d'évaporation du nuage. Un consensus semble être établi pour les précurseurs de ces oligomères qui sont dérivés de la photo-oxydation des VOCs et plus particulièrement de sous-produits de l'isoprène (Figure 15). Les oligomères obtenus ont des similarités en termes de masse moléculaire ou de ratios O/C ou (OM OC) avec les HULIS. En revanche toutes les études sont menées en laboratoire et aucune ne fait de lien direct avec les HULIS en mettant en place un protocole d'extraction des HULIS tel qu'il est réalisé pour les études en conditions réelles.

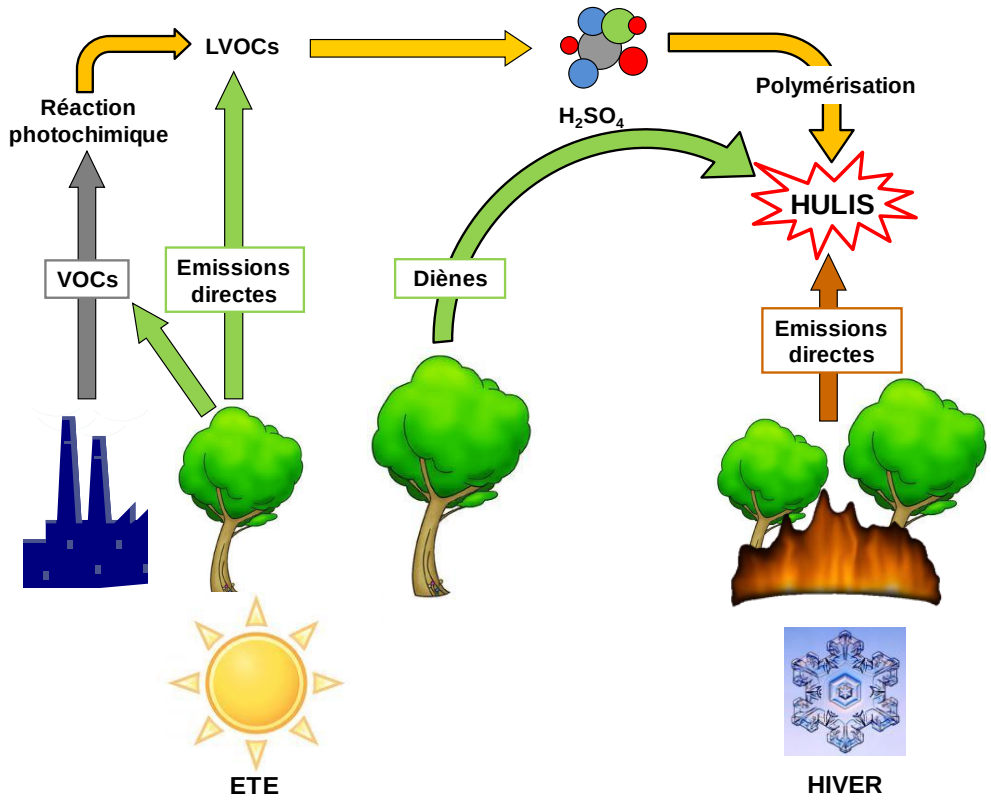


Figure 15 : Schéma bilan des sources et processus de formation potentiels des HULIS.

5. *Etudes des HULIS dans la neige et la glace*

5.1. Concentrations en HULIS dans la neige et la glace

Les concentrations en espèces chimiques dans la neige ou la glace seront exprimées en ppb ou ppbC massique (notées ppb ou ppbC) tout au long de ce manuscrit. Les études s'intéressant aux HULIS dans les précipitations sont peu nombreuses et aucune ne donne de valeurs pour les concentrations. On peut en revanche trouver quelques études qui mentionnent la présence de substances humiques et d'HULIS dans le manteau neigeux antarctique [*Calace et al.*, 2005; *France et al.*, 2011], arctique [*Beine et al.*, 2011; *Voisin et al.*, 2012] (Tableau 2). Pour la neige fraiche en Antarctique, les valeurs en acides fulviques sont comprises entre 16 et 397 ppb pour les sites côtiers et entre 25 et 146 ppb pour les sites loin de la côte [*Calace et al.*, 2005], ce qui correspond à des valeurs comprises entre 8 et 210 ppbC si on prend en compte le pourcentage de carbone du standard SRFA (52.44 %). Pour le manteau neigeux arctique, à Barrow, des concentrations en HULIS de 1 à 16 ppbC sont relevées, ce qui représente entre 2 et 15% du carbone organique dissous (DOC) [*Beine et al.*, 2011; *Voisin et al.*, 2012]. Si on s'intéresse aux archives climatiques que sont les carottes de glace, seule une étude atteste la présence d'HULIS dans la glace [*Legrand et al.*, 2007b]. Ces mesures préliminaires concernent une carotte de glace du Col du Dôme (Alpes, massif du Mont-Blanc) et environ dix échantillons datés entre 1900 et 1990. La méthode de quantification employée est très différente de la nôtre : la concentration est déterminée en mesurant l'absorbance de la fraction HULIS à deux longueurs d'onde puis en utilisant une courbe de calibration réalisée à partir de quelques échantillons d'HULIS atmosphériques et reliant absorbance et concentration [*Lukács et al.*, 2007]. Le problème étant que l'absorbance varie suivant l'origine de l'échantillon, ce qui donne de fortes incertitudes quant à cette méthode. *Lukács et al.* [2007] estiment que la variation de l'absorbance spécifique pendant l'étape de calibration est inférieure à un facteur deux, ce qui n'est pas négligeable. La limite de détection est proche de 20 ppb pour un volume typique de 100 mL et les blancs de décontamination sont de 50 ± 30 ppb. Les résultats donnent des valeurs comprises entre 860 ppb pour les années 1990 et 130 ppb pour le début du XXème siècle [*Legrand et al.*, 2007b].

Nom de la fraction	Extraction	Quantification	Lieu et nature	Concentration	Références
Acides fulviques	Résine XAD-8	Mesure de la masse	Côte Antarctique, neige fraiche	16 – 397 ppb	[*Calace et al.*, 2005]
Acides fulviques	Résine XAD-8	Mesure de la masse	Antarctique, neige fraiche	25 – 146 ppb	[*Calace et al.*, 2005]
$HULIS_{WS}$	Résine DEAE	TOC	Arctique, neige	1 – 16 ppbC	[*Voisin et al.*, 2012]
HULIS	Résine SPE	Optique UV-VIS	Alpes, glace	130 – 860 ppb	[*Legrand et al.*, 2007b]

Tableau 2 : Bilan des études des substances humiques dans la neige ou la glace.

Ces différentes études mettent en évidence l'incohérence des concentrations en HULIS ou substances assimilées. Les valeurs pour l'Antarctique sont notamment plus de dix fois supérieures à celles de l'Arctique. Ces incohérences traduisent des méthodes d'extraction et de quantification inadaptées à la mesure des HULIS dans la neige ou la glace.

5.2. Propriétés optiques

L'absorption du rayonnement dans la neige ou la glace est généralement attribuée au black carbon (BC). Récemment, une fraction n'étant pas du BC et absorbant entre 20 et 50% de la lumière dans le manteau neigeux ou la glace, a été mise en évidence [*Doherty et al.*, 2010; *Grenfell et al.*, 2011]. L'empreinte chimique de cette fraction indique que le Brown Carbon est la source principale de cette absorption [*Hegg et al.*, 2010]. Le terme Brown Carbon n'est pas très bien défini, il regroupe des espèces organiques colorées absorbant la lumière et issues probablement de la combustion de la lignite et de la biomasse [*Andreae and Gelencsér*, 2006; *Lukács et al.*, 2007]. Une part importante de cette fraction peut être reliée aux HULIS, l'évolution saisonnière étant similaire [*Lukács et al.*, 2007]. L'absorption UV-visible des impuretés (insolubles) dans la neige de Dôme C est cohérente avec la combinaison linéaire de l'absorption du BC et des HULIS [*France et al.*, 2011]. L'absorption de la lumière concerne la fraction soluble et insoluble des HULIS. Une seule étude mentionne l'extraction des HULIS et a ensuite déterminé de manière isolée leur absorbance. Cette absorbance dans le manteau neigeux arctique est importante avec des valeurs de 18% entre 220-600 nm et 48% entre 300-450 nm de l'absorption totale de la lumière par les espèces solubles dans le manteau neigeux [*Beine et al.*, 2011; *Voisin et al.*, 2012]. Les sources évoquées des HULIS responsables de cette absorbance sont les feux de biomasse. Ces informations, qui nécessitent beaucoup de futurs travaux, confirment néanmoins l'importance des HULIS dans le bilan radiatif, qu'il soit du manteau neigeux ou de l'atmosphère.

5.3. Photochimie

Les substances humiques sont impliquées dans des réactions photochimiques se produisant dans ou à la surface du manteau neigeux. Des expériences en laboratoire décrivent une augmentation de la conversion de dioxyde d'azote (NO_2) en acide nitreux (HONO) en présence d'acide humique et de lumière. La présence d'acide humique est essentielle dans la production et donc l'émission d'HONO depuis le manteau neigeux. Cette émission impacte le budget des NO_x ,OH et O_3 dans les couches superficielles de l'atmosphère [*Beine et al.*, 2008; *Bartels-Rausch et al.*, 2010]. Les substances humiques favorisent la réduction du mercure divalent Hg(II) en Hg(0) et entraînent son émission depuis le manteau neigeux vers l'atmosphère. Les acides humiques augmentent le relargage de mercure du manteau neigeux sous irradiation [*Bartels-Rausch et al.*, 2011]. Les études sur l'implication des substances humiques dans la photochimie n'en sont qu'à leur début, seul les standards de substances humiques ont été utilisés jusque là mais les premiers résultats laissent à penser que les HULIS sont des composés affectant de manière significative la photochimie du manteau neigeux.

6. *Objectifs et méthodologie*

Une meilleure compréhension du système climatique terrestre est un des enjeux majeurs de ce début du XXIème siècle. L'implication des aérosols et en particulier de la fraction organique de ceux-ci dans le bilan radiatif de la Terre reste encore peu connue. Les HULIS sont une composante significative de la fraction organique de l'aérosol et sont, qui plus est, impliqués dans les effets directs et indirects de l'aérosol sur le climat.

En dépit de leur importance dans l'établissement du bilan radiatif terrestre, les HULIS sont peu documentés en ce qui concerne leur concentration à l'échelle globale, leur évolution temporelle et leurs sources. Dans le but de faire des estimations raisonnables des différentes sources et de leur comportement dans un contexte de changement climatique, il est nécessaire de valider les scénarios d'émissions passées par des données actuelles.

Susceptibles d'être piégés dans les précipitations solides qui s'accumulent dans les glaciers alpins de haute altitude, les enregistrements des HULIS dans les carottes de glace doivent contenir des informations importantes sur les sources, l'origine, l'évolution temporelle et la contribution respective des sources biogéniques et anthropiques. L'établissement de la première base de données des HULIS sur le XXème siècle est susceptible de fournir des informations aidant à la compréhension de la chimie atmosphérique mais peut aussi servir à valider les scénarii d'émissions des précurseurs de l'aérosol organiques sur les dernières décennies avant d'essayer de les appliquer aux futures projections climatiques.

Les objectifs de cette thèse sont donc :

- Développer et mettre en œuvre une méthode de mesure fiable des HULIS dans la glace
- Mesurer le contenu en HULIS d'une carotte de glace du col du Dôme
- Analyser les données récoltées dans le but d'obtenir des informations sur l'évolution temporelle, les sources ou encore la structure chimique des HULIS.

CHAPITRE 2.

Méthode expérimentale de mesure des HULIS$_{WS}$ dans la glace

1. Mesure des HULIS$_{WS}$ dans l'atmosphère, protocole de base [Baduel et al., 2009]..... - 39 -
1.1. Mise en solution du filtre..... - 39 -
1.2. Extraction des HULIS$_{WS}$ sur résine échangeuse d'ions..... - 39 -
1.2.1. Principe de la résine échangeuse d'anions DEAE..... - 39 -
1.2.2. Protocole d'extraction des HULIS$_{WS}$ dans l'atmposhère..... - 40 -
1.3. Protocole de quantification des HULIS$_{WS}$ dans l'atmosphère..... - 43 -

2. Mesure des HULIS$_{WS}$ dans la glace ..... - 44 -
2.1. Modification du dispositif expérimental ..... - 44 -
2.1.1. Lavages et blanc résine ..... - 44 -
2.1.2. Etape de concentration de l'échantillon sur la résine..... - 45 -
2.1.3. Elution des composés ..... - 46 -
2.1.4. Quantification de l'échantillon..... - 47 -
2.1.5. Conclusion..... - 48 -

3. Validation de la méthode expérimentale..... - 49 -
3.1. Tests préliminaires ..... - 49 -
3.2. Les tests de rendements d'extraction..... - 50 -
3.2.1. Choix du standard ..... - 50 -
3.2.2. Rendement d'extraction..... - 50 -
3.3. Tests de contamination..... - 52 -
3.3.1. Découpage et fonte des échantillons de glace..... - 52 -
3.3.2. Stockage de l'extrait d'HULIS$_{WS}$..... - 54 -
3.4. Bilan ..... - 55 -

Ce chapitre présente la méthode employée pour extraire et quantifier les $HULIS_{WS}$ des échantillons atmosphériques puis les modifications apportées pour permettre la mesure des $HULIS_{WS}$ dans la glace et enfin la validation expérimentale de la nouvelle méthode.

1. *Mesure des $HULIS_{WS}$ dans l'atmosphère, protocole de base [*Baduel et al., *2009]*

Le protocole décrit ci-dessous comporte les étapes suivantes :

- Mise en solution du filtre.
- Extraction des $HULIS_{WS}$ sur résine échangeuse d'ions DEAE.
- Mesure du contenu en carbone de l'extrait d' $HULIS_{WS}$ avec un analyseur de carbone organique total (TOC).

Ces étapes sont succinctement décrites ci-dessous, en mettant l'accent sur leurs limitations vis à vis d'échantillons moins concentrés tels que des échantillons de précipitation.

1.1. Mise en solution du filtre

Un poinçon rectangulaire d'une surface de 1.5 cm² de filtre est préalablement prélevé sur les filtres atmosphériques de surface (S_{filtre}) pour être directement analysé par une méthode thermo-optique du carbone, afin de connaitre la quantité de carbone par cm² de filtre. On sait que le WSOC représente entre 50 et 80% de OC *[Pio et al., 2007]*. Une surface ($S_{poinçon}$) comprise entre 3 et 11.33 cm² de filtre est ensuite mise en solution dans un volume ($V_{solution}$) par agitation puis filtration, de manière à avoir une concentration en carbone soluble de l'ordre de 5 ppm. Alternativement à une augmentation de la surface de filtre utilisée, on peut également intervenir sur le volume d'air échantillonné ($V_{pompé}$) pour assurer cette concentration en carbone soluble dans l'eau de la solution d'extraction. La teneur généralement observée en $HULIS_{WS}$ étant comprise entre 20 et 50% du WSOC [*Baduel et al.*, 2010], on sait alors que l'extraction dans un volume ($V_{extrait\ HULIS}$) de 1.5 mL des HULIS de cette solution initiale donnera une masse de carbone ($m_{HULIS\ extrait}$) de ~2 µg.

1.2. Extraction des $HULIS_{WS}$ sur résine échangeuse d'ions

1.2.1. Principe de la résine échangeuse d'anions DEAE

Cette résine est composée de groupements diéthylaminoéthyles (DEAE) greffés sur une matrice insoluble de type sépharose, qui est un polysaccharide analogue à la cellulose (Figure 16). Ces groupements sont des amines tertiaires dont la charge dépend du pH du milieu. Quand le pH est inférieur au pK_a (9.5) des groupements diéthylaminoéthyles (conditions acides), ces derniers sont sous formes acides ($-NH^+$). A contrario lorsque les conditions du milieu sont basiques, les

groupements se présentent sous la forme basique (-N). Pour que la neutralité de la résine soit maintenue en condition acide des contre-ions sont présents, qui peuvent être échangés de façon réversible avec des espèces chargées négativement. Les interactions mises en jeu entre la résine et les anions sont de type électrostatique, l'affinité de la résine vis à vis des différents anions présents définissant sa sélectivité. En effet, si le pH du milieu est inférieur au pK_a, la résine est chargée positivement et les composés chargés négativement sont donc retenus sur celle-ci. Plus l'espèce est chargée négativement plus son affinité avec la résine sera importante. La fonction acide carboxylique étant fortement polaire, plus une molécule possède de groupements acides plus elle sera retenue sur la résine. Si l'on reprend les fractions obtenues par la méthode de *Decesari et al.* [2000]: les composés neutres seront peu retenus, les mono acides un peu plus et ainsi de suite jusqu'aux polyacides (HULIS$_{WS}$). Pour désorber et éluer les espèces anioniques de la résine, il faut réduire ou annuler les interactions électrostatiques entre la résine et les composés adsorbés. Pour cela on peut soit augmenter le pH du milieu ; les espèces seront désorbées jusqu'à atteindre le pK_a, soit augmenter la concentration en contre-ions qui prendront alors la place des composés recherchés.

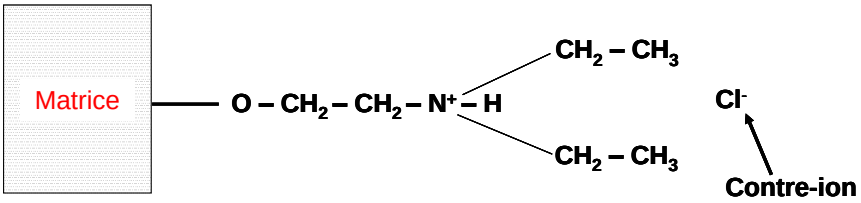


Figure 16 : Schéma de la résine DEAE.

1.2.2. Protocole d'extraction des HULIS$_{WS}$ dans l'atmposhère

La résine utilisée est une résine DEAE-Sépharose (GE Healthcare®, HiTrap™ DEAE FF, 0.7 cm DI x 2.5 cm de longueur). Elle peut supporter des flux compris entre 1 et 4 mL.min^{-1} avec une séparation optimale pour 1 mL.min^{-1} (valeur choisie dans le protocole de *Baduel et al.* [2009]). Le dispositif expérimental élaboré par *Baduel et al.* [2009] au LGGE pour l'extraction des HULIS$_{WS}$ dans des échantillons atmosphériques est le suivant (Figure 17).

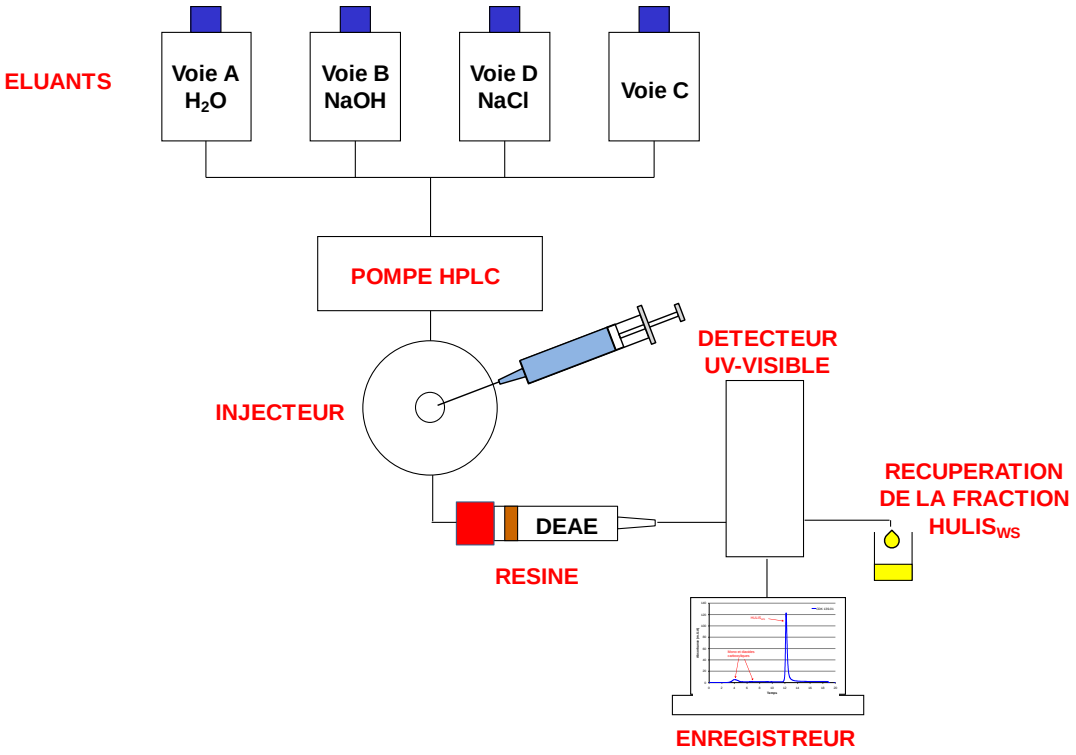


Figure 17 : Schéma du dispositif expérimental d'extraction et d'analyse en UV-Visible pour les mesures atmosphériques.

Le protocole d'extraction se détaille de la façon suivante :

1. Lavage de la résine (x1)
2. Blanc résine → TOC (x1)
3. Chargement de l'échantillon et élution → TOC (x4 échantillons différents)

Puis retour à l'étape 1.

Lavage de la résine

La résine étant pré-remplie avec une solution composée d'éthanol (20%) et d'acétate de sodium à 0.2 M, il est nécessaire d'effectuer plusieurs lavages avant sa première utilisation. Le lavage initial consiste à faire circuler 10 mL d'eau Elga® à travers la résine puis à effectuer 3 « runs » d'élution selon le protocole décrit ci-dessous. Les lavages suivants (lors de la mise en route de l'expérience en début de journée, ou entre deux séries de 4 échantillons) sont effectués en lançant le programme d'élution sans récupérer de fraction. Le blanc permet de quantifier la teneur en carbone du système « éluant, tuyau et relargage de la résine ». Le blanc résine est mesuré en effectuant une élution puis en quantifiant la fraction récupérée au TOC qui sera retranchée aux analyses suivantes. Ce blanc vaut 600 ± 250 ngC [*Baduel et al.*, 2009], soit une concentration $C_{blanc\ résine}$ de 400 ± 170 ppbC de carbone dans la fraction recueillie (1.5 mL).

Chargement de l'échantillon

Les paramètres intervenant dans l'adsorption de composés sur la résine sont la charge de la résine et des composés à fixer, l'accessibilité aux groupements diéthylaminoéthyles ainsi que le flux s'écoulant à travers la résine. Lors de l'injection, les échantillons atmosphériques sont dans des conditions de pH pour lesquelles la résine est sous forme protonée (pH 6). Les $HULIS_{WS}$ étant des polyacides, ils peuvent donc facilement s'adsorber sur la résine. Pour les échantillons atmosphériques, l'extrait est introduit dans le système HPLC à l'aide d'un injecteur comprenant une boucle d'injection de faible volume ($V_{injecté}$, quelques mL).

Procédure d'élution des différents composés

Une fois l'échantillon chargé sur la résine, on extrait les différents composés adsorbés. Premièrement on fait circuler 12 mL d'une solution de soude NaOH (J.T. Baker®, pro analysis) à 0.04 M à travers la résine, cette solution permettant d'éliminer les composés neutres ainsi que les mono et diacides retenus sur la résine. La soude rend le milieu fortement basique, ce qui a pour effet de déprotoner à la fois les mono et diacides mais aussi les groupements diéthylaminoéthyles de la résine. A pH 12 la résine est presque totalement sous sa forme neutre (non chargée). Les mono et diacides ne sont alors plus retenus et sont donc élués. En revanche les espèces fortement chargées comme les polyacides sont encore retenues, les ions OH^- n'étant pas des contre ions ayant une affinité suffisante avec la résine pour les remplacer.

Les ions Cl^- présentent une affinité plus grande pour la résine, ils sont donc d'excellents candidats pour jouer le rôle de contre-ion. L'injection de 6 mL d'une solution de NaCl à 1M (Normapur®) permet d'éluer rapidement les polyacides ($HULIS_{WS}$). La fraction $HULIS_{WS}$ est collectée deux minutes après le début de l'injection de la solution de NaCl et ce pendant 1.5 min, ce qui correspond à un volume ($V_{extrait\ HULIS}$) de 1.5 mL. La collecte est réalisée manuellement.

Un spectromètre UV-Visible est placé en série après la résine afin de vérifier que l'extraction est correcte et d'obtenir des informations complémentaires (voir chapitre 4). La fraction $HULIS_{WS}$ est quantifiée par un analyseur de carbone organique (TOC).

1.3. Protocole de quantification des $HULIS_{WS}$ dans l'atmosphère

L'instrument de mesure utilisé est le TOC-Vcsh (Shimadzu®). La limite de détection de l'appareil, mesurée en analysant une série d'échantillons d'eau ultra pure Elga® est de 100 ppbC. Dans les conditions décrites par [*Baduel et al.*, 2009], la limite opérationnelle de détection ($LOD_{TOCatmo}$) calculée en multipliant par 2 la déviation standard d'une série de 10 mesures de la concentration des blancs résine ($C_{blanc\ résine}$ = 400 ± 170 ppbC) est de 300 ppbC. Le protocole de quantification est le même que celui employé par [*Baduel et al.*, 2009] pour les mesures d'$HULIS_{WS}$ dans des échantillons atmosphériques. Le volume ($V_{extrait\ HULIS}$) et la méthode employée avec le TOC permettent d'effectuer un seul réplicat de la concentration en $HULIS_{WS}$. Le volume extrait ($V_{extrait\ HULIS}$) de la résine est prélevé avec un tube en Teflon® et placé dans une seringue. Une solution d'acide chlorhydrique est ajoutée (10% 2M HCl, Sygma-Aldrich®, ACS reagent) pour permettre la conversion du carbone inorganique en dioxyde de carbone qui est éliminé de la solution par bullage à l'azote (Alphagaz™ 1) pendant 1.5 minutes.

Après cette étape, 50 µL de la solution sont injectés dans un tube de combustion chauffé à 680°C dans lequel le carbone organique de la fraction $HULIS_{WS}$ est oxydé en dioxyde de carbone sur un catalyseur en platine. Un gaz porteur (azote) transporte ensuite les produits de combustion dans un déshumidificateur électronique (à l'intérieur duquel le gaz est refroidi et déshydraté) puis dans un piège à halogène. Finalement le gaz porteur amène les produits de combustion de la fraction $HULIS_{WS}$ jusqu'au détecteur infrarouge non dispersif (NDIR) où le dioxyde de carbone est quantifié. Une courbe de calibration exprimant la relation entre l'aire sous le pic d'absorbance du CO_2 et la concentration en carbone est utilisée pour obtenir la concentration de la fraction $HULIS_{WS}$ ($C_{extrait\ HULIS}$) en ppbC. Pour établir la courbe de calibration une série de solutions standards de sucrose est utilisée.

La valeur obtenue pour un échantillon est exprimée en ppbC contenu dans la fraction $HULIS_{WS}$. Il faut calculer la concentration atmosphérique (C_{atmo} en µgC.m^{-3}) en utilisant la formule suivante :

$$C_{atmo} = C_{extrait\ HULIS} \times V_{extrait\ HULIS} \times \frac{V_{solution}}{V_{injecté}} \times \frac{S_{filtre}}{S_{poinçon}} \times \frac{1}{V_{pompé}}$$

Avec

$$C_{extrait\ HULIS} = C_{extrait} - C_{blanc\ résine}$$

Et

$$m_{HULIS} = C_{extrait\ HULIS} \times V_{extrait\ HULIS}$$

La $LOD_{TOCatmo}$ de la concentration de l'extrait d'$HULIS_{WS}$ ($C_{extrait\ HULIS}$) dépend principalement de la valeur et de la variabilité des blancs ($C_{blanc\ résine}$ = 400 ± 170 ppbC) et non de la limite de détection du TOC (100 ppbC).

2. *Mesure des $HULIS_{WS}$ dans la glace*

2.1. Modification du dispositif expérimental

Les échantillons atmosphériques sont collectés sur des filtres. De ce fait, la quantité totale collectée sur le filtre, et donc la concentration dans le liquide d'extraction ($C_{extrait\ HULIS}$), peuvent être ajustées pour assurer une mesure facile en jouant sur le temps de pompage (et donc sur le volume $V_{pompé}$). Cette flexibilité n'existe pas dans le cas des échantillons liquides ou solides tels que les précipitations (pluie, neige et glace). Cependant, comme la mesure de la concentration en carbone est faite dans l'extrait ($C_{extrait\ HULIS}$) collecté en sortie de résine, et non dans le volume initial d'échantillon ($V_{échantillon}$), il est possible d'augmenter la sensibilité de la méthode en augmentant le volume de l'échantillon initial ($V_{échantillon}$). L'extraction de la fraction $HULIS_{WS}$ donnant alors lieu à une concentration de ceux-ci dans l'extrait. Une autre solution est d'améliorer la LOD_{TOC} en jouant sur différents paramètres ($C_{blanc\ résine}$, paramètre d'analyse du TOC, sensibilité de l'appareil). Augmenter la sensibilité du TOC en installant un catalyseur à haute sensibilité ayant une limite de détection théorique de 4 ppbC n'est pas possible à cause de la solution saline utilisée lors de l'élution des $HULIS_{WS}$, le sel restant piégé dans la laine du catalyseur haute sensibilité, bouchant ainsi le tube de combustion et faisant monter en pression tout le dispositif.

Les mêmes étapes (lavage, blanc résine, chargement de l'échantillon, élution et quantification) sont conservées mais certaines ont été adaptées :

- Lavages et blanc résine : modification du protocole d'extraction afin de baisser la LOD_{TOC}.
- Chargement de l'échantillon : ajout d'une étape de concentration permettant d'injecter des volumes élevés d'échantillons.
- Elution et quantification : augmentation du volume ($V_{extrait\ HULIS}$) et modification des paramètres d'analyse du TOC pour diminuer l'incertitude de mesure en réalisant des triplicats.

2.1.1. Lavages et blanc résine

Des lavages systématiques et un blanc résine sont effectués entre chaque échantillon. Le blanc résine est mesuré uniquement quand l'aire sous le pic d'absorbance des $HULIS_{WS}$ à 250 nm est inférieur à 7 m.U.A pour le lavage précédant le blanc résine (en général deux à trois lavages sont nécessaires avant un blanc résine). Cette séquence (deux à trois lavages et un blanc résine) est réalisée entre chaque échantillon. Elle permet d'améliorer la LOD_{TOC} de la méthode par un contrôle précis du niveau de blanc résine, au prix d'une durée d'analyse accrue, le programme d'élution durant 20 minutes.

2.1.2. Etape de concentration de l'échantillon sur la résine

Le dispositif expérimental décrit dans la section 1 a été modifié pour permettre une injection de grands volumes d'échantillon à travers la résine (Figure 18). La voie C (inutilisée lors de l'extraction des échantillons atmosphériques) est remplie avec l'échantillon de précipitation à analyser. Cette étape va permettre d'augmenter la concentration en carbone de la fraction HULIS$_{WS}$ récoltée par la suite, ce qui permet d'obtenir une valeur facilement mesurable avec le TOC. L'échantillon est envoyé à travers la résine à débit constant, les HULIS$_{WS}$ restant adsorbés sur la résine. Cette étape permet d'augmenter la quantité d' HULIS$_{WS}$ dans la résine afin d'obtenir une valeur facilement quantifiable au TOC.

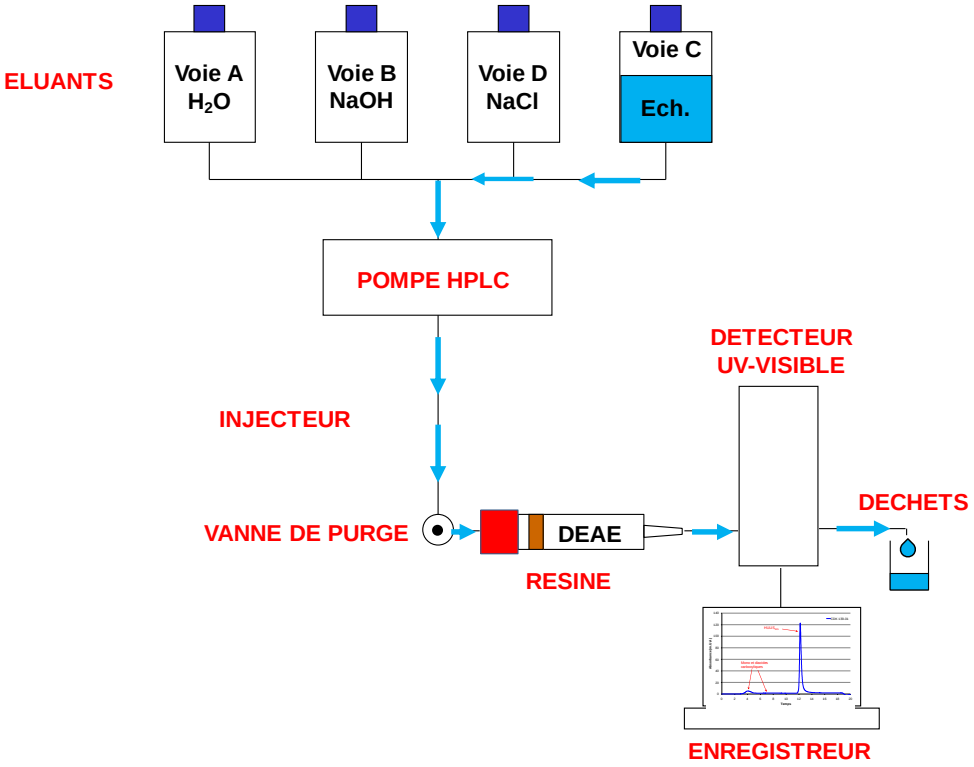


Figure 18 : Schéma du dispositif expérimental d'extraction pour les mesures dans la glace.

La modification du dispositif expérimental entraîne la formation d'un volume mort important. Ce volume mort correspond à la quantité de liquide déjà présente entre le flacon contenant l'échantillon et la résine (liquide dans les tuyaux, le dégazeur et la pompe) avant d'injecter notre échantillon. Il est important de déterminer ce volume mort afin de le purger correctement avant d'injecter notre échantillon. Sans cette étape de purge, l'échantillon précédent restant dans le dispositif serait envoyé vers la résine et fausserait nos analyses.

Pour déterminer ce volume mort il suffit d'injecter une solution de nitrate dans le dispositif sans la résine (celle-ci ne faisant pas parti de ce volume mort). Comme le nitrate absorbe fortement dans l'UV, il est aisément identifié au niveau du détecteur UV-Visible 10 min après son injection (Figure 19). Connaissant le débit (1mL.min^{-1}), le temps mis pour atteindre le maximum d'absorbance correspondant à la solution de nitrate permet de déterminer un volume mort égal à 13 mL.

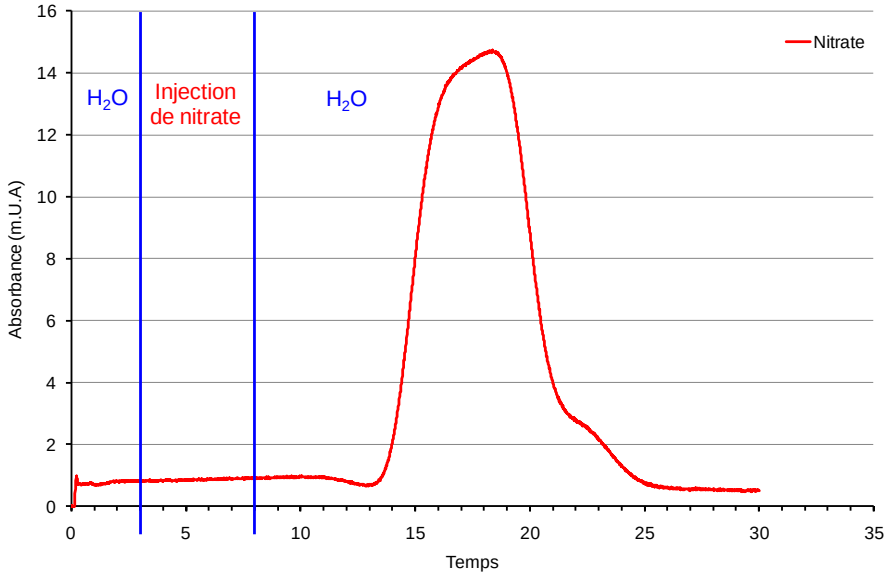


Figure 19 : Chromatographe d'une injection de nitrate.

Avant chaque injection d'échantillon, on purge donc le système en faisant circuler 13 mL d'échantillon jusqu'à la vanne de purge située juste avant la résine (Figure 18).

2.1.3. Elution des composés

La procédure d'élution des HULIS$_{WS}$ dans des échantillons de précipitation diffère peu de celle employée par *Baduel et al.* [2009] pour les échantillons atmosphériques et est détaillée dans la partie 1.2. Les concentrations des éluants sont les mêmes ainsi que le flux, seules les durées d'injection varient légèrement du fait de la modification du chargement de l'échantillon. Les étapes sont les suivantes :

- Elimination des composés non ciblés : les composés neutres sont éliminés de la résine par injection de 1 mL d'eau Elga®, 9 mL d'une solution de soude NaOH (J.T. Baker®, pro analysis) à 0.04 M désorbent ensuite les mono et diacides de la résine, ces composés ne seront pas analysés dans le cadre de cette thèse (Figure 20).
- Elution des HULIS$_{WS}$: ils sont élués rapidement en un seul pic avec injection de 7 mL d'une solution de sel NaCl à 1M (Normapur®). La fraction HULIS$_{WS}$ est collectée deux minutes après le début de l'injection de NaCl et ce pendant 2.3 min ce qui correspond à un volume collecté de 2.3 mL (figure 20). La fraction HULIS$_{WS}$ ainsi que les blancs résine sont collectés de manière automatique grâce à une vanne Valco®, ce qui permet d'éviter les erreurs de manipulations et d'obtenir un volume collecté ($V_{extrait\ HULIS}$) rigoureusement identique pour tous les échantillons. La fraction HULIS$_{WS}$ et les blancs résine sont conservés au congélateur ou analysés immédiatement après extraction.

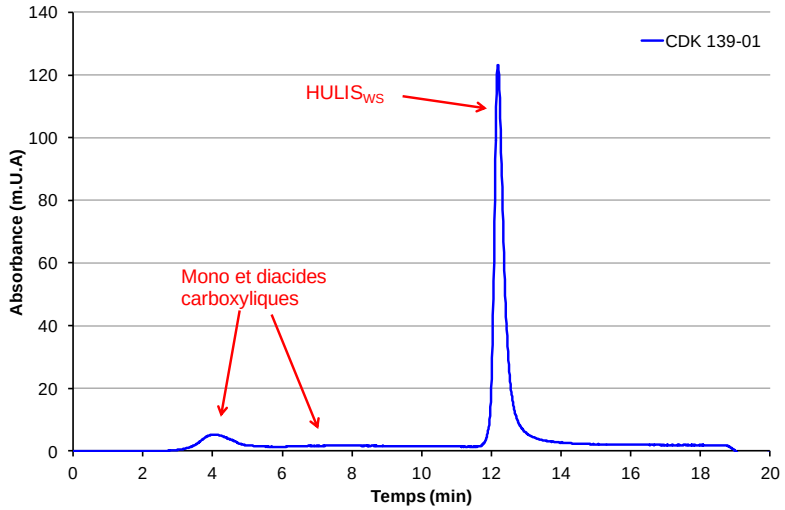


Figure 20 : Chromatogramme correspondant au protocole d'élution des différentes espèces.

2.1.4. Quantification de l'échantillon

Les modifications apportées vont permettre d'augmenter la précision de nos mesures. Le volume ($V_{extrait\ HULIS}$) recueilli lors de l'étape d'élution est de 2.3 mL. Ce volume, plus important que pour les mesures dans les échantillons atmosphériques nous permettra en modifiant les paramètres d'analyse du TOC d'obtenir trois mesures de quantification pour chaque échantillon contre une seule pour les mesures de C.Baduel. La première mesure est influencée par les lavages précédents chaque analyse, sa valeur n'est donc pas prise en compte. Des points de contrôle avec des solutions étalons de concentrations différentes sont effectués régulièrement. Avant chaque mesure d'échantillon, le blanc correspondant est analysé et sa valeur soustraite à la concentration de l'échantillon. Une correction de rendement est néanmoins nécessaire avant d'obtenir la valeur finale et définitive (voir section 3.2).

La valeur de la concentration ($C_{extrait\ HULIS}$) mesurée par le TOC est donnée en ppmC, le calcul pour remonter à la valeur de la concentration ($C_{HULISglace}$) en HULIS$_{WS}$ dans l'échantillon est le suivant :

$$C_{HULIS\text{glace}} = \frac{C_{extrait\ HULIS} \times V_{extrait\ HULIS}}{V_{échantillon}} \times \frac{1}{Rdt\ extraction}$$

$$\text{Avec} \quad C_{extrait\ HULIS} = C_{extrait} - C_{blanc\ résine}$$

2.1.5. Conclusion

La principale différence avec la méthode de *Baduel et al.* [2009] est l'étape de concentration de l'échantillon sur la résine avant de procéder à l'extraction de la fraction $HULIS_{WS}$. Des améliorations ont aussi été apportées en augmentant le nombre de lavage et en réalisant un blanc systématiquement entre chaque échantillon, cela permet d'augmenter la sensibilité de nos mesures, de contrôler le déroulement de l'élution des différents composés et de s'assurer de la stabilité de l'instrument réalisant la quantification. La collecte de la fraction $HULIS_{WS}$ et des blancs résine est automatisée pour plus de confort. Le volume récupéré a aussi été augmenté pour permettre plus de points de mesure lors de la quantification.

Le protocole d'extraction devient donc :

1. Lavage (2 à 3x)
2. Blanc résine → TOC
3. Purge de 13 mL d' échantillon
4. Chargement de l'échantillon (étape de concentration)
5. Elution de l'échantillon → TOC

Retour à l'étape 1.

Le dispositif expérimental complet avec les étapes d'extraction et de quantification est présenté (Figure 21).

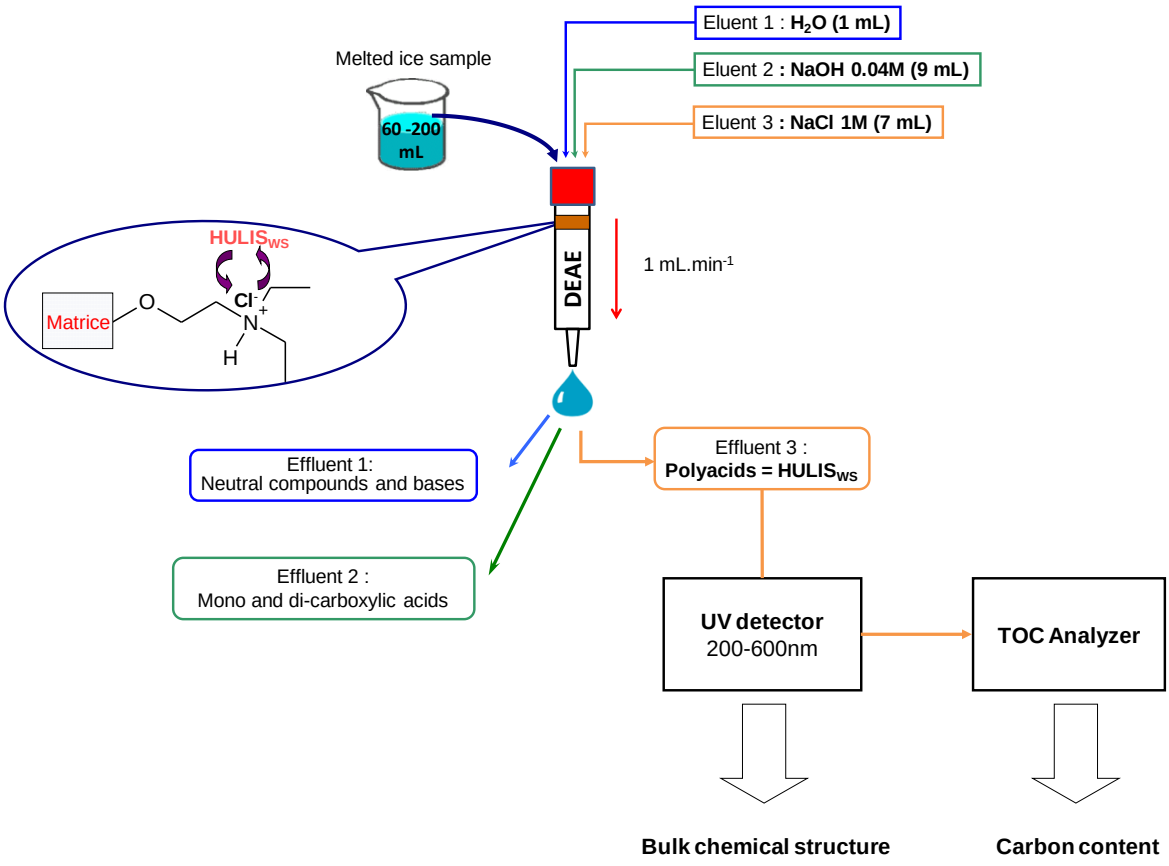


Figure 21 : Schéma résumé du dispositif expérimental complet pour les mesures d' $HULIS_{WS}$ dans la glace, les effluents 1 et 2 ne sont pas analysés dans le cadre de cette thèse.

3. *Validation de la méthode expérimentale*

Le calcul de la concentration en $HULIS_{WS}$ d'après la formule de la section 2.1.4 nécessite d'effectuer des tests afin de déterminer un volume d'échantillon ($V_{échantillon}$) adapté, de vérifier l'évolution du rendement ainsi que les possibles contaminations ...

3.1. Tests préliminaires

Le protocole de mesure de la section 0 a été appliqué pour des échantillons de précipitation afin de déterminer la $LOD_{TOCglace}$ et les gammes de concentrations en $HULIS_{WS}$. Ces concentrations permettent d'avoir une idée du volume initial à injecter ensuite lors de l'étape de concentration. Des échantillons de pluie, neige et de glace ont été analysés en WSOC et $HULIS_{WS}$. Les valeurs de blancs associées à tout le dispositif expérimental sont de 200 ± 50 ppbC. La limite opérationnelle de détection ($LOD_{TOCglace}$), calculée de la même façon que *Baduel et al.* [2009] vaut 100 ppbC (pour rapel $LOD_{TOCatmo}$ = 300 ppbC) . Les gammes de concentrations en $HULIS_{WS}$ sont de 25 à 280 ppbC pour la pluie, de 6 à 120 ppbC pour la neige et de 7 à 25 ppbC pour des échantillons de glace datés entre 1946 et 1953. Une relation linéaire peut être établie entre la concentration en WSOC et celle des $HULIS_{WS}$ (Figure 22), pour la pluie le ratio moyen $HULIS_{WS}$ /WSOC est de 10% et aux alentour de 6% pour la neige et la glace. Les mesures de WSOC pour la neige et la glace sont sûrement surestimées en raison du faible contenu en carbone organique difficilement mesurable dans les conditions d'analyse effective (catalyseur de basse sensibilité) pour les $HULIS_{WS}$ du TOC. Cette relation linéaire établie par ces tests permet de déterminer un volume ($V_{échantillon}$) minimum à injecter pour atteindre une concentration ($C_{extrait}$) suffisante pour une mesure correcte du contenu en carbone au TOC. Cette limite de quantification de $C_{extrait}$ est estimée à cinq fois la $LOD_{TOCglace}$ soit 500 ppbC, $C_{blanc\ résine}$ étant de 200 ± 50 ppbC. Les volumes caractéristiques pour des échantillons de glace dans ces conditions sont compris entre 60 et 250 mL suivant la concentration en DOC.

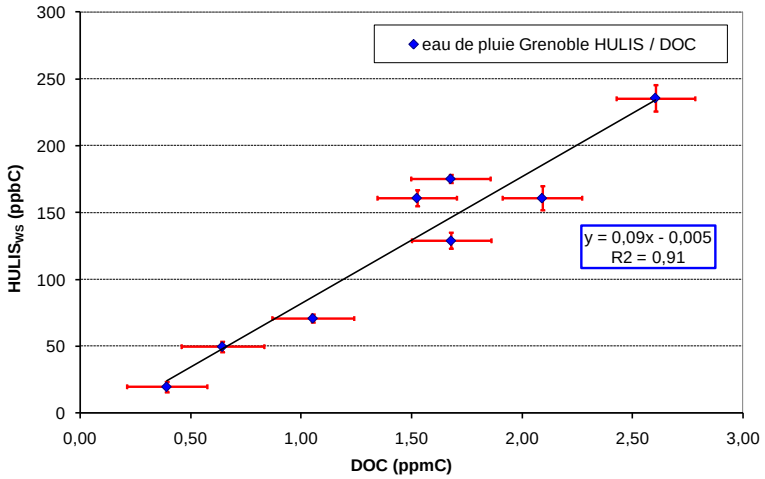


Figure 22 : Covariance des concentrations en $HULIS_{WS}$ (ppbC) et du DOC (ppmC).

3.2. Les tests de rendements d'extraction

3.2.1. Choix du standard

Le calcul du rendement d'extraction permet de valider l'efficacité de la méthode vis-à-vis des composés recherchés. Comme nous l'avons vu précédemment, il n'existe pas de standard d' $HULIS_{WS}$ dans le commerce. En revanche de nombreuses études spectroscopiques (RMN, IR, UV …) ont montré la présence de groupes fonctionnels similaires tels que les carbonyles, les acides carboxyliques et les hydroxyles chez les $HULIS_{WS}$ et les substances humiques ainsi qu'une structure carbonée semblable (cycles aromatiques et chaînes aliphatiques) [*Havers et al.*, 1998; *Zappoli et al.*, 1999; *Krivacsy et al.*, 2001, 2001; *Kiss et al.*, 2002; *Duarte et al.*, 2007]. Les analyses élémentaires pointent quand à elles les différences, avec généralement une structure plus aliphatique avec un degré d'oxydation plus faible pour les HULIS. Les substances humiques restent cependant les moins mauvais analogues disponibles et sont donc utilisés comme standard dans la littérature pour calculer les rendements d'extraction [*Havers et al.*, 1998; *Limbeck et al.*, 2005; *Feczko et al.*, 2007].

Beaucoup d'études portent sur les $HULIS_{WS}$ et leur méthode d'extraction mais très peu ont un regard critique sur leurs mesures en précisant les rendements d'extraction. *Limbeck et al.* [2005] donnent uniquement un rendement UV pour la première des deux étapes (séparation C18) de sa méthode d'extraction de la fraction $HULIS_{WS}$, il est de 70%. *Mancinelli et al.* [2007] indiquent un rendement de 73% au TOC pour sa méthode adaptée du protocole de *Decesari et al.* [2000] et enfin la procédure de *Baduel et al.* [2009] utilisant une résine DEAE a un rendement de 93% pour le TOC. Les standards le plus fréquemment employés et les mieux caractérisés sont les Acides Fulviques Suwannee River (SRFA) de l'IHSS® [*Havers et al.*, 1998; *Baduel et al.*, 2009]. Cependant d'autres études utilisent les acides humiques Fluka® [*Limbeck et al.*, 2005; *Feczko et al.*, 2007]. Les rendements d'extraction pour les différentes méthodes (DEAE ou C18 + SAX) sont plus important avec le standard SRFA qu'avec les acides humiques Fluka® : 93 et 51 % de rendement pour le SFRA contre 60 et 26 % avec les acides humiques pour les méthodes DEAE et C18 + SAX respectivement. Nos rendements d'extraction seront donc mesurés avec le standard SRFA.

3.2.2. Rendement d'extraction

Les rendements d'extraction ont été calculés pour des concentrations et des volumes caractéristiques des échantillons de glace alpine déterminés par les tests préliminaires. Les volumes élevés sont généralement associés aux concentrations les plus faibles. Des séries de rendements d'extraction ont été mesurés en prenant un volume constant et en faisant varier la concentration (Figure 24) et vice et versa.

Les résultats obtenus nous donnent un rendement moyen d'extraction (*Rdt extraction*) de 89 ± 4.5 %. Les valeurs de concentration en carbone mesurées seront donc corrigées pour palier à cette perte de matière. On n'observe pas d'effet de perçage avec les volumes élevés d'échantillons, cela se traduit pas la constance du rendement en fonction du volume (Figure 23). Nos rendements sont un peu plus faibles et les valeurs sont plus dispersées que les rendements calculés par *Baduel et al.* [2009] qui obtient des rendements de 93.0 ± 1.1% pour

des quantités d' $HULIS_{WS}$ comprises entre 3 et 20 µgC. Ces différences sont dues au fait que la quantité d'$HULIS_{WS}$ injectée est plus faible (comprise entre 0.8 et 8 µgC) et répartie dans un volume ($V_{échantillon}$) beaucoup plus important : entre 20 et 200 mL contre 2.5 mL.

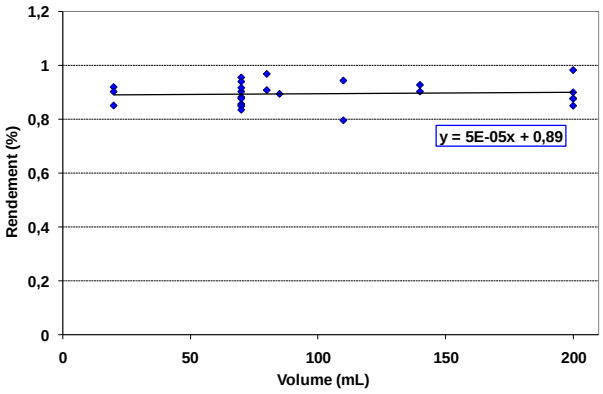


Figure 23 : Les rendements d'extraction en fonction du volume d'échantillon injecté.

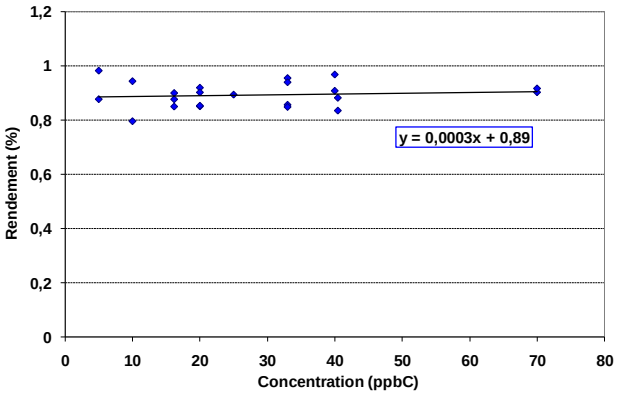


Figure 24 : Les rendements d'extraction en fonction de la concentration en acide fulvique injectée.

Des tests de rendement ont aussi été effectués pour des vitesses d'écoulement supérieures à 1mL.min^{-1} afin de voir s'il était possible de diminuer la durée de l'étape de concentration des $HULIS_{WS}$ sur la résine. Plus on augmente la vitesse d'écoulement à travers la résine moins les rendements obtenus sont bons et reproductibles (Figure 25). Les mesures seront donc réalisées pour un flux d'échantillons de 1 mL.min^{-1} à travers la résine.

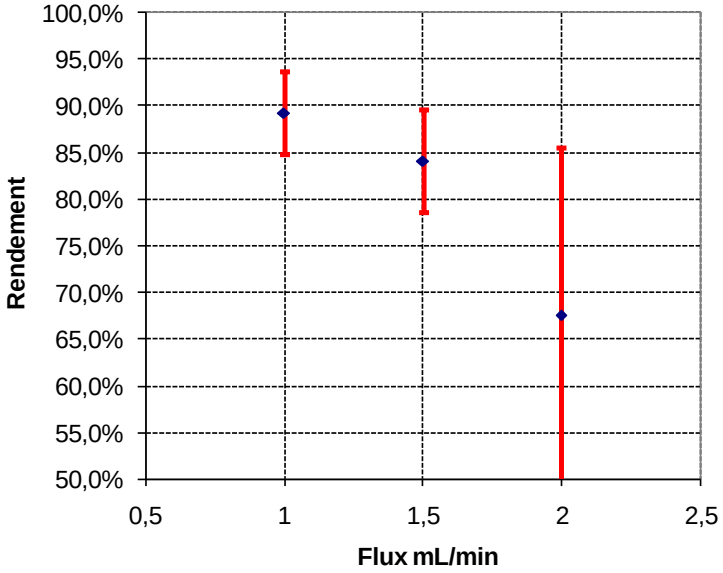


Figure 25 : Evolution du rendement d'extraction en fonction du flux d'échantillon à travers la résine.

3.3. Tests de contamination

3.3.1. Découpage et fonte des échantillons de glace

Les échantillons de carottes de glace sont précieux et en quantité limitée, il convient donc d'avoir un protocole minutieux de découpage et de fonte des échantillons. La carotte de glace que nous avons utilisée se présente sous la forme d'un cylindre d'environ 10 cm de diamètre. En sortie du carottier, la carotte est découpée en tronçons de 80 à 90 cm de long qui sont ensuite emballés dans de la gaine plastique doublée. La partie externe de la carotte peut avoir été contaminée par le carottier lui-même ou par le contact entre la gaine plastique et la glace. La glace étant un matériau à porosité fermée, ces contaminations restent confinées sur la partie externe de la carotte. Pour procéder à des analyses chimiques, chaque tronçon de la carotte est tout d'abord découpé à la scie à ruban en sections dans le sens de la longueur. Ces différentes sections serviront à différentes analyses chimiques telles que la chromatographie ionique, le carbone organique dissout (DOC), le formaldéhyde et les $HULIS_{WS}$. On conserve toujours une section comme archive. Une section est ensuite découpée en petits morceaux dans le sens de la largeur. Les premières analyses sont effectuées par chromatographie ionique car le volume nécessaire est réduit et certains ions permettent de contraindre la découpe des échantillons pour les analyses de DOC ou des $HULIS_{WS}$ par exemple.

L'étape concernant le découpage, la décontamination et la fonte des échantillons a été validée par des tests. La difficulté pour tester la contamination d'une carotte de glace lors du stockage sous gaine plastique, la manipulation ou encore les outils de découpe est de se procurer de la glace non contaminée. En effet toute glace stockée sous gaine est potentiellement contaminée. Nous avons donc fabriqué plusieurs morceaux de glace dans des flacons en verre ayant subi un protocole strict de lavage (ultra son et eau ultra pure) à partir d'eau ultra pure Elga. Un de ces morceaux a ensuite été fondu puis analysé en $HULIS_{WS}$ afin de servir d'échantillon témoin. La fonte est réalisée en placant les flacons contenant les échantillons dans un bain marie. Les autres sont placés sous gaine plastique dans les mêmes conditions de stockage que les échantillons de carotte de glace c'est à dire sous gaine plastique. On procède ensuite à la découpe puis :

- On fait fondre directement l'échantillon et extrait les $HULIS_{WS}$ dans un cas.
- On fait fondre la partie externe et élimine l'eau de fonte de la couche externe puis on fond le reste avant analyse des $HULIS_{WS}$ dans le second cas.

Pour rappel :

$$C_{HULIS\text{glace}} = \frac{C_{extrait\ HULIS} \times V_{extrait\ HULIS}}{V_{échantillon}} \times \frac{1}{Rdt\ extration}$$

$$\text{Avec} \quad C_{extrait\ HULIS} = C_{extrait} - C_{blanc\ résine}$$

Les concentrations ($C_{extraitHULIS}$) et ($C_{HULISglace}$) obtenus après quantification sont présentées dans le Tableau 3 :

Echantillons	$C_{extrait\ HULIS}$ (ppbC)	$C_{HULISglace}$ (ppbC)
Découpe puis fonte ($V_{échantillon}$ = 160 mL)	60	0.86
Découpe puis décontamination ($V_{échantillon}$ = 160 mL)	30	0.43
Témoin ($V_{échantillon}$ = 160 mL)	30	0.43
Témoin ($V_{échantillon}$ = 120 mL)	10	0.2
Témoin ($V_{échantillon}$ = 90 mL)	25	0.66

Tableau 3 : Tests de contamination lors du découpage et de la fonte des échantillons.

On remarque que la décontamination de la glace est efficace car les échantillons témoins et décontaminés ont des concentrations ($C_{extrait\ HULIS}$) et ($C_{HULISglace}$) inférieures à l'échantillon non décontaminé. La contamination des échantillons de glace par la gaine plastique est d'environ 0.4 ppbC, il est plutôt difficile de contaminer les échantillons en $HULIS_{WS}$. Les échantillons témoins et décontaminés conservent des concentrations ($C_{extrait\ HULIS}$) et ($C_{HULISglace}$) non nulles en carbone (entre 10 et 30 ppbC pour l'extrait et entre 0.2 et 0.66 ppbC pour l'échantillon initial) pouvant être attribuées à une faible contamination en $HULIS_{WS}$ lors du passage dans l'HPLC ou à une contamination en carbone après extraction, ces valeurs étant inférieures à la limite de détection du TOC (100 ppbC). Au vu du résidu en $HULIS_{WS}$ très faible après décontamination (30 ppbC) et nettement inférieur aux valeurs de blancs du dispositif expérimental total (200 ± 50 ppbC) incluant l'étape de concentration, l'extraction et la quantification, seuls les blancs résines seront retranchés aux mesures. Les calculs d'incertitude (voir Annexe B) prennent en compte l'incertitude sur la concentration de l'extrait ($C_{extrait}$), du blanc résine ($C_{blanc\ résine}$) mais aussi celle du rendement d'extraction calculé avec des volumes similaires à ceux du Tableau 3. La possible contamination lors du passage de volumes élevés dans l'HPLC est donc incluse dans l'incertitude de mesure finale *Incertitude* $C_{HULIS\ glace}$.

Protocole de décontamination de la glace :

- Fonte de la partie externe (quelques mm) de la carotte sous atmosphère contrôlée.
- Elimination du liquide de fonte.
- Fonte du reste à l'intérieur d'un flacon en verre fermé.

Pour les échantillons de névé, la porosité étant ouverte, il n'est pas possible d'employer le même procédé car l'eau de fonte contaminée pourrait s'infiltrer dans la glace. La partie externe (environ 2 mm) est alors éliminée en la raclant au moyen d'une scie.

3.3.2. Stockage de l'extrait d'$HULIS_{WS}$

Pour optimiser au mieux le temps, des tests de manipulations automatisés et en continu ont aussi été réalisés. Afin de bien mettre en évidence une possible contamination, le protocole de mesure des $HULIS_{WS}$ dans la glace est effectué avec des échantillons de différents volumes d'eau Elga. Les extraits et les blancs résine associés sont congelés immédiatement après extraction (série Jour, notation J, Tableau 4) ou congelés en ayant passé une nuit dans le laboratoire (série Nuit, notation N, en bleu dans le Tableau 4).

	$C_{\text{extrait eau Elga}}$ (ppbC)	$C_{blanc\ résine}$ (ppbC)
20 mL eau Elga J	180	180
20 mL eau Elga J	190	170
20 mL eau Elga N	270	290
20 mL eau Elga N	220	240
Bilan (N – J)	60	90
90 mL eau Elga J	200	230
90 mL eau Elga N	380	420
Bilan (N – J)	180	190
120 mL eau Elga J	200	210
120 mL eau Elga N	280	270
Bilan (N – J)	80	60

Tableau 4 : Tests de contamination lors du stockage des extraits d' $HULIS_{WS}$, les concentrations des échantillons et des blancs congelés immédiatement après extraction sont en noir.

On observe aucune différence entre les concentrations en carbone des extraits et leurs blancs associés quelque soit le volume. Notre dispositif expérimental ne contamine donc pas les échantillons en $HULIS_{WS}$. Une différence est en revanche constatée entre les échantillons congelés de suite après extraction et ceux qui sont restés une nuit dehors. Si on exprime cette différence en concentration en carbone dans l'échantillon total (et non plus dans l'extrait) on obtient des contaminations hétérogènes de 8, 5 et 1 ppbC pour des volumes respectifs de 20, 90 et 120 mL. Ces contaminations ne sont pas négligeables au vu des concentrations en $HULIS_{WS}$ dans la neige. Il convient donc de ne pas laisser les extraits d' $HULIS_{WS}$ même dans des flacons limitant les contacts avec l'air plusieurs heures sans les congeler pour éviter une contamination en carbone. Les extraits d' $HULIS_{WS}$ seront donc congelés immédiatement après leur extraction.

3.4. Bilan

On voit toute l'importance de l'étape de concentration des échantillons, il faut passer un volume de glace fondue suffisamment élevé afin d'obtenir une quantité de carbone supérieure à la limite de détection et au blanc. Nous avons choisi d'injecter un volume suffisant afin d'obtenir un contenu en carbone dans l'extrait d' $HULIS_{WS}$ d'au minimum deux fois la valeur du blanc ou dix fois la limite de détection (Tableau 5). Cette valeur minimale que nous avons fixée est donc 500 ppbC. Dans la pratique, exceptée pour les échantillons d'hiver, les valeurs obtenues après l'étape de concentration sont souvent comprises entre 800 et 2000 ppbC. L'ajout d'une étape de concentration permet quasiment de s'affranchir de la limite de détection de l'analyseur de carbone (TOC), les facteurs limitant deviennent le volume d'échantillon disponible et le temps que l'on souhaite dédier aux manipulations (flux de $1 mL.min^{-1}$). L'étape de concentration et les ajustements de la procédure de quantification au TOC permettent de réduire les incertitudes de mesure et de baisser la LOD par rapport à la méthode de *Baduel et al.* [2009].

Flux à travers la résine	$1\ mL.min^{-1}$
$LOD_{TOCglace}$	100 ppbC
$C_{blanc\ résine}$	200 ± 50 ppbC
Valeur minimale $C_{extrait\ HULIS}$	500 ppbC
Rendement d'extraction	89.3 ± 4.5 %

Tableau 5 : Performances analytiques.

CHAPITRE 3.

Analyse des $HULIS_{WS}$ dans la carotte de glace du col du Dôme

1. Introduction ..... - 59 -
1.1. Intérêt de l'étude des archives glaciaires du col du Dôme ..... - 59 -
1.2. Datation de la carotte de glace ..... - 61 -

2. Evolution générale de la concentration en $HULIS_{WS}$ ..... - 63 -
2.1. Evolution de la concentration en $HULIS_{WS}$ au cours du XXème siècle ..... - 63 -
2.2. Evolution saisonnière de la concentration en $HULIS_{WS}$ ..... - 64 -
2.2.1. Evolution saisonnière de la concentration en $HULIS_{WS}$ dans la carotte de glace - 64 -
2.2.2. Données complémentaires, ré-analyse de filtres CARBOSOL ..... - 66 -
2.2.3. Transfert air/neige ..... - 68 -

3. Evolution des $HULIS_{WS}$ pour l'hiver ..... - 69 -
3.1. Evolution de la concentration en hiver ..... - 69 -
3.2. Evolution des sources des $HULIS_{WS}$ en hiver ..... - 71 -
3.2.1. Les sources des $HULIS_{WS}$ en hiver ..... - 71 -
3.2.2. Evolution des sources des $HULIS_{WS}$ en hiver au cours du XXème siècle ..... - 72 -
3.3. Synthèse de l'évolution des $HULIS_{WS}$ pour l'hiver ..... - 74 -

4. Evolution des $HULIS_{WS}$ pour l'été ..... - 75 -
4.1. Evolution de la concentration des $HULIS_{WS}$ en été ..... - 75 -
4.2. Les sources des $HULIS_{WS}$ en été ..... - 77 -
4.2.1. Les sources des $HULIS_{WS}$ en été rappel ..... - 77 -
4.2.2. Données complémentaires, campagne de terrain du Puy-de-Dôme ..... - 78 -
4.2.3. Les sources des $HULIS_{WS}$ en été dans la carotte de glace ..... - 80 -
4.3. Evolution des sources des $HULIS_{WS}$ en été au cours du XXème siècle ..... - 81 -
4.3.1. Evolution des émissions de BVOCs depuis 1950 ..... - 81 -
4.3.2. Cas particulier de l'isoprène ..... - 84 -
4.3.3. Autres dépendances de l'évolution des sources des $HULIS_{WS}$ en été ..... - 86 -
4.4. Synthèse de l'évolution des $HULIS_{WS}$ en été ..... - 88 -

5. Anomalie des $HULIS_{WS}$ pendant la seconde guerre mondiale ..... - 88 -

6. Bilan du chapitre 3 ..... - 91 -

1. *Introduction*

1.1. Intérêt de l'étude des archives glaciaires du col du Dôme

L'intérêt de l'étude des archives naturelles telles que les sédiments, les coraux, les cernes d'arbres ou la glace dans la compréhension de notre environnement passé n'est plus à démontrer. Parmi ces archives, les carottes de glace occupent une place à part en enregistrant la plus large panoplie d'informations sur le climat et la composition chimique de l'atmosphère passée. L'étude de ces archives glaciaires est motivée par l'absence de données sur la composition atmosphérique avant que celle-ci soit perturbée par les activités humaines. Les premières mesures de gaz à effet de serre ont ainsi débuté en 1957 pour le dioxyde de carbone, en 1978 pour le protoxyde d'azote et en 1983 pour le méthane. Cette connaissance de l'atmosphère passée est nécessaire pour comprendre et prédire les futures réponses de celle-ci face à l'anthropisation.

Excepté en Océanie, les archives glaciaires sont étudiées sur tous les continents. Les calottes polaires du Groenland ou de l'Antarctique ont permis d'étudier l'évolution climatique sur de grandes échelles de temps, en particulier de discerner l'impact des variations d'insolation décrites par la théorie de Milankovitch sur le climat. Concernant la composition chimique de notre atmosphère, certains paramètres enregistrés dans la glace ont un caractère global voir hémisphérique, c'est le cas notamment du gaz carbonique ou du méthane. Par contre les espèces atmosphériques ayant un court temps de vie dans l'atmosphère, comme l'aérosol, nécessitent une bonne connaissance du transport atmosphérique entre les régions sources et les pôles. Ainsi l'étude des aérosols dans la glace du Groenland et l'interprétation en en termes d'évolution des sources anthropiques nécessitent de bien appréhender le transport des polluants entre les continents très industrialisés (USA et Eurasie) et le bassin Arctique. Cette difficulté motive les études d'archives glaciaires de sites plus proches des sources d'émissions anthropiques tels que les Alpes du Nord en Europe.

Les glaciers alpins présentant des conditions adéquates (températures empêchant toute fonte nivale) à l'enregistrement de données environnementales sont situés au-dessus de 4000 mètres d'altitude et sont restreints à de petites surfaces en zones sommitales. La faible surface ainsi que la topographie du bedrock font que l'enregistrement glaciaire peut être fortement perturbé par son écoulement. L'accumulation de neige de ces sites est principalement contrôlée par l'érosion éolienne, ceci favorisant généralement l'accumulation en été par rapport à l'hiver [*Preunkert et al.*, 2000]. A ces altitudes en hiver, les teneurs en impuretés sont très faibles en raison du transport vertical depuis les basses couches de l'atmosphère [*Preunkert and Wagenbach*, 1998]. Au contraire en été, le transport convectif entraîne les masses d'air depuis la couche limite jusqu'à la troposphère libre. Les signaux archivés dans les glaciers alpins sont donc fortement affectés par les cycles saisonniers.

Parmi les sites dans les Alpes du nord présentant des conditions de température adéquates, le site du col du Dôme (4250 m d'altitude, massif du Mont-Blanc, France) a été retenu car les enregistrements saisonniers sont bien conservés jusque dans les années 1920 [*Preunkert et al.*, 2000]. Le potentiel des archives glaciaires du col du Dôme pour contraindre les inventaires passés de polluants en Europe a été testé avec succès pour une espèce bien documentée : le sulfate [*Preunkert et al.*, 2001]. De plus, durant le projet Européen CARBOSOL [*Legrand and Puxbaum*, 2007c], l'utilisation du modèle régional de chimie transport EMEP a montré qu'en été, les pays limitrophes de l'arc Alpin (France, Italie, Espagne et Allemagne) contribuent à 50-70% du signal archivé dans la glace du Mont-Blanc [*Fagerli et al.*, 2007]. En hiver cette contribution diminue au dépend de la contribution de sources sur une zone géographique plus large (toute l'Europe, les Etats-Unis). Les concentrations atmosphériques passées de sulfate sur le Mont-Blanc ont également été simulées sur la base des inventaires d'émissions de SO_2 anthropique puis comparées avec celles mesurées dans la glace. Un excellent accord apparait entre la simulation et les tendances observées dans la glace [*Fagerli et al.*, 2007] démontrant bien l'aptitude de ces archives à reconstituer l'histoire de la pollution particulaire à l'échelle de l'Europe.

Afin d'utiliser ces archives pour mieux contraindre le budget présent et passé de fractions mal connues de l'aérosol atmosphérique que constitue l'aérosol organique une toute première étude de certaines fractions organiques (DOC, WinOC et EC) a été initiée [*Legrand et al.*, 2007b]. De manière générale, les études réalisées dans le cadre du projet CARBOSOL suggèrent qu'une part importante de l'aérosol organique présent dans la basse et moyenne troposphère Européenne est d'origine secondaire pour la période actuelle, comme pour le passé. Une compréhension approfondie de la formation de cette fraction de l'aérosol est cruciale pour l'évaluation de l'effet radiatif global (organique et inorganique) de l'aérosol et son impact passé et futur sur le climat en Europe. La plupart des modèles actuels sous-estiment systématiquement l'aérosol organique secondaire (SOA) [*Simpson et al.*, 2007] vraisemblablement à cause de paramétrisations empiriques incorrectes. Pour progresser sur ce problème des études visant les processus de formation de SOA sont nécessaires. Vis-à-vis de l'aspect climatique, la tendance passée des teneurs en SOA que suggèrent les études dans la glace du Mont-Blanc [*Legrand et al.*, 2007b] demandait à être explorée de façon plus approfondie.

Dans ce contexte un projet intitulé « Secondary organic aerosol production in the lower free troposphere over western Europe » a été lancé (2009-2012). Il rassemble des chercheurs du LGGE et LaMP côté français, de l'IUP Heidelberg et de l'institut de Géophysique de l'université de Hambourg côté allemand. Le projet vise à (1) comprendre les processus de nucléation/condensation pour lesquels les données sont rares et évaluer l'importance relative de ces processus pour la formation de SOA à différentes altitudes, (2) approfondir la tendance à long terme de SOA préservée dans la glace du Mont-Blanc et en déterminer la cause précise. C'est dans ce cadre que s'est déroulé mon travail de thèse sur une carotte de glace extraite au Mont-Blanc sur laquelle j'ai effectué l'étude des HULIS. J'ai également participé dans le cadre de ce projet à une campagne de collecte et mesure atmosphérique au Puy-de-Dôme en Juin 2010. Comme nous le verrons plus loin cette

campagne qui visait les événements de nucléation d'aérosols a été par ailleurs fort utile pour notre connaissance des HULIS en été en Europe.

1.2. Datation de la carotte de glace

Une carotte de glace de 124 mètres a été utilisée pour cette étude (notation CDK), elle a été forée en 2004 dans le cadre du projet CARBOSOL au col du Dôme. Le col du Dôme est un site où plusieurs carottes de glace ont déjà été forées. La carotte CDK a été extraite près du trou de forage d'une autre carotte (C10, 126 mètres de long, forée en 1994). La carotte C10 a été datée avec une précision de ± 5 ans pour la période 1920-1994 [*Preunkert et al.*, 2000] et a permis l'étude des tendances à long terme d'espèces atmosphériques telles que le sulfate [*Preunkert et al.*, 2001] et le nitrate [*Preunkert et al.*, 2003]. Comme pour la carotte C10 la datation de la carotte CDK a été effectuée en comptant les couches annuelles le long de l'enregistrement du signal en ammonium (espèce fortement affectée par la saisonnalité) et en comparant la stratigraphie des ions majeurs avec la carotte C10. Depuis la surface et jusqu'à une profondeur de 65.5 mètres équivalents en eau (m.w.e), l'épaisseur des couches annuelles de la carotte CDK est divisée par 3, comme cela est observée pour la carotte C10 (Figure 26). Pour la partie haute les mesures de sulfate et nitrate sont en accord pour les deux carottes [*Legrand et al.*, 2012, soumis].

Cependant entre 65 et 67.5 m.e.w le cycle saisonnier du signal d'ammonium disparaît. A 68 m.e.w, la signature saisonnière du signal en ammonium est de nouveau présente et ce jusqu'en bas de la carotte (91.5 m.e.w). Les concentrations en sulfate et nitrate estivales à cette profondeur sont de nouveau en accord entre la carotte CDK et C10 et correspondent aux années 1950-1955. Afin de confirmer cette datation, le tritium a été mesuré. En effet les mesures de tritium sont couramment utilisées dans les carottes de glace pour identifier l'année 1963 correspondant aux essais nucléaires atmosphériques. La glace de CDK sous la profondeur 67.5 m.e.w ne contient que 1 TU de tritium, confirmant que ce dépôt date d'avant 1954 (Figure 26). Entre 65.5 et 68 m.e.w, les niveaux en tritium sont de 30 TU ce qui signifie que ces couches sont plus jeunes que 1954 et plus vieilles que 1970 (Figure 26). Ces valeurs montrent aussi l'absence du pic de concentration maximum de 1963 dans la carotte CDK. Pour ces profondeurs, on s'attend à des épaisseurs annuelles de 0.7 m.e.w (comme pour C10) à la place des 0.17 m.e.w trouvés pour CDK et correspondant à 15 ans en seulement 2,5 m.e.w. Il y a donc clairement une perte d'accumulation de neige pour la période 1954-1970.

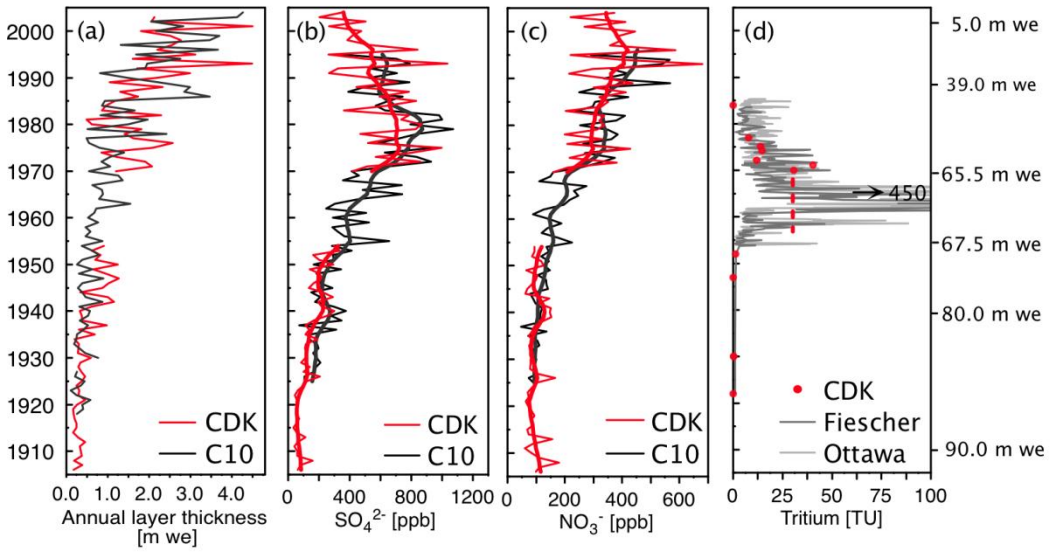


Figure 26 : Datation de la carotte de glace CDK : (a) épaisseur des différentes couches annuelles estimée depuis le profil d'ammonium le long de CDK et comparaison avec C10, (b) comparaison des tendances en sulfate en été pour les deux carottes, les courbes en traits fins représentent les moyennes annuelles et celles en traits gras le profil lissé à 5 ans, idem pour (c) le nitrate, en (d) sont tracées les mesures de tritium sur la carotte CDK et les comparaisons avec les mesures dans des échantillons de pluie à Ottawa et d'une carotte de glace du glacier Fischerhorn (en Suisse). Les valeurs de tritium sont converties pour l'année 2009 au regard du temps de demi- vie du tritium ($T_{1/2}$ = 12.32 ans), adapté de [*Legrand et al., 2012, soumis].

Nos mesures des HULIS$_{WS}$ ont été effectuées sur la carotte CDK pour les périodes où elle est bien datée (1920-1955 et 1970-1988). La période 1955-1970 n'étant pas bien préservée dans CDK, elle sera étudiée sur des morceaux de la carotte C11 (140 mètres de long), forée 50 mètres à coté de C10 en 1994. Cette carotte C11 présente une saisonnalité bien préservée entre 1925 et 1994 et son contenu a été étudié par *Legrand et al.* [2007b] sur certaines fractions organiques. La majorité des mesures d'HULIS$_{WS}$ on été effectuées sur la carotte CDK en procédant à une sélection saisonnière sur la base du signal en ammonium (220 échantillons pour CDK et 30 échantillons pour C10). Par ailleurs, outre la mesure des ions majeurs qui, comme discuté précédemment, ont été utilisés pour dater la carotte, [*Legrand et al.*, 2012, soumis] ont effectués la mesure du carbone organique dissout (DOC) en utilisant la mesure bas niveau mis au point par *Preunkert et al.* [2011]. Enfin comme dans l'étude de *Legrand et al.* [2007b], la mesure des mono et diacides organiques a été réalisée [*Legrand et al.*, 2012, soumis].

2. *Evolution générale de la concentration en $HULIS_{WS}$*

2.1. Evolution de la concentration en $HULIS_{WS}$ au cours du XXème siècle

Le profil de $HULIS_{WS}$ dans la glace montre des concentrations plus fortes et plus hétérogènes après 1950 que durant la première moitié du XXème siècle. Une augmentation importante de la concentration durant la période 1939-1942 est observée, coïncidant avec la seconde guerre mondiale (Figure 27). La spécificité des concentrations en $HULIS_{WS}$ durant cette période sera évoquée section 5, cette période est donc ici exclue de la discussion qui suit. Les valeurs moyennes pour la période 1951-1988 sont plus élevées (19.6 ± 14.6 ppbC) que celles de la période 1920-1950 (13.4 ± 8 ppbC). Les concentrations fortes en $HULIS_{WS}$ dans la partie névé de la carotte de glace sont à considérer avec précaution du fait du caractère très ponctuel de ces mesures. La Figure 27 indique une plus grande variabilité des teneurs en $HULIS_{WS}$ durant les dernières décades. Ceci est vraisemblablement dû à la résolution temporelle qui diminue en profondeur et ayant tendance à moyenner les concentrations, cela se vérifiant aussi pour les concentrations en sulfate par exemple (Figure 28).

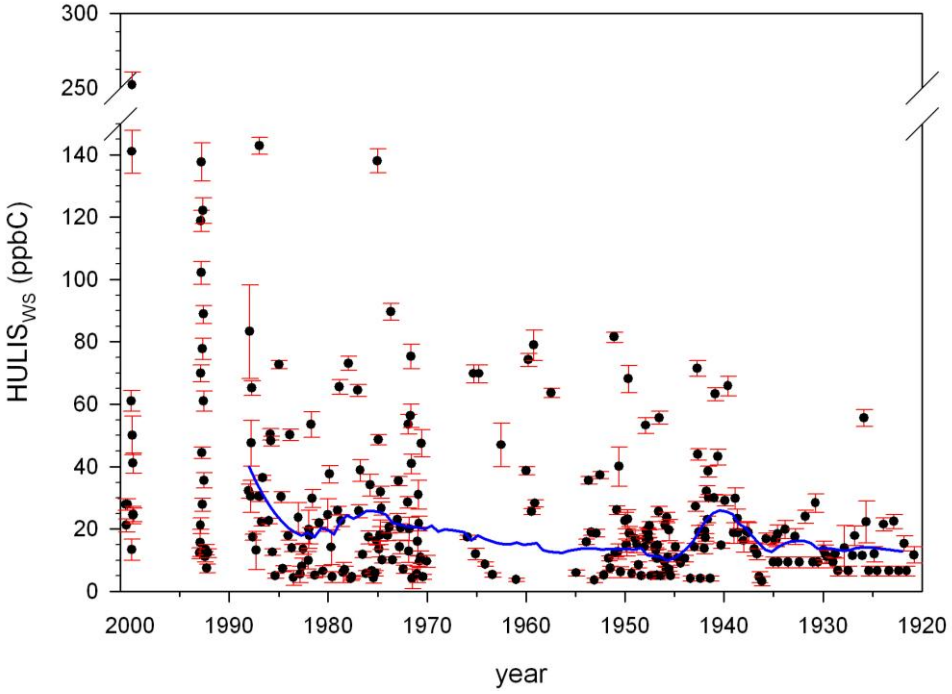


Figure 27 : Evolution de la concentration en $HULIS_{WS}$ (ppbC) dans la carotte de glace du col du Dôme au cours du XXème siècle, le calcul des incertitudes est détaillé en Annexe B.

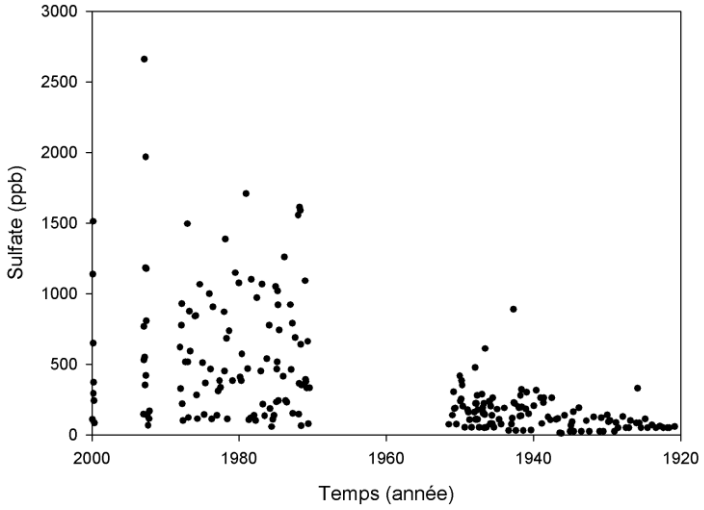


Figure 28 : Evolution de la concentration en sulfate (ppb) dans la carotte de glace du col du Dôme au cours du XXème siècle (mesures correspondant aux échantillons d'HULIS$_{WS}$ de la Figure 27).

2.2. Evolution saisonnière de la concentration en HULIS$_{WS}$

2.2.1. Evolution saisonnière de la concentration en HULIS$_{WS}$ dans la carotte de glace

La concentration en HULIS$_{WS}$ présente une évolution saisonnière avec des valeurs stables et basses pour l'hiver (valeurs comprises entre 4 et 13 ppbC) et fortes et plus variables pour l'été (valeurs comprises entre 5 et 140 ppbC, Figure 29). Cette évolution saisonnière est marquée et se retrouve tout le long de la carotte et suit parfaitement l'évolution du signal d'ammonium (Figure 29). Cette évolution qui se conserve pour toute la carotte suggère que les HULIS$_{WS}$ sont une espèce qui ne subit pas de phénomènes post-dépôt (remobilisation d'une couche à l'autre après dépôt). Ceci n'est pas une surprise, les phénomènes post-dépôt étant en général peu importants ou inexistants pour les espèces de type aérosol qui par opposition aux espèces présentes en phase gaz sont irréversiblement piégées dans la neige. De plus les très fortes accumulations de neige de ce site ont limité les effets post-dépôt même pour des espèces très volatiles comme l'acide nitrique [*Preunkert et al.*, 2003] ou les acides carboxyliques [*Legrand et al.*, 2003]. Cette évolution saisonnière de la concentration en HULIS$_{WS}$ se retrouve pour toutes les espèces présentes dans l'aérosol pour les sites de haute altitude, le transport depuis la couche limite étant plus efficace en été qu'en hiver [*Baltensperger et al.*, 1997; *Hammer et al.*, 2007; *Pio et al.*, 2007].

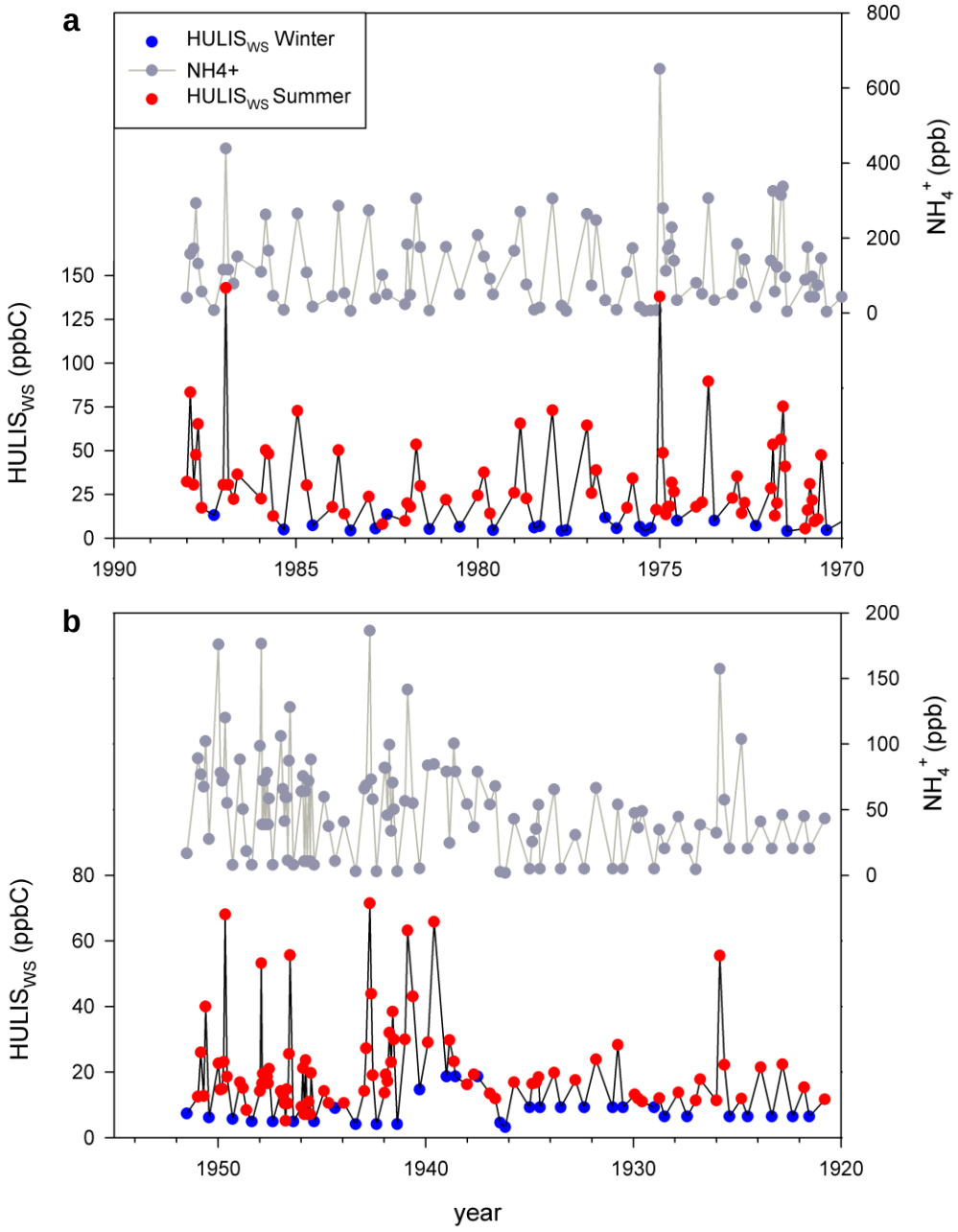


Figure 29 : Evolution saisonnière de la concentration en $HULIS_{WS}$ (ppbC) et ammonium pour la période 1970-1988 (a) et 1920-1950 (b).

La concentration en $HULIS_{WS}$ est 4.5 fois plus forte en été qu'en hiver pour la période 1951-1988 et 2.5 fois pour la période 1920-1950 (Tableau 6). On observe une évolution similaire dans la glace de cette carotte pour le sulfate avec des facteurs hiver/été de 5 et 4 pour la période 1970-1988 et 1920-1950 respectivement. Pour le site de haute altitude de Sonnblick, le rapport atmosphérique été/hiver pour les $HULIS_{WS}$ est de 14, cette valeur est similaire à celle du sulfate (rapport de 16, voir Tableau 7). Ces résultats confirment le bon enregistrement des $HULIS_{WS}$ dans la glace, le contraste saisonnier est plus faible dans la glace que dans l'atmosphère, ceci résultant d'un effet "intégrateur" de la glace.

	Hiver	Eté
Période	HULISWS, ppbC	HULISWS, ppbC
1951-1988	6.5 ± 2.9	30.6 ± 10.7
1920-1950	8.1 ± 3.8	21.2 ± 9.9
1920-1950 sans la 2nd guerre mondiale	6.8 ± 1.9	18.5 ± 6.5

Tableau 6 : Evolution saisonnière de la concentration en HULIS$_{WS}$ (ppbC).

2.2.2. Données complémentaires, ré-analyse de filtres CARBOSOL

Les mesures fiables des HULIS$_{WS}$ dans la glace étant inexistantes avant cette étude, seules des comparaisons avec des études atmosphériques ayant de plus utilisé la même méthode peuvent être intéressantes. Ainsi une série sélectionnée dans la série des filtres atmosphériques du projet CARBOSOL a été ré-analysée en HULIS$_{WS}$ par C. Baduel. Chaque filtre correspond à une semaine de collecte en moyenne. Les filtres ont été choisi afin d'être représentatifs des conditions hivernales et estivales pour 4 sites continentaux de différentes altitudes en Europe: le Puy-de-Dôme (PDD, France, 1450 m asl, montagne), Schauinsland (SIL, Allemagne, 1205 m asl, forêt Noire), Sonnblick (SBO, Autriche, 3106 m asl, sommet dans les Alpes centrales) et K-puszta (KPZ, Hongrie, 136 m asl, situé dans la plaine hongroise et entouré de forêts continentales) (voir Tableau 7).

Site (nb d'échantillons)	Elevation (m asl)	WSOC[a] (ngC m^{-3})	Sulfate[a] (ng m^{-3})	K[a] fin (ng m^{-3})	HULIS$_{WS}$[b] (ngC m^{-3})
ETE					
K-Puszta (3)	130	3260 (3490)	3910 (3974)	101 (107)	890
Schauinsland (2)	1205	2850 (3040)	3380 (3460)	62 (85)	770
Puy de Dôme (8)	1450	1890 (2020)	2152 (2050)	51 (43)	390
Sonnblick (3)	3106	1190 (990)	1624 (1040)	< 23	142
Variation en fonction de l'altitude		3.5	3.8	> 4.6	6.3
HIVER					
K-Puszta (2)	130	10220 (7400)	5461 (6060)	548 (380)	2145
Schauinsland (2)	1205	515 (780)	400 (1030)	12.5 (35)	55
Sonnblick (1)	3106	105 (140)	103 (212)	<1	10
Variation en fonction de l'altitude		53	29	380	215

Tableau 7 : Evolution des HULIS$_{WS}$ (µgC.m^{-3}) et d'autres composés en fonction de l'altitude et de la saison [a][Pio et al., 2007] [b][Guilhermet et al., 2012, soumis]. Les chiffres entre parenthèses représentent les moyennes saisonnières, les variations en fonctions de l'altitude sont les rapports entre les moyennes saisonnières du site de basse altitude (K-Puszka) sur celles du site de haute altitude (Sonnblick).

D'un point de vue général, on remarque que l'évolution saisonnière de la concentration en $HULIS_{WS}$ se retrouve sur les différents sites de mesure de CARBOSOL, comme l'ont remarqué *Feczko et al.* [2007]. On remarque que cette évolution est inversée suivant l'altitude du site. Pour les sites de surface, la teneur en $HULIS_{WS}$ est plus forte en hiver qu'en été (K-Puzka), cette évolution ayant été aussi observée pour d'autres sites urbains en France et en Nouvelle-Zélande [*Baduel et al.*, 2010; *Krivácsy et al.*, 2008]. Pour les sites d'altitude les concentrations les plus élevées sont en été (Schauinsland, Puy-de-Dôme et Sonnblick, Tableau 7). Ces évolutions des concentrations sont gouvernées par des conditions météorologiques différentes suivant l'altitude et la saison comme le démontrent bien les études du ^{210}Pb réalisées durant le projet CARBOSOL par *Hammer et al.* [2007].

L'examen de la décroissance des concentrations en fonction de l'altitude peut fournir des informations sur l'origine primaire ou secondaire des espèces. Pour ce faire, la décroissance des espèces comme le sulfate et la fraction fine du potassium ont été utilisées par *Legrand et al.* [2007b] pour discuter les acides organiques. Le sulfate est une espèce essentiellement secondaire [*Ervens et al.*, 2003], la fraction fine du potassium une espèce primaire. Cette fraction fine du potassium (attribuée aux combustions de biomasse) a été estimée sur les filtres CARBOSOL par *Pio et al.* [2007] en soustrayant la contribution du sel de mer et de la poussière continentale.

En hiver, la concentration en $HULIS_{WS}$ décroit fortement en fonction de l'altitude, elle est 200 fois plus forte à KPZ qu'à SBO (Tableau 7). Les espèces d'origine secondaire ont un facteur d'élévation plus faible (29 pour le sulfate d'origine non marin SO_4) qui peut être le résultat d'une très légère production à partir du SO_2 durant le transport de la masse d'air vers les hautes altitudes. Les $HULIS_{WS}$ ont un facteur d'élévation du même ordre de grandeur que le potassium non marin (K fin). Il est donc probable que les $HULIS_{WS}$ en hiver soient issus majoritairement de source primaire comme la combustion de biomasse, de nombreuses études confirmant cette hypothèse [*Baduel et al.*, 2010; *Decesari et al.*, 2002; *Krivácsy et al.*, 2008; *Mayol-Bracero et al.*, 2002; *Salma et al.*, 2010].

Si on refait la même analyse pour l'été, on observe que la concentration en $HULIS_{WS}$ décroit toujours en fonction de l'altitude en revanche la diminution des teneurs avec l'altitude est beaucoup plus faible que pour l'hiver (Tableau 7). Cette différence illustre bien les différentes conditions météorologiques entre les deux saisons avec un découplage des couches atmosphériques pour l'hiver, bloquant les espèces dans les basses couches et un brassage dû à la convection pour l'été amenant une quantité plus importante de composés en haute altitude. Les variations en fonction de l'altitude peuvent aussi renseigner sur la rapidité de production des espèces secondaires : un faible facteur indiquant une cinétique lente (il reste des précurseurs avant que la masse d'air arrive en altitude). Les $HULIS_{WS}$ sont supposés d'origine secondaire en été [*Baduel et al.*, 2010; *Gelencsér et al.*, 2002; *Limbeck et al.*, 2003]. Leur facteur d'élévation pourrait renseigner sur la vitesse de formation de ces composés à condition d'avoir un nombre suffisant de données en altitude (seulement trois filtres pour Sonnblick et vraisemblablement surestimés en $HULIS_{WS}$ par rapport à la moyenne estivale comme c'est le cas pour le sulfate et le WSOC).

2.2.3. Transfert air/neige

Une seule étude mentionne la mesure d'$HULIS_{WS}$ dans la glace, avec des valeurs en ppb et non en ppbC comprises entre 139 ± 16 et 860 ± 90 ppb pour la période 1925-1991 en été [*Legrand et al.*, 2007b]. La méthode de mesure employée est différente (voir section 2.1). Le carbone représente environ 50% en masse pour les $HULIS_{WS}$ (voir chapitre 1, section 2.2.2), la gamme de concentrations s'étend de 70 à 430 ppbC. Ces valeurs sont significativement plus fortes que les nôtres mais la comparaison reste très difficile.

Le seul site d'altitude où les $HULIS_{WS}$ atmosphériques ont été mesurés avec la même méthode [*Baduel et al.*, 2009] est le site de Sonnblick (Autriche, alt 3106 m). Il est difficile de comparer directement les concentrations en $HULIS_{WS}$ dans la glace et celles d'échantillons atmosphériques car la partition des $HULIS_{WS}$ entre ces deux milieux n'est pas documentée. Une comparaison en termes de contribution des $HULIS_{WS}$ au WSOC est en revanche possible. A Sonnblick, le ratio $HULIS_{WS}$ / WSOC dans l'aérosol vaut 11.9 ± 1.2 % pour l'été. Pour comparer cette valeur avec celle dans la glace, il faut soustraire le contenu en carbone des espèces gazeuses à la valeur du DOC [*Legrand et al.*, 2012, soumis]. En effet les échantillons de glace incorporent des espèces solubles présentes dans la phase gaz, telles que les monoacides ou le formaldéhyde. Le rapport $HULIS_{WS}$/WSOC en été pour les échantillons de glace vaut 12.8 ± 2.5 % pour les années 1992 et 1999 (échantillons du névé). Cette valeur est similaire à celle obtenue pour Sonnblick.

Pour comparer les teneurs dans l'air au col du Dôme avec celles mesurées dans la neige du col du Dôme, on peut s'appuyer sur une espèce dont le taux de transfert air/neige est connu : le sulfate. Pour l'observatoire Vallot, proche du site de forage du col du Dôme, la concentration estivale en sulfate dans la glace en 1990 est de 600 $ng.g^{-1}$ pour une concentration atmosphérique de 800 $ng.m^{-3}$ [*Preunkert et al.*, 2001]. Les $HULIS_{WS}$ sont comme le sulfate une espèce soluble et vraisemblablement formés en phase aqueuse. Aucune mesure d' $HULIS_{WS}$ atmosphérique n'a été effectuée à l'observatoire Vallot. Sur la base de l'évolution estivale de la concentration en sulfate en fonction de l'altitude entre Sonnblick et Vallot [*Legrand et al.*, 2007a] (Figure 30), le même raisonnement est effectué pour les $HULIS_{WS}$ (Figure 31). On peut alors extrapoler la concentration en $HULIS_{WS}$ atmosphérique à Vallot, qui vaut 70 $ngC.m^{-3}$. Si on considère que la diminution de la concentration en $HULIS_{WS}$ est la même que pour le sulfate entre Sonnblick et Vallot (baisse d'un facteur 2), la valeur des $HULIS_{WS}$ à Vallot serait de 70 $ngC.g^{-1}$. En appliquant le même coefficient de transfert air/neige pour les $HULIS_{WS}$ que pour le sulfate (0.75), les concentrations attendues dans la neige sont de l'ordre de 50 $ngC.g^{-1}$. Les valeurs moyennes en été dans la neige du névé sont de 60 $ngC.g^{-1}$ pour les années 1992 et 1999. La concentration estivale en $HULIS_{WS}$ estimée dans la neige pour le site de Vallot est très cohérente avec nos valeurs observées.

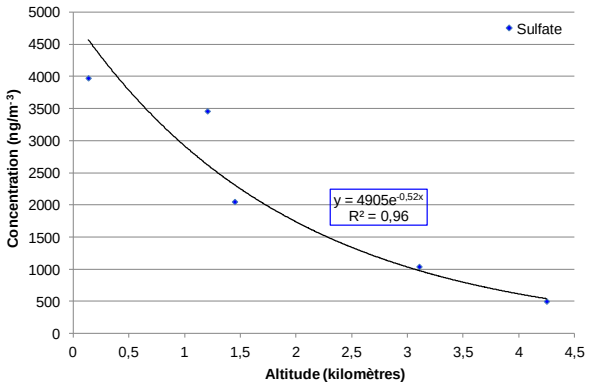


Figure 30 : Evolution de la teneur en sulfate (ng.m^{-3}) en fonction de l'altitude (mètres) pour les sites CARBSOL, adapté de [*Pio et al., *2007] et [*Legrand et al., *2007a].

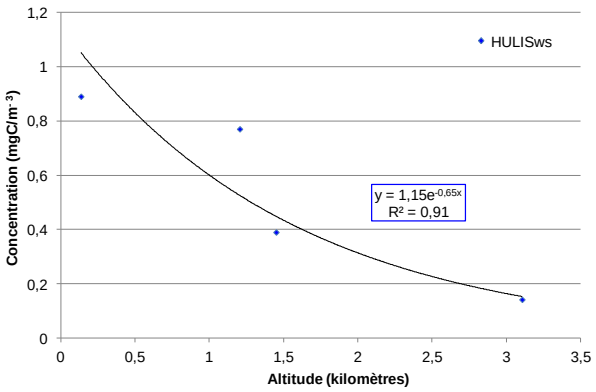


Figure 31 : Evolution de la concentration en HULIS$_{WS}$ (mgC.m^{-3}) en fonction de l'altitude (mètres) pour les sites de CARBOSOL.

3. *Evolution des HULIS$_{WS}$ pour l'hiver*

3.1. Evolution de la concentration en hiver

La tendance à long terme de la concentration hivernale en HULIS$_{WS}$ (Figure 32) montre des niveaux inchangés entre la période préindustrielle 1920-1950 (8.1 ± 3.8 ppbC, Tableau 8) et la période récente 1950-1988 (6.5 ± 2.9 ppbC, Tableau 8). Comme mentionné précédemment, les années 1938, 1939 et 1940 présentent des fortes valeurs avec 18.6, 18.6 et 15.7 ppbC respectivement, soit plus de 2 fois la moyenne de cette période (Figure 32). Si on exclut ces valeurs dans le calcul de la moyenne, la concentration hivernale en HULIS$_{WS}$ pour la période 1920-1950 est tombée à 6.8 ± 1.9, ce qui est identique à la concentration sur la période récente (6.5 ± 2.9 ppbC, Tableau 8). Il n'y a donc aucune tendance sur les concentrations en HULIS$_{WS}$ en hiver sur le XXème siècle. On note que la contribution des HULIS$_{WS}$ au DOC est plus importante pour la période préindustrielle (16.1%) que pour la période récente (7.7%). Comme discuté par *Legrand et al.* [2012, soumis] cela reflète le fait qu'une autre part importante du WSOC augmente entre les deux périodes (à peu près d'un facteur 2).

Période	DOC, ppbC	HULIS$_{WS}$, ppbC	HULIS$_{WS}$ /DOC (%)
1951-1988	83.6 ± 26.7	6.5 ± 2.9	7.7%
1920-1950	43.3 ± 12.9	8.1 ± 3.8	18.7%
1920-1950 seconde guerre mondiale exclue	42.3 ± 13.6	6.8 ± 1.9	16.1%

Tableau 8 : Evolution de la concentration en DOC (ppbC) et HULIS$_{WS}$ (ppbC) en hiver pour la période 1920-1988.

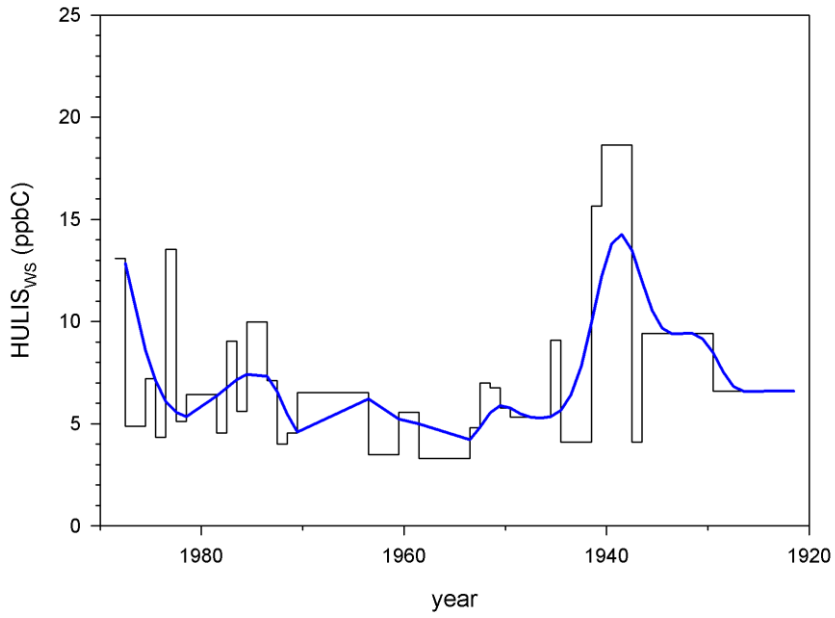


Figure 32 : Concentration moyenne annuelle des HULIS$_{WS}$ (ppbC) en hiver dans la carotte de glace pour la période 1920-1988.

La concentration en HULIS$_{WS}$ fluctue entre des valeurs faibles (≤ 5 ppbC) et des valeurs plus fortes (> 5 ppbC) tout au long du XXème siècle (Figure 32). Le tableau 9 présente les teneurs moyennes en sulfate, ammonium et potassium effectuées en fonction de la concentration en HULIS$_{WS}$. On distingue des hivers « marqués » pour lesquels les concentrations en HULIS$_{WS}$, sulfate, ammonium et potassium sont faibles et des hivers intermédiaires ou ces mêmes concentrations sont plus fortes (Tableau 9). Les hivers « marqués » ont des concentrations inférieures de 30 à 60% par rapport aux hivers intermédiaires suivant les espèces considérées, l'ammonium étant l'espèce la plus sensible aux variations climatiques (rapport été/hiver de 80). Les HULIS$_{WS}$ ont un comportement similaire aux autres espèces.

Concentration	HULIS$_{WS}$ (ppbC)	SO_4 (ppb)	NH_4 (ppb)	K
Hivers « marqués »	4.6	62.23	5.44	2.63
Hivers intermédiaires	8.6	95.17	14.06	3.63

Tableau 9 : Concentration en HULIS$_{WS}$ (ppbC), sulfate (ppb) et ammonium (ppb) pour les hivers « marqués » et intermédiaires.

Les différences de concentrations entre les hivers « marqués » et intermédiaires peuvent refléter des variations dans l'intensité du transport des masses d'air en altitude. En effet si les hivers « marqués » sont plus froids, un fort découplage entre la couche limite et les sites d'altitude existe, d'où les faibles concentrations des différents composés chimiques. La Figure 33 compare les écarts à la normale de température avec la concentration en HULIS$_{WS}$ en hiver, on observe une évolution similaire entre les années 1965 et 1990, les hivers marqués étant synonymes d'hivers plus froids. Plus bas dans la carotte la corrélation devient moins

bonne ce qui peut s'expliquer soit par des erreurs de datation de quelques années soit par un effet lié au regroupement des échantillons d'HULIS$_{WS}$ (volume trop faible par année). Les variations de la concentration en HULIS$_{WS}$ en hiver sur le XIXème siècle sont donc vraisemblablement induites par la variabilité climatique.

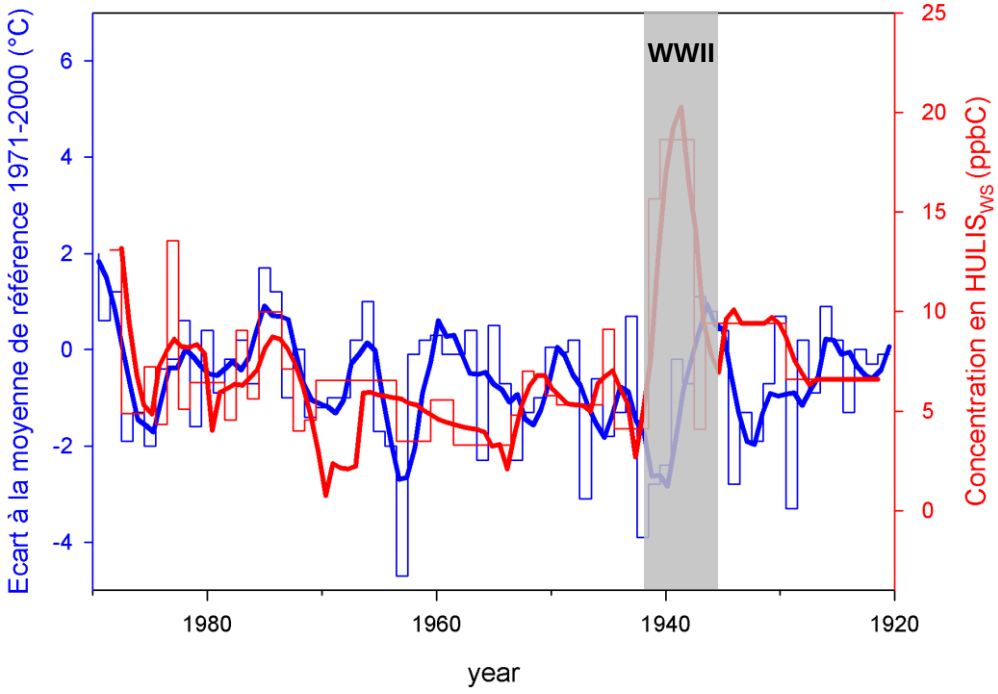


Figure 33 : Lien entre l'écart à la moyenne de référence de température 1971-2000 (°C, données Météo France) et la concentration en HULIS$_{WS}$ (ppbC) en hiver, la période grisée correspondant aux anomalies en HULIS$_{WS}$ de la seconde guerre mondiale (WWII).

3.2. Evolution des sources des HULIS$_{WS}$ en hiver

3.2.1. Les sources des HULIS$_{WS}$ en hiver

La source la plus probable pour les HULIS$_{WS}$ en hiver dans des zones urbaines est la combustion de biomasse [*Krivácsy et al.*, 2008]. De nombreuses études confirment ce lien fort entre les HULIS$_{WS}$ en hiver et ces traceurs de la combustion de biomasse tels que le levoglucosan, l'acide dehydroabietique ou le potassium fin [*Mayol-Bracero et al.*, 2002; *Krivácsy et al.*, 2006, 2008; *Feczko et al.*, 2007; *Baduel et al.*, 2010a]. Ces résultats sont en accord avec la caractérisation chimique du WSOC issu de sources de combustion de biomasse [*Decesari et al.*, 2007].

Pour les échantillons de glace, le lévoglucosan n'a pas pu être mesuré du fait de concentrations inférieures à la limite de détection (<1 ppb, [*Legrand et al.*, 2007b]) . Nous n'avons pas de filtres atmosphériques collectés en hiver près du site de forage de la carotte de glace (difficile d'accès). Pour les sites de hautes altitudes, seul le site de Sonnblick (alt. 3106 m) a été étudié, des corrélations importantes entre HULIS$_{WS}$ et traceurs de la combustion de biomasse ont aussi été observés mais aucune séparation saisonnière n'a été effectuée dans le calcul des coefficients de corrélation [*Feczko et al.*, 2007].

Les mécanismes de formation avancés pour la génération d'$HULIS_{WS}$ lors de la combustion de biomasse sont les suivants :

- Transformation chimique et dégradation thermique de biopolymères tels que la cellulose et la lignine.
- Recombinaisons et réactions de condensation entre des produits primaires de combustion de faible masse moléculaire [*Mayol-Bracero et al.*, 2002].

Aucune preuve directe ne montre que les $HULIS_{WS}$ présents en hiver dans notre carotte de glace sont générés par la combustion de biomasse. Le site de forage du col du Dôme (alt. 4250 m) est influencé en hiver par des émissions provenant de toute l'Europe [*Fagerli et al.*, 2007] . La principale source de carbone organique en hiver étant la combustion de biomasse [*Gelencser et al.*, 2007], on peut supposer que les $HULIS_{WS}$ transportés à cette altitude sont générés de la même manière, les traceurs de la combustion de biomasse confirmant cette hypothèse. Pour vérifier cette hypothèse, il serait intéressant d'effectuer des prélèvements atmosphériques au col du Dôme en hiver ou d'utiliser une méthode de mesure du lévoglucosan à bas niveau dans la glace.

3.2.2. Evolution des sources des $HULIS_{WS}$ en hiver au cours du XXème siècle

Les $HULIS_{WS}$ présentent une concentration stable sur le XXème siècle et sont émis par la combustion de biomasse. D'après le modèle EMEP (voir Chapitre 3), l'enregistrement du signal au Col du Dôme en hiver est influencé par les émissions Européenne mais aussi Nord-Américaine. Nous allons donc nous intéresser à l'évolution des inventaires de la consommation de bois de chauffage pour ces zones géographiques. Peu d'inventaires donnent les émissions de carbone organique par la combustion de biomasse pour le XXème siècle et la plupart se focalisent sur les émissions depuis les feux de forêts à l'échelle globale [*Schultz et al.*, 2008; *Lamarque et al.*, 2010; *Mieville et al.*, 2010]. Ces études ne prennent pas en compte les émissions dues à la combustion de bois utilisé comme combustible que ce soit pour la cuisine ou le chauffage, celle-ci étant minoritaire. Dans notre cas : l'étude de la variation de la combustion de biomasse en hiver pour un site européen continental, la combustion de bois en tant que fuel pour le chauffage est importante (aucun feu de forêt en hiver dans ces régions). Les études qui différencient les secteurs d'émissions de la combustion de biomasse sont très rares. A l'échelle globale, les données pour la consommation de biofuel des Nations Unies (UNSTAT) ne sont disponibles que depuis 1970. Les estimations pour les périodes antérieures sont basées sur l'évolution de la population mondiale [*Junker and Liousse*, 2008]. Pour l'hémisphère nord, les émissions de matière organique particulaire depuis la combustion de biofuel sont stables entre 1920 et 1965 (4 $Tg.yr^{-1}$) puis augmentent entre 1965 et 2000 (7 $Tg.yr^{-1}$ en 1990, Figure 34) [*Ito and Penner*, 2005]. Si l'on regarde à l'échelle de l'Europe, selon la Food and Agriculture Organisation (FAOSTATS), la consommation de bois de chauffe serait en baisse entre 1950 et 1980 (Tableau 10), mais ces estimations sont peu fiables du fait d'un commerce difficilement contrôlable en zone rurale.

	Volume consommé			
	1949-51 (moyenne)	**1959-61 (moyenne)**	**1969-71 (moyenne)**	**1975-77 (moyenne)**
	millions de m^3			
Europe	121.8	93.6	68.4	52.8
Amérique du Nord	69.9	50.9	20.7	19.9
U.R.S.S.	111.6	111.1	86.9	79.2
Région de la CEE	303.3	255.6	176.0	151.9

Tableau 10 : Consommation de bois de feu de 1949-51 à 1975-77 (millions de m^3), source FAO (http://www.fao.org/docrep/l8790f/l8790f04.htm).

Pour *Fernandes et al.*, [2007], la consommation gloabale de biofuel décroit entre 1920 et 1980 pour l'Europe et l'Amérique du Nord (Figure 35). D'autres méthodes de calcul de ces émissions sont basées sur l'évolution de la population en zone rurale et urbaine : la baisse de consommation de bois comme combustible par habitant pourrait être compensée par l'augmentation de la population totale. La stabilité des émissions serait due à la stabilité de la population en zone rurale en Europe depuis 1870 (Vestreng, communication personnelle). Ces résultats sont en accord avec la consommation de bois comme source d'énergie en France entre 1970 et 1990 (Figure 36).

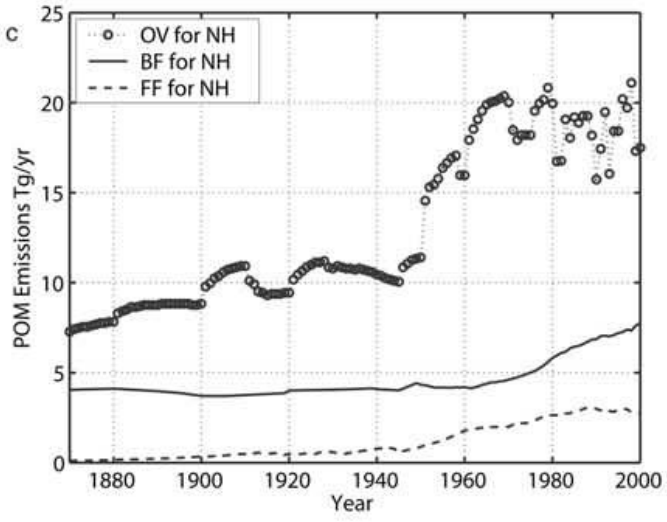


Figure* 34*: Estimation des émissions de la matière organique particulaire (POM, Tg.yr^{-1}) depuis la combustion de végétation à l'air libre (OV), le biofuel (BF) et les fuels fossiles (FF) pour l'hémisphère nord [*Ito and Penner*, 2005].

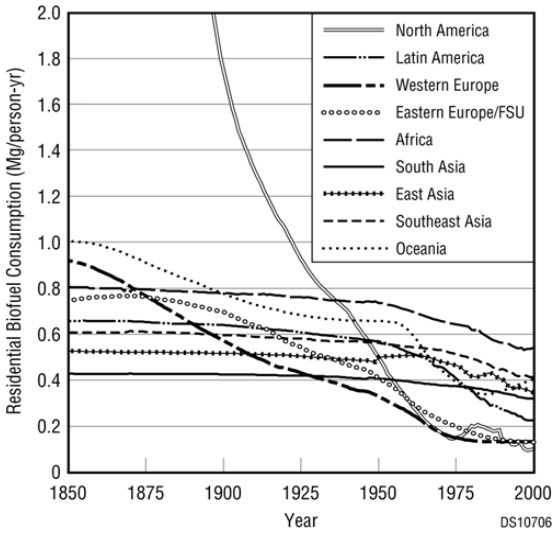
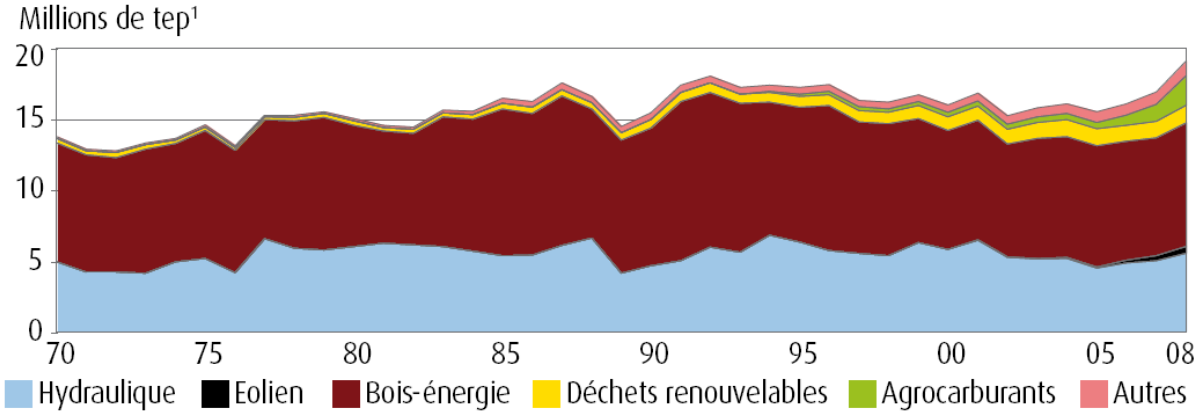


Figure 35 : Estimation de la consommation annuelle de biofuel par habitant (Mg.person.yr^{-1}) entre 1850 et 2000 suivant la zone géographique [*Fernandes et al.*, 2007].



[1] Équivalences pour l'électricité : 0,86 tep/MWh pour la géothermie et 0,086 tep/MWh pour les autres origines.

Figure 36 : Utilisation de bois comme source d'énergie en France entre 1970 et 2008, source : Service de l'Observation et des Statistiques (SoeS) (http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Repere.pdf).

La combustion de biomasse est la source principale de production des HULIS$_{WS}$ en hiver, celle-ci est peu contrainte à l'échelle de l'Europe à cause de l'absence de prise en compte du droit d'affouage en zone rural par les statistiques officielles. La stabilité de la concentration des HULIS$_{WS}$ en hiver au cours du XXème siècle semble suggérer que les émissions primaires de carbone organique par l'usage domestique de bois en hiver sont stables pour la période 1920-1990.

3.3. Synthèse de l'évolution des HULIS$_{WS}$ pour l'hiver

La concentration hivernale en HULIS$_{WS}$ dans la carotte de glace du col du Dôme est constante sur la période 1920-1988. Une variabilité annuelle ou pluriannuelle est cependant observée avec certains hivers bien marqués et d'autres moins. Les hivers marqués ont des concentrations faibles en HULIS$_{WS}$ et autres composés (sulfate et ammonium). Ces hivers sont vraisemblablement associés à des températures plus froides par rapport à la normale pour la période 1971-2000, ce qui limite les échanges entre la couche limite et la moyenne troposphère. La source principale des HULIS$_{WS}$ en hiver étant la combustion de biomasse, les concentrations en HULIS$_{WS}$ dans la glace en hiver suggèrent une certaine stabilité le long du XXème siècle de la consommation de biofuel en Europe. Cette information tirée de la glace est intéressante car l'évolution passée de la consommation de biofuel en Europe reste mal cernée.

4. *Evolution des HULIS$_{WS}$ pour l'été*

4.1. Evolution de la concentration des HULIS$_{WS}$ en été

La concentration moyenne en HULIS$_{WS}$ reste relativement constante entre 1920 et 1950 (18.5 ppbC pour cette période) si on exclut le pic pendant la seconde guerre mondiale où les valeurs sont plus de 2 fois supérieures (Figure 37 et Tableau 11). La concentration augmente ensuite à partir des années 1950 et ce jusqu'à 1988, la moyenne pour cette période est de 30.6 ppbC, ce qui fait une augmentation de 40% par rapport à la première moitié de XXème siècle. Comme pour l'hiver, la contribution des HULIS$_{WS}$ au DOC est plus importante pour la période préindustrielle (23%) que pour la période récente (16%) (Tableau 11), cela confirme de nouveau qu'une autre fraction du DOC augmente entre ces deux périodes [*Legrand et al.*, 2012, soumis].

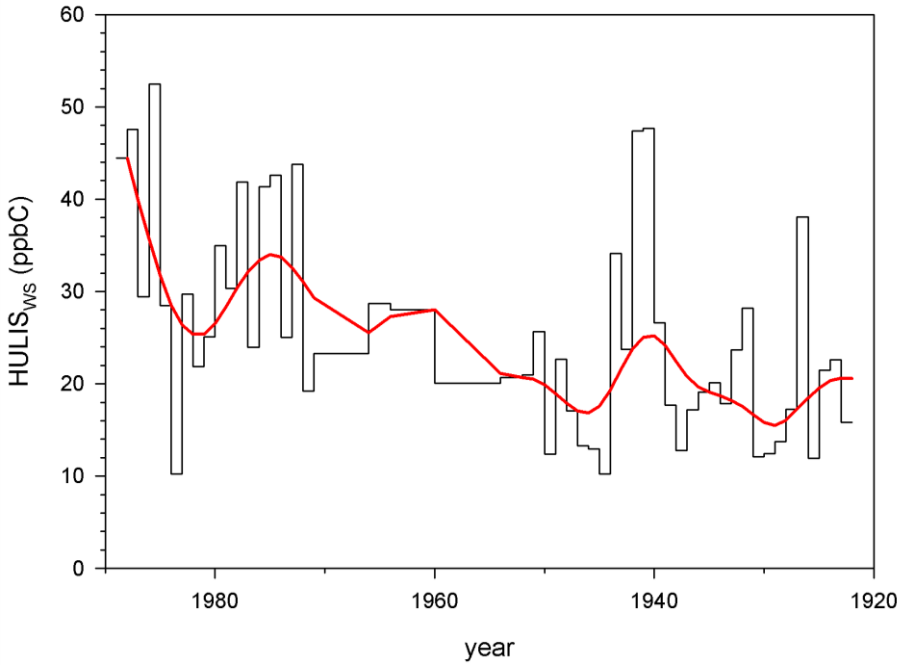


Figure 37 : Concentration moyenne annuelle des HULIS$_{WS}$ (ppbC) en été dans la carotte de glace pour la période 1920-1988.

	Eté		
Time Period	DOC (ppbC)	HULIS$_{WS}$ (ppbC)	HULIS$_{WS}$ / DOC (%)
1951-1988	188.0 ± 28.1	30.6 ± 10.7	16.3%
1920-1950	92.5 ± 7.5	21.2 ± 9.9	23.2%
1920-1950 expected world war II	90.8 ± 27.4	18.5 ± 6.5	20.3%

Tableau 11 : Evolution de la concentration en DOC (ppbC) et HULIS$_{WS}$ (ppbC) en été pour la période 1920-1988.

La concentration annuelle en HULIS$_{WS}$ présente des variations tout au long du XXème siècle. On peut compter 6 maxima locaux (plus celui de la seconde guerre mondiale) : en 1985, 1974, 1960, 1951, 1932 et 1926 (Figure 38). Sur la courbe des écarts à la moyenne de référence des températures 1971-2000, on retrouve 5 maxima locaux : 1983, 1974, 1960, 1947 et 1933 pour lesquels l'écart à la moyenne est positif (Figure 38). Ces maxima correspondent dans une certaine mesure avec ceux trouvés pour les HULIS$_{WS.}$ Un lien entre les années les plus chaudes et les concentrations fortes en HULIS$_{WS}$ est donc envisageable.

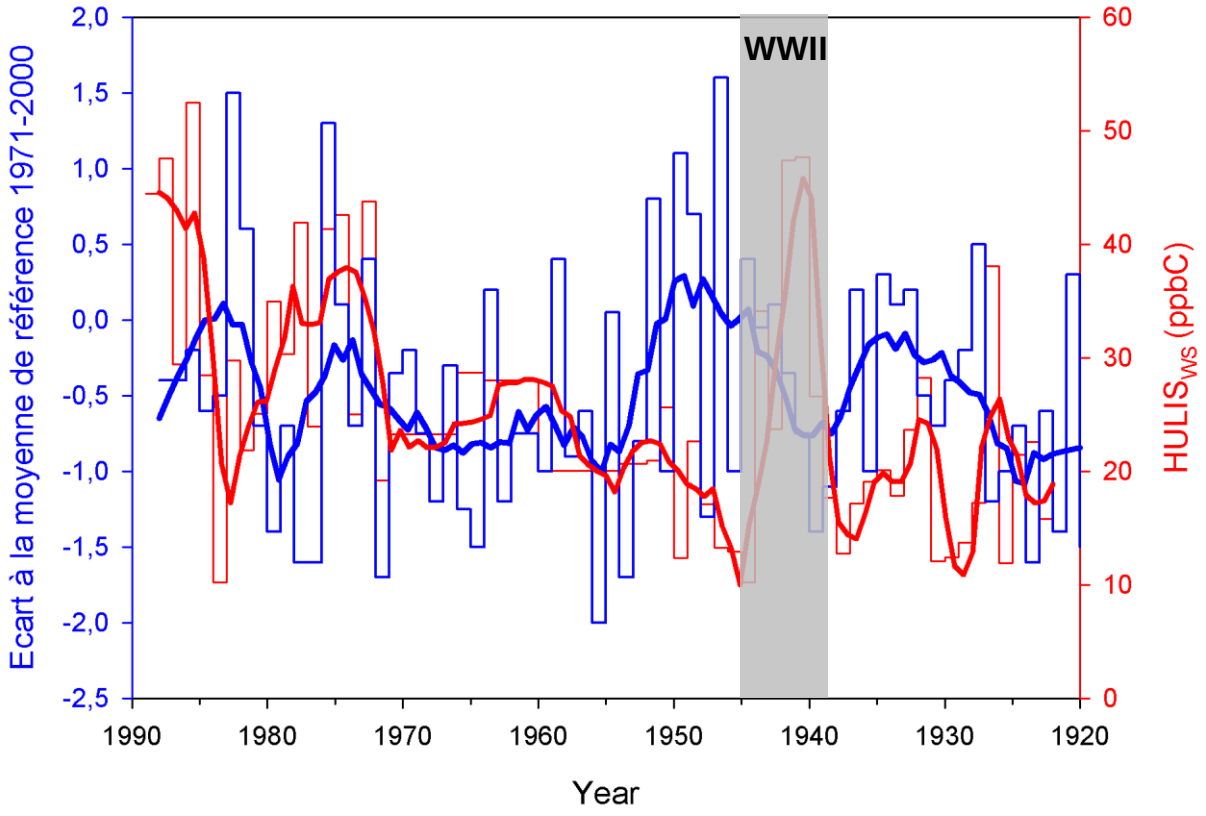


Figure 38 : Lien entre l'écart à la moyenne de référence de température 1971-2000 (°C, données Météo France) et la concentration en HULIS$_{WS}$ (ppbC) en été, la période grisée correspond aux anomalies en HULIS$_{WS}$ durant la seconde guerre mondiale (WWII).

Il est difficile de comparer nos valeurs avec la littérature car les mesures fiables d'HULIS$_{WS}$ dans la glace sont inexistantes. Une seule étude mentionne des mesures d'HULIS$_{WS}$ dans la glace. *Legrand et al.* [2007b] ont mesuré les HULIS$_{WS}$ dans une carotte du col du Dôme pour des couches d'été moyennées sur environ 5 années. Les concentrations ne sont pas fiables du fait de la méthode de mesure employée qui utilise une quantification indirecte par spectroscopie UV et non une quantification absolue au TOC. Les valeurs sont données en ppb et non en ppbC, les comparaisons quantitatives sont difficiles. On observe cependant la même tendance : stabilité entre 1920 et 1950 puis augmentation après 1950 [*Legrand et al.*, 2007b]. Une anomalie est aussi mise en évidence pendant la seconde guerre mondiale, avec des valeurs 3 fois supérieures.

4.2. Les sources des HULIS$_{WS}$ en été

4.2.1. Les sources des HULIS$_{WS}$ en été rappel

En été les HULIS$_{WS}$ sont principalement d'origine secondaire. Ce caractère secondaire a été mis en évidence par une plus grande aliphaticité en été, typique des productions secondaires d'origine biogénique et anthropique [*Baduel et al.*, 2010; *Decesari et al.*, 2007]. Des corrélations ont aussi été mises en évidence entre les HULIS$_{WS}$ la température et l'ozone, ces résultats suggérant des processus photochimiques comme source principale des HULIS$_{WS}$ [*Samburova et al.*, 2005a]. Les processus de formation associés sont décrits de manière détaillée dans le chapitre 1 (section 4.3.2). Selon *Limbeck et al.* [2003], les processus de formation secondaire de polymères organiques pour des sites ruraux et urbains sont le produit de la réaction hétérogène entre les émissions de terpènes et isoprène et la présence d'acide sulfurique dans l'aérosol. Ces mécanismes peuvent être des sources d' HULIS$_{WS}$. Certains produits issus de la photochimie en phase gaz de précurseurs anthropiques (acétylène ou espèces aromatiques) ou biogéniques (isoprène) peuvent se solubiliser dans l'eau des nuages, du brouillard ou l'aérosol hydraté et ensuite réagir pour former des oligomères. La formation d'oligomères est mise en évidence par des expériences en laboratoire à partir de différents composés : le glyoxal [*Carlton et al.*, 2007; *Lim et al.*, 2010; *Tan et al.*, 2010], le méthylglyoxal [*Altieri et al.*, 2008; *Tan et al.*, 2010], l'acide pyruvique [*Altieri et al.*, 2006], la méthacroleine (MACR) [*Liu et al.*, 2009, 2012; *El Haddad et al.*, 2011] et le méthyvinyle kétone (MVK) [*Zhang et al.*, 2010; *Liu et al.*, 2012]. Les oxydants mis en avant dans ces réactions sont principalement les radicaux OH. Les oligomères ainsi formés présentent des similarités en termes de rapport OM : OC et O/C avec les HULIS$_{WS}$ mais une masse moléculaire qui peut être supérieure suivant les études. Les concentrations initiales en DOC pour ces différentes études sont très élevées et non représentatives des conditions naturelles. *Liu et al.* [2012] ont mené l'expérience la plus poussée à ce jour dans une chambre de simulation atmosphérique pour une mixture de plusieurs précurseurs et des concentrations plus proche des conditions réelles. Les SOA en phase gaz ont été prélevés et dissous dans l'eau pour les faire réagir dans un photoréateur en phase aqueuse. Les oligomères formés ont des tailles inférieures à ceux des études précédentes : entre 150 et 300 Da, cela étant en accord avec les masses moléculaires mesurées pour les HULIS$_{WS}$ [*Kiss et al.*, 2003] (voir chapitre 1, section 2.2.1).

Des produits d'une de ces expériences ont été analysés au LGGE pour vérifier la formation d'HULIS$_{WS}$. L'expérience menée à Marseille consiste à placer de la MVK (en forte concentration) dans un photo-réacteur et récupérer les produits formés avec un pas de temps défini. Nos mesures ont montré que les oligomères ainsi formés ne sont pas des HULIS$_{WS}$. Les processus de formation des HULIS$_{WS}$ semblent donc plus complexes que les réactions étudiées en laboratoire avec un seul précurseur.

4.2.2. Données complémentaires, campagne de terrain du Puy-de-Dôme

Afin d'étudier la formation de l'aérosol organique secondaire, j'ai participé à une campagne de terrain menée au Puy-de-Dôme en juin 2010 (alt 1450m). Cette campagne s'est déroulée en continu du 22 juin 2010 17h00 au 25 juin 2010 18h45. Durant la semaine précédant cette campagne les conditions climatiques étaient inhabituellement froides et humides pour cette période de l'année. La période d'échantillonnage correspond au retour de conditions stables et ensoleillées favorisant la hausse des températures et donc la convection, moteur des réactions secondaires. La période d'échantillonnage commence avec des masses d'air provenant des hautes latitudes (Océan Atlantique Nord) puis sont rapidement remplacées par des masses d'air continentales provenant de la Scandinavie et du Danemark en passant par l'Allemagne (Figure 39). Durant la même période les températures sont en hausse dans le centre de la France avec des valeurs maximales allant de 18°C le 22 juin jusqu'à 26°C pour le 25 juin à Clermont Ferrand (15 km du Puy-de-Dôme) et de 15°C à 21°C pour le Puy-de-Dôme (Tableau 12).

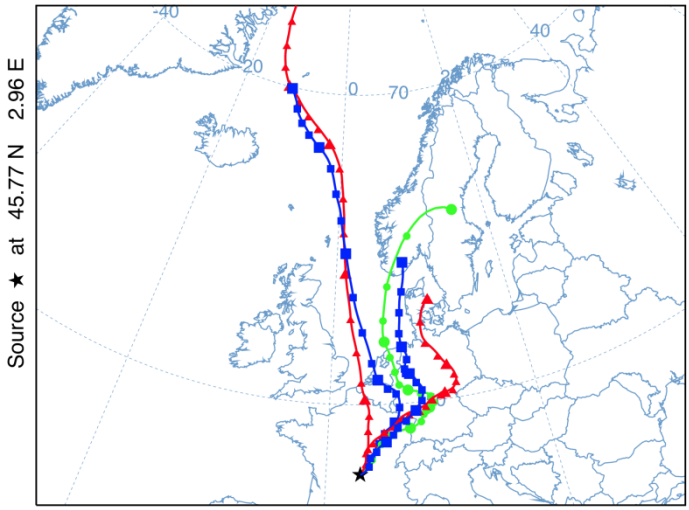


Figure 39 : Rétrotrajectoires pour le site du Puy-de-Dôme pour 5 jours entre le 22 et le 26 juin 2010, simulée avec le modèle HYSPLIT ((Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) (R. R. Draxler and G. D. Rolph, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, Maryland, 2003, available at http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html), [*Legrand et al., *2012, soumis]*.

Pendant cette période, de nombreuses espèces organiques ont été mesurées. Les espèces mesurées au LGGE sont les HULIS$_{WS}$, le WSOC, les diacides, les ions majeurs ainsi que certaines espèces gazeuses organiques. Des analyses isotopiques ont aussi été effectuées à Heidelberg afin de déterminer le contenu en carbone $F^{14}C$ de la fraction organique récoltée (WSOC). Le carbone 14 est un traceur biologique qui permet d'obtenir des informations sur l'origine du carbone de la fraction organique. Si la signature en $F^{14}C$ correspond à la signature actuelle, le carbone est d'origine biogénique (émissions par les végétaux, combustion de biomasse), sinon il est d'origine anthropique (émissions par la combustion de fuel, carbone « ancien ») [*Gelencser et al.*, 2007; *May et al.*, 2009].

Les $HULIS_{WS}$ indiquent une augmentation durant la campagne, les teneurs passant de 465 à 935 $ngC.m^{-3}$ en l'espace de deux jours. La température et l'ozone subissent aussi une augmentation, indiquant une augmentation de la photochimie. Les $HULIS_{WS}$ n'étant pas émis directement par les végétaux et les émissions anthropiques de type combustion de biomasse n'ayant aucune raison de doubler en deux jours en cette période (les masses d'air provenant de plus des mêmes zones géographiques), ils sont forcement issus de processus de formations secondaires stimulés par des conditions photochimiques favorables. Les résultats des mesures de C^{14} mettent en évidence le caractère fortement biogénique du WSOC en été, avec une fraction biogénique comprise entre 74 et 85% (Tableau 12). Cette augmentation du WSOC est totalement biogénique et les $HULIS_{WS}$ contribuent à hauteur de 40% à la fraction biogénique. En supposant que la composition chimique de la fraction biogénique organique reste identique sur les trois jours de mesures, la contribution des $HULIS_{WS}$ au fuel fossile a été calculée. La quantité de carbone d'origine fossile reste stable ainsi que la contribution des $HULIS_{WS}$ à celle-ci malgré une augmentation du carbone organique soluble total. Cela induit donc une augmentation de la fraction biogénique des $HULIS_{WS}$ qui passe de 86 à 90 % au cours des trois jours de mesures (Tableau 12). La quantification de la fraction biogénique des $HULIS_{WS}$ n'avait encore jamais été réalisée à ce jour et les résultats obtenus indiquent clairement que les $HULIS_{WS}$ sont biogéniques en été.

	Day 1 (22/06 18:00 to 23/06 18:00)	Day 2 (23/06 18:00 to 24/06 18:00)	Day 3 (24/06 18:00 to 25/06 18:00)	Day 3 – Day 1
WSOC[a] ($ngC.m^{-3}$)	1404	1730	2583	1179
$F^{14}C$[b]	0.74	0.81	0.85	
HULIS[a] ($ngC.m^{-3}$)	465	606	935	470
Biogenic WSOC ($ngC.m^{-3}$)	999	1347	2111	1112
Anthropogenic WSOC ($ngC.m^{-3}$)	405	383	472	
Biogenic HULIS ($ngC.m^{-3}$)[c]	398 (86%)	537 (89%)	842 (90%)	470
Anthropogenic HULIS ($ngC.m^{-3}$)[d]	67 (16%)	69 (18%)	93 (20%)	

Tableau 12 : Données de la campagne de terrain du Puy-de-Dôme du 22 au 26 juin 2010, la fraction de fuel fossile est calculée en supposant un mélange de deux sources de contributions différentes : biogenique ($F^{14}C$ = 1.04) et fossile ($F^{14}C$ = 0), [b][Legrand et al., 2012, soumis],[a][Guilhermet et al., 2012, soumis].

Les informations apportées par cette campagne nous permettent d'affiner le schéma des sources et des processus de formation des HULIS tracés dans le chapitre 1 :

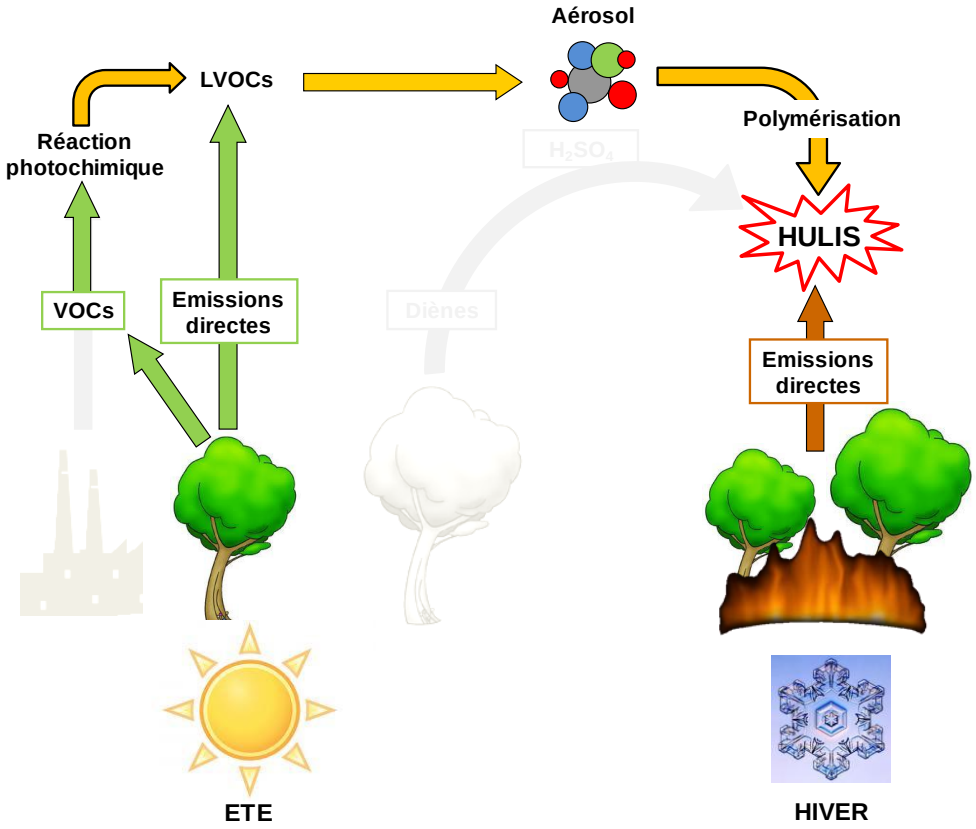


Figure 40 : Nouveau schéma bilan des sources et mécanismes de formation des HULIS.

4.2.3. Les sources des HULIS$_{WS}$ en été dans la carotte de glace

Afin de confirmer l'origine secondaire des HULIS$_{WS}$ en été, des régressions linéaires entre les HULIS$_{WS}$ le sulfate, le potassium et l'ammonium ont été tracées. Une corrélation importante entre les HULIS$_{WS}$ et le sulfate est observée pour l'ensemble de la carotte du col du Dôme (Tableau 13). Ce lien se retrouve aussi pour les ions majeurs (NH_4 et K), en revanche les corrélations sont moins bonnes pour le potassium qui a une origine primaire (Tableau 13). Tout d'abord le phénomène de transport des masses d'air vers les hautes altitudes est illustré par des corrélations entre toutes les espèces (et notamment l'ammonium qui est l'espèce la plus sensible aux conditions météorologiques). Le second phénomène confirmé est l'existence de processus de formation secondaires durant ce transport mis en avant par des corrélations significativement plus importantes entre les HULIS$_{WS}$ et le sulfate, espèce d'origine secondaire. Ce lien est encore plus fort si on regarde les étés individuellement (Tableau 13). Ces corrélations confirment l'origine secondaire des HULIS$_{WS}$ démontrée lors de la campagne de mesure au Puy-de-Dôme (section 4.2.2) et confirmée dans la littérature (section 4.2.1).

R^2	K	SO_4	NH_4
$HULIS_{WS}$ (1920-1988, 1992,1999)	0.47	**0.61**	0.71
$HULIS_{WS}$ 1992	0.51	**0.67**	0.63
$HULIS_{WS}$ 1974	0.90	**0.96**	0.92
$HULIS_{WS}$ 1926	0.55	**0.96**	0.97

Tableau 13 : Coefficients de régression linéaire (R^2) obtenus entre les $HULIS_{WS}$ et les ions majeurs pour les différentes périodes de la carotte de glace.

4.3. Evolution des sources des $HULIS_{WS}$ en été au cours du XXème siècle

Comme évoqués plus haut (section 4.2.1 et 4.2.2), en été les $HULIS_{WS}$ sont générés par des processus secondaires en phase aqueuse mettant en jeu des précurseurs organiques biogéniques. Une évolution de la concentration en $HULIS_{WS}$ est constatée avec une augmentation à partir de 1950 (voir section 4.1). Nous allons maintenant essayer de comprendre quelles peuvent être les origines de cette augmentation des $HULIS_{WS}$ à partir des années 1950.

4.3.1. Evolution des émissions de BVOCs depuis 1950

Nous allons donc nous intéresser aux émissions de composés biogéniques organiques volatils BVOCs et en particulier celle de l'isoprène et à ses possibles variations au cours du XXème siècle. La production de SOA depuis BVOCs a augmenté de 17-28 Tg.yr pour la période préindustrielle à 61-79 Tg.yr pour la fin du XXème siècle [*Kanakidou et al.*, 2000], cette augmentation est attribuée à l'augmentation de l'ozone et des composés primaires organiques anthropiques. Les émissions de BVOCs sont fortement dépendantes de la température, de la lumière, de la concentration en CO_2 mais aussi du type de végétation, d'autres facteurs peuvent aussi influencer la production de BVOCs (la densité foliaire, l'âge des feuilles, la présence d'insectes herbivores, le stress hydrique etc..) [*Guenther*, 1997]. Pour la période étudiée, l'évolution de la température et l'évolution des concentrations en CO_2 sont présentées Figure 41 et Figure 42.

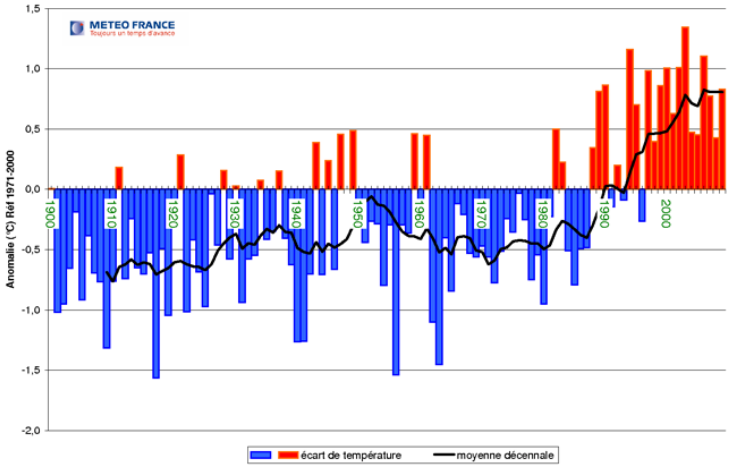


Figure 41 : Evolution de la température (°C) en France entre 1900 et 2010 par rapport à la moyenne de référence 1971-2000.

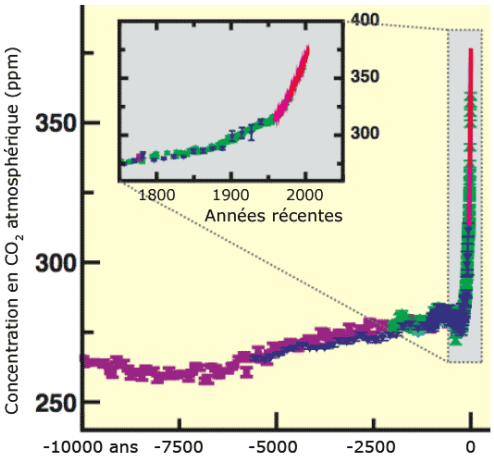


Figure 42 : Evolution de la concentration atmosphérique globale en CO_2 (ppm).

La dépendance de production de BVOCs en fonction de la lumière n'est pas un candidat valable pour l'évolution au cours du XXème, cette évolution est journalière. L'augmentation de la concentration en CO_2 a un effet biologique sur les plantes, il stimule la croissance des arbres en agissant sur la photosynthèse [*Ainsworth and Long*, 2005], ce qui conduit à une augmentation de la biomasse et donc l'indice de surface foliaire (LAI), ce qui augmente les émissions de VOCs [*Constable et al.*, 1999]. Durant la période 1950-1990, la concentration atmosphérique en CO_2 est passée de 310 à 355 ppm (figure 42). Cette augmentation de CO_2 est donc associée à une augmentation de la production de BVOCs.

La température a plusieurs effets sur la production de BVOCs. L'effet direct est l'augmentation des émissions avec l'augmentation de la température [*Guenther et al.*, 1995]. Pour la période considérée (1950-1990), la température globale a subie une augmentation d'environ 0.4 °C. En France, la température moyenne a baissé de 0.5°C entre 1950 et 1970 puis augmenté de 0.5°C entre 1970 et 1990 (Figure 41). L'augmentation de la température augmente les émissions directes de BVOCs [*Liao et al.*, 2006]. Le second effet est la modification du couvert végétal due aux variations de température. Cette augmentation de la température provoque aussi un changement de couvert végétal important en Europe depuis le dernier maximum glaciaire. Ce changement de couvert végétal augmente considérablement l'indice de surface foliaire (LAI) sur l'Europe (Figure 43) et donc les émissions de VOCs en général [*Adams et al.*, 2001; *Lathiere et al.*, 2005; *Schurgers et al.*, 2009].

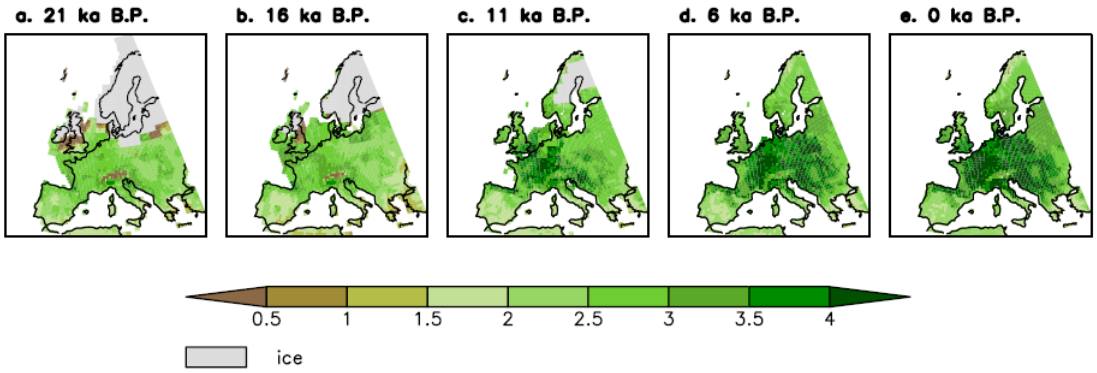


Figure 43 : Simulation du LAI depuis le dernier maximum glaciaire [Schurgers et al., 2009].

La modification du couvert végétal entraîne une diminution de la production de BVOCs dans le cas de déforestation (zone tropicale) et une augmentation dans les régions où la forêt gagne du terrain. Le temps de vie des BVOCs vis à vis des réactions d'oxydation est faible, il faut donc s'intéresser à des modifications de la surface du couvert végétal dans un zone géographique proche des Alpes (la déforestation en Amazonie aura peu d'impact sur la concentration de BVOCs au col du Dôme). Les émissions de BVOCs pour l'Europe ne représentent que 1% des émissions mondiales [*Guenther et al.*, 1995; *Simpson et al.*, 1999]. Une augmentation de 10% de la surface forestière européenne est observée entre 1970 et 1990 [*Kuusela*, 1994] (Figure 44). Cette augmentation de la surface forestière combinée aux facteurs climatiques (température et CO_2) serait à l'origine d'une augmentation de 54% des émissions de BVOCs en Europe entre 1983 et 1995 [*Lathiere et al.*, 2006].

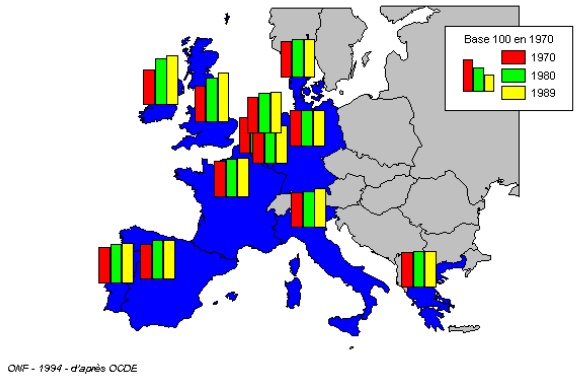


Figure 44 : Augmentation de la surface forestière pour l'union européenne entre 1970 et 1990, source ONF d'après l'OCDE.

La surface forestière française est en constante augmentation depuis 1850, avec un accroissement entre 1950 et 1990 où la surface passe de 11 à 16 millions d'hectares soit plus de 30% d'augmentation, cette augmentation est encore plus forte pour le quart Sud-Est de la France [*Cinotti*, 1996] (Figure 45). Cette augmentation est principalement liée à l'expansion de la forêt sur des anciennes terres agricoles. On observe aussi une migration des espèces vers les latitudes et altitudes supérieures liée à l'augmentation des températures [*Lenoir et al.*, 2008], ceci pouvant amener des espèces émettrices d'isoprènes dans la zone géographique influant le col du Dôme [*Karl et al.*, 2009a; *Cheaib et al.*, 2012].

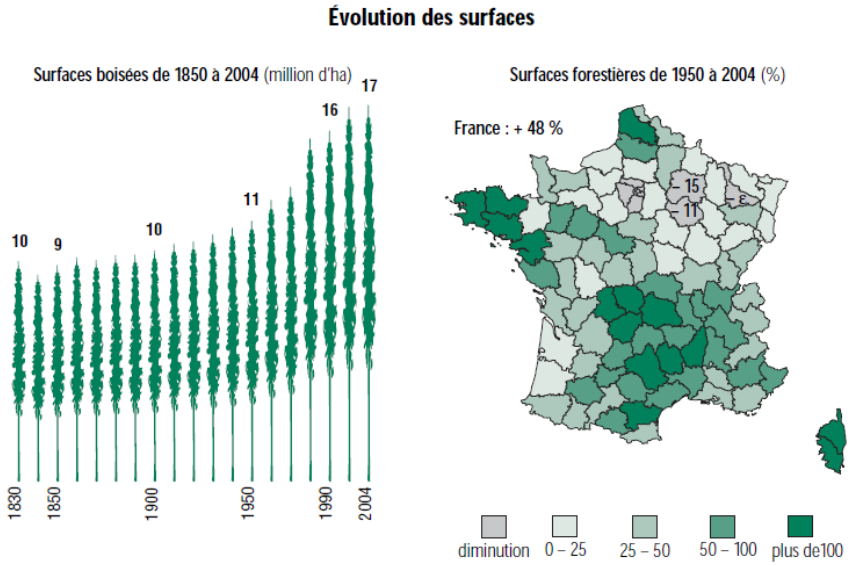


Figure 45 : Evolution de la surface forestière en France, source Agreste.

L'évolution des paramètres globaux (température et CO_2) et locaux considérés (modification du couvert végétal) entraîne une augmentation des émissions de BVOCs pour la zone influençant le col du Dôme en été (France, Espagne, Italie et Allemagne [*Fagerli et al.*, 2007]) pour la période 1950-1970. En Europe, les émissions de SOA biogéniques en été sont majoritaires (entre 63 et 76% du carbone total [*Gelencser et al.*, 2007]). On sait que les HULIS$_{WS}$ sont biogéniques en été d'après le C_{14} (section 4.2.2). Une des hypothèses est que l'augmentation de la concentration en HULIS$_{WS}$ dans la carotte de glace en été depuis les années 1950 soit liée à l'augmentation des émissions de BVOCs.

4.3.2. Cas particulier de l'isoprène

Le principal composé organique biogénique (BVOC) émis à la surface de la Terre est l'isoprène avec une contribution en masse entre 30 et 50% de tous les BVOCs [*Arneth et al.*, 2008a; *Guenther et al.*, 1995]. De plus, les processus de formation d'oligomères organiques étudiés en laboratoire sont initiés à partir de précurseurs issus principalement de l'isoprène, tels que le glyoxal, le méthylglyoglal, la MVK et la MACR (voir section 4.2.1). Les émissions d'isoprène sont estimées entre 400 et 600 TgC.an^{-1}[*Arneth et al.*, 2008a; *Guenther et al.*, 2006; *Lathiere et al.*, 2006]. L'isoprène est émis à 90% par les plantes [*Guenther et al.*, 2006] et il joue un rôle important dans la modulation des concentrations troposphériques de l'ozone et du méthane [*Pacifico et al.*, 2009]. Les principaux oxydants de l'isoprène sont NO_3, OH et O_3 avec des temps de vie respectifs de l'isoprène vis à vis de ces réactions de 0.8, 1.7 heures et 1.3 jours [*Seinfeld and Pandis*, 1998]. Les émissions de l'isoprène, comme pour les BVOCs, sont fortement dépendant de la température [*Guenther et al.*, 1995], de la lumière, de la concentration en CO_2 et du type de végétation.

Les études récentes montrent que le CO_2 a deux effets inverses sur la production d'isoprène : un effet direct et un effet biologique lié à la stimulation de la photosynthèse [*Arneth et al.*, 2007b]. L'effet direct inhibe la production d'isoprène [*Arneth et al.*, 2007b, 2007a; *Rosenstiel et al.*, 2003; *Possell et al.*, 2005; *Pacifico et al.*, 2009; *Young et al.*, 2009] (Figure 46), cet effet dépend du type de végétation considéré et devient faible pour des fortes

concentrations en CO_2. Pour la période 1950-1970, la concentration en CO_2 augmente de 310 à 355 ppm (Figure 42), l'effet direct peut donc faire baisser les émissions d'environ 10%. Cet effet direct est vraisemblablement dû à un découplage entre la photosynthèse et la production d'isoprène bien que le principal précurseur de celui-ci (glyceraldehyde-3-phosphate, G3P) est produit par des réactions photosynthétiques [*Niinemets et al.*, 1999]. L'hypothèse argumentée est une compétition intra-cellulaire en faveur d'un second précurseur de l'isoprène : l'acide pyruvique [*Rosenstiel et al.*, 2003]. Le précurseur de l'acide pyruvique (phosphoenolpyruvate) est expulsé en dehors du chloroplaste (lieu de la photosynthèse) vers d'autres chemins réactionnels stimulés par l'augmentation de la concentration en CO_2. Ce double effet de l'augmentation de la concentration en CO_2 est la principale incertitude sur les émissions d'isoprène mais un consensus semble établir que l'effet direct d'inhibition serait prépondérant [*Arneth et al.*, 2007b; *Schurgers et al.*, 2009].

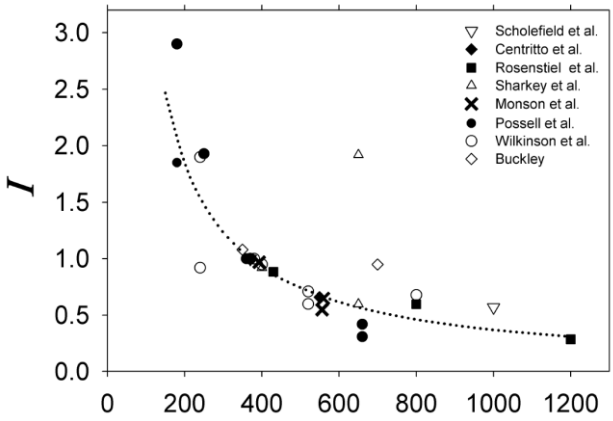


Figure 46 : Réponse de l'isoprène (intensité d'émission I) aux concentrations atmosphériques en CO_2 (µmol.mol^{-1}) en fonction des espèces d'arbres considérées et des différentes études [*Young et al., *2009].

Peu d'études traitent de la modélisation des émissions d'isoprène pour la période 1901-2002, à l'échelle globale une diminution des émissions de 24% est modélisée. L'augmentation de la température augmente de 7% les émissions d'isoprène, celle du CO_2 entraine une baisse de 21% et la déforestation massive pour la culture de plantes faiblement émettrice d'isoprène dans les zones fortement émettrices au niveau mondiale entraine une diminution de 15% (forêts tropicales) [*Lathière et al.*, 2010]. Ce modèle ne prend pas en compte l'augmentation de la végétation dans les hautes latitudes.

La figure 47 illustre la compétition entre CO_2, température et changement de couvert végétal pour l'Union Européenne. Entre 1950 et 2000 on observe une augmentation de la surface foliaire (LAI) pour toutes les zones géographiques considérées, la superficie des forêts en Europe augmentant de 10% entre 1960 et 1990 [*Kuusela*, 1994]. Sans prendre en compte l'effet direct du CO_2, les émissions d'isoprène augmentent dans toutes les régions d'Europe. Avec l'effet direct du CO_2, les émissions d'isoprène sont variables suivant la zone considérée [*Arneth et al.*, 2008b] (Figure 47). La Figure 47 montre bien les incertitudes quant à l'évolution des émissions d'isoprène au cours du XXème siècle.

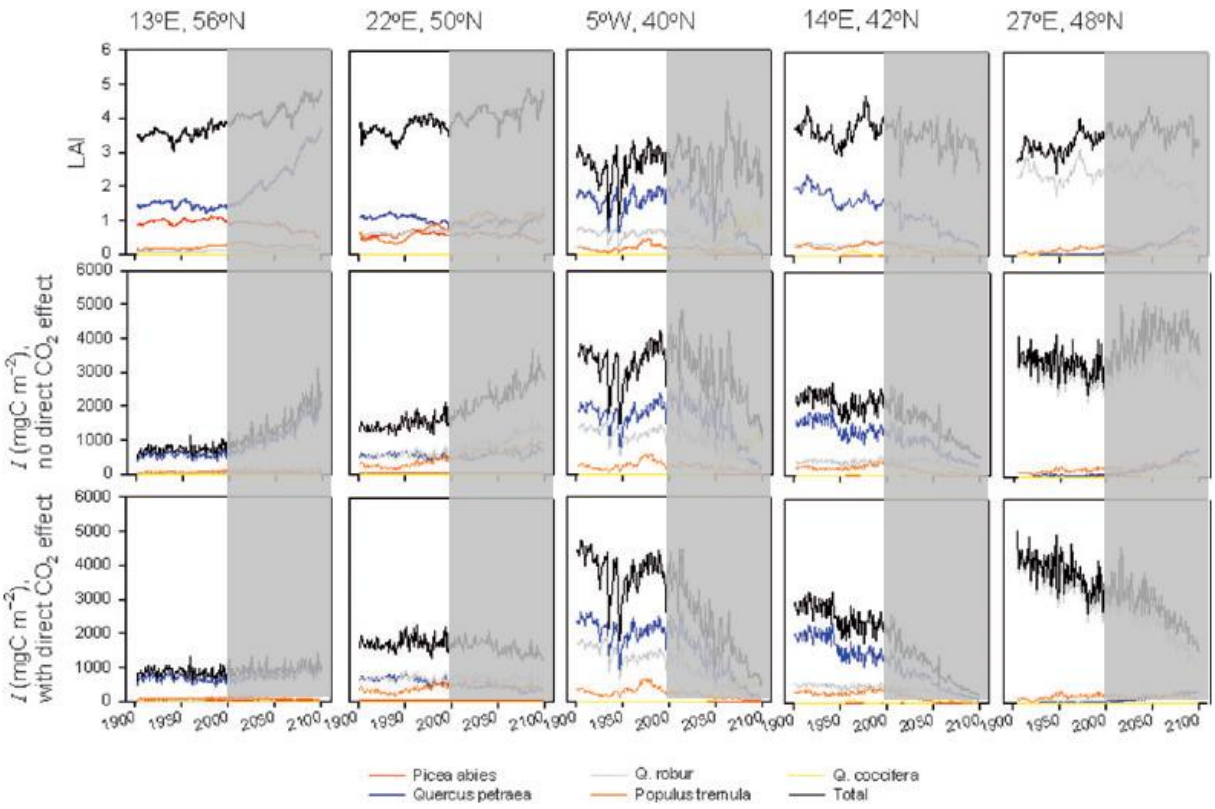


Figure 47 : Illustration de la compétition entre les deux effets opposés de l'augmentation de la concentration en CO_2 sur les émissions d'isoprène [*Arneth et al., *2008b].

De manière générale les modèles divergent quant à l'importance de l'augmentation globale des émissions d'isoprène à l'horizon 2100 suivant les paramètres pris en compte [*Heald et al.*, 2009]. Une augmentation entre 25 à 75% semble être la valeur la plus plausible [*Sanderson et al.*, 2003; *Lathiere et al.*, 2005; *Wiedinmyer et al.*, 2006]. D'autres modèles qui ne prennent pas en compte l'évolution de la végétation ont pour résultats une diminution notable des émissions. Il est donc difficile de se prononcer quant à la variation des émissions d'isoprène à partir des années 1950. L'isoprène est un des principaux précurseurs de la formation de l'aérosol organique secondaire et en particulier d'oligomères proches des HULIS$_{WS}$. Le lien entre l'augmentation des HULIS$_{WS}$ et les émissions d'isoprène n'est donc pas avéré.

4.3.3. Autres dépendances de l'évolution des sources des HULIS$_{WS}$ en été

L'évolution de la concentration en HULIS$_{WS}$ peut aussi être liée à l'augmentation des oxydants entrants en jeu dans les réactions d'oxydation de l'isoprène (OH, O_3, NOx). Le principal oxydant qui mène à la formation d'oligomères à partir de l'isoprène est le radical OH. Peu de données fiables sont disponibles pour suivre l'évolution de la concentration en OH dans le passé du fait du temps de vie extrêmement court de OH. Seules des méthodes de mesures indirectes de composés réagissant principalement avec OH sont possibles (méthylchloroforme). Ces mesures montrent une augmentation de la concentration en radicaux OH entre 1978 et 1990 [*Prinn et al.*, 1995, 2001, 2005] (Figure 48) mais cette méthode est incertaine à partir des années 1990 du fait de l'interdiction du méthylchloroforme

par le protocole de Montréal. De ce fait les émissions baissent fortement à partir de 1992 et les estimations de la concentration en radicaux OH peuvent être influencées par des émissions sauvages de méthylchloroforme. Une autre méthode incluant de la modélisation donne une augmentation de 0.46% par an de la concentration globale en radicaux OH dans l'atmosphère entre 1978 et 1993 [*Krol et al.*, 1998].

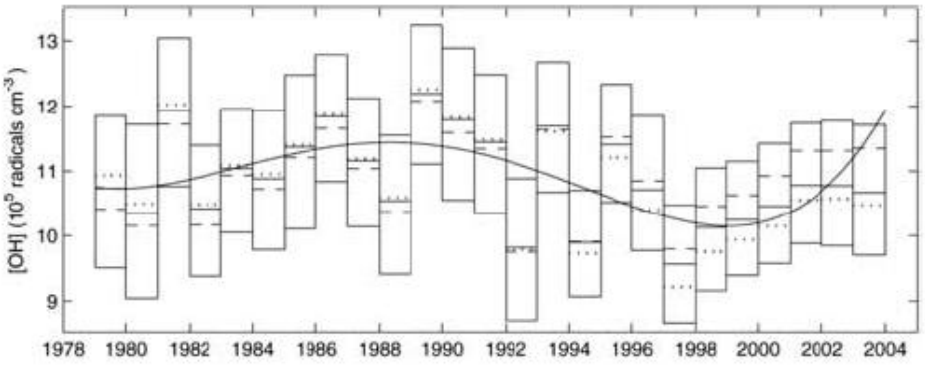


Figure 48 : Moyenne annuelle des estimations de la concentration en radicaux OH (10^5radicaux par cm^{-3}) [*Prinn et al., *2005].

Pour les NOx et l'ozone troposphérique, les concentrations augmentent fortement à partir des années 1950 [*Marenco et al.*, 1994; *Vuuren et al.*, 2011] (Figure 49 et Figure 50). Une tendance globale à l'augmentation de la capacité oxydante de l'atmosphère depuis les années 1950 est donc observée, cela peut conduire à augmenter les réactions conduisant à la formation HULIS$_{WS}$.

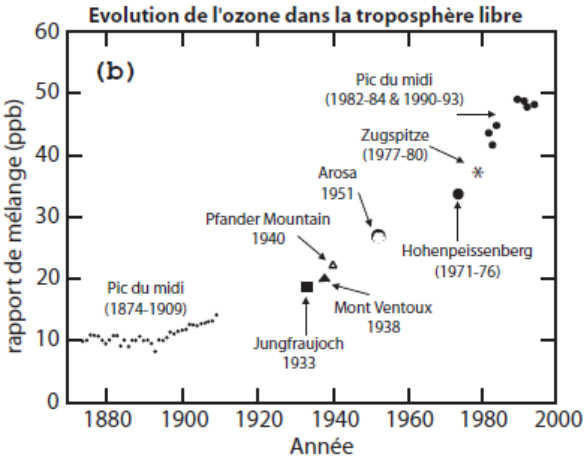


Figure 49 : Evolution de la concentration d'ozone dans la troposphère libre en Europe de l'Ouest au cours du XX siècle [Marenco et al., 1994].

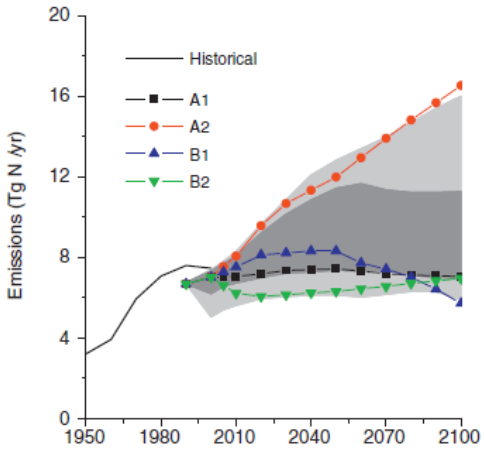


Figure 50 : Evolution de la concentration globale en Nox (TgN.yr^{-1}), concentration historique basée sur des inventaires d'émissions* [Vuuren et al., *2011].

4.4. Synthèse de l'évolution des $HULIS_{WS}$ en été

La concentration moyenne estivale en $HULIS_{WS}$ dans la carotte de glace est constante pour la période 1920-1950 (18.5 ppbC) puis augmente entre 1951 et 1990 (30.6 ppbC, soit 40% d'augmentation). La contribution des $HULIS_{WS}$ au DOC dans la glace est comparable à celle des $HULIS_{WS}$ au WSOC atmosphérique pour des sites de haute altitude. La campagne du Puy-de-Dôme nous permet d'affirmer que les $HULIS_{WS}$ sont d'origine secondaire biogénique en été (90% de carbone moderne dans la fraction $HULIS_{WS}$). De plus, ils sont des composés majeurs de la fraction organique biogénique avec une contribution de 40%. L'évolution de la concentration en $HULIS_{WS}$ au cours de la seconde moitié du XXème siècle est vraisemblablement liée à l'augmentation des émissions de BVOCs. Cette augmentation se justifie en premier lieu par l'augmentation des surfaces forestières pendant cette période mais aussi par l'élévation des températures, de la concentration en CO_2 ou encore l'augmentation de la capacité oxydante. La tendance quant à l'évolution des émissions d'isoprène (principal BVOC) durant cette période n'est pas établie du fait d'un effet d'inhibition de ces émissions avec l'augmentation de la concentration en CO_2 encore peu connue.

5. *Anomalie des $HULIS_{WS}$ pendant la seconde guerre mondiale*

Comme évoqué précédemment, les concentrations en $HULIS_{WS}$ durant la seconde guerre mondiale présentent des valeurs très élevées au regard des années précédentes et suivantes (Figure 51). Pour l'hiver, les années affectées sont 1937, 1938, 1939 et 1940 avec une moyenne de 17.6 ± 1.5 ppbC (Tableau 14), les années 1937, 1938 et 1939 ont été regroupées dans le même échantillon, il est donc difficile de savoir si l'année 1938 est affectée. Pour l'été, les années affectées sont 1940 et 1941 avec des valeurs moyennes de 47.2 ± 1.2 ppbC (Tableau 14). Pour l'été comme l'hiver les valeurs durant cette période sont constantes (écart-types faibles) et 2.6 fois plus élevées que la moyenne de la période 1920-1950 sans prendre en compte la guerre. Les autres espèces organiques ne sont pas concernées par cette anomalie (leurs valeurs restent stables), le DOC conserve lui aussi des valeurs normales [*Legrand et al.*, 2012, soumis]. La contribution des $HULIS_{WS}$ est donc beaucoup plus forte avec des valeurs de 34 ± 2 % et 45 ± 4 % pour l'hiver et l'été respectivement. Cette contribution des $HULIS_{WS}$ au DOC est 2 fois plus importante que la valeur moyenne de la période 1920-1950 pour les deux saisons (Tableau 14).

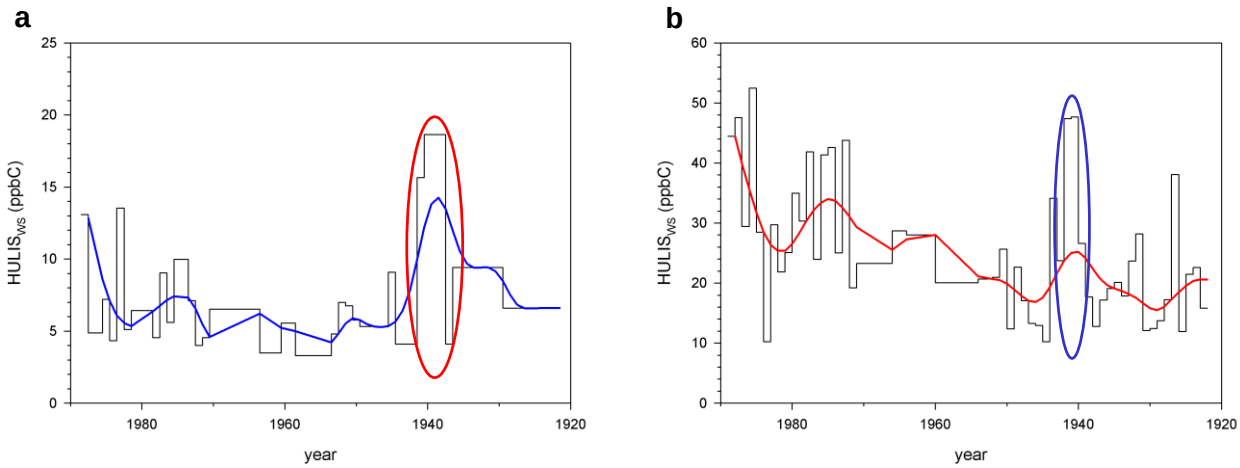


Figure 51 : Anomalie de la concentration en $HULIS_{WS}$ (ppbC) durant la seconde guerre mondiale pour l'hiver (a) et l'été (b).

	Hiver		Eté	
Période	$HULIS_{WS}$ (ppbC)	$HULIS_{WS}$ /DOC (%)	$HULIS_{WS}$ (ppbC)	$HULIS_{WS}$ /DOC (%)
Seconde guerre mondiale	17.6 ± 1.5	34 ± 2	47.2 ± 1.2	45 ± 4
1920-1950 sans la 2nd guerre mondiale	6.8 ± 1.9	16 ± 3	18.5 ± 6.5	21 ± 5

Tableau 14 : Anomalie de la concentration en $HULIS_{WS}$ moyenne (ppbC) et ratio $HULIS_{WS}$/DOC (%) associés pendant la seconde guerre mondiale.

Une contamination est exclue car les sept échantillons concernés par cette anomalie n'ont pas été mesurés en même temps. De plus, cette anomalie a déjà été remarquée pour des couches d'été lors de l'étude préliminaire des $HULIS_{WS}$ dans une autre carotte de glace du col du Dôme par *Legrand et al.* [2007b], une autre méthode de mesure $HULIS_{WS}$ est appliquée dans cette étude. Les valeurs moyennes sont de 183 ppb pour la période 1952-1957, 510 ppb pour 1939-1947 et enfin 139 ppb pour 1925-1936 [*Legrand et al.*, 2007b]. Les valeurs sont donc près de 3 fois supérieures.

Les chromatogrammes d'extraction des échantillons de la seconde guerre mondiale présentent des différences avec ceux des autres échantillons (Figure 52). Un deuxième pic pendant l'élution des mono et diacides et un épaulement en fin du pic d'élution des $HULIS_{WS}$ sont notamment observés. En revanche l'absorbance spécifique des $HULIS_{WS}$ de ces échantillons ainsi que l'allure des spectres est similaire aux autres échantillons de la saison associée (voir chapitre 4).

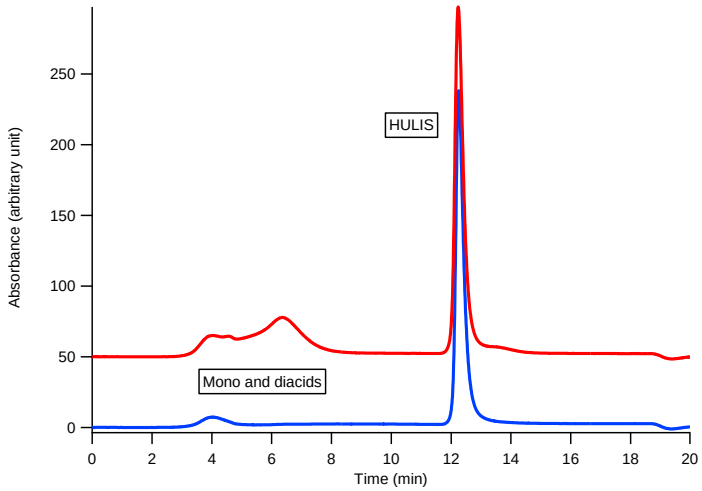


Figure 52 : Chromatogramme d'extraction pour un échantillon de la seconde guerre mondiale (rouge) et pour un échantillon représentatif de tous les autres échantillons de la carotte de glace du col du Dôme (bleu).

Les échantillons de la seconde guerre mondiale ont aussi été analysés par spectroscopie de fluorescence en collaboration avec le laboratoire Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (EPOC) à Bordeaux. La description des principes de base de la spectroscopie de fluorescence ainsi que la méthode de mesure employée sont précisées en Annexe A. L'étude de la matière organique par fluorescence 3D a mis en évidence cinq pics caractéristiques, ces pics correspondent à des domaines d'excitation-émission qui sont nommés différemment suivant le système de notation utilisé (Tableau 15).

Système Parlanti	Ex_{max}(nm)	Em_{max}(nm)	Composés	Système Coble
α	330 - 350	420 - 480	Humic-like ou fulvic-like	C
α'	250 - 260	380 - 480	Humic-like	A
β	310 - 320	380 - 420	Marine humic like	M
γ	270 - 280	300 - 320	Tyrosine-like, protein-like	B
δ	270 - 280	320 - 350	Tryptophane-like, protein-like ou phenol-like	T

Tableau 15 : Classification des différents composés fluorescents de la matière organique [Coble, 1996; Parlanti et al., 2000].

Les échantillons de la seconde guerre mondiale (d'été ou d'hiver) présentent un pic de fluorescence additionnel par rapport à tous les autres échantillons analysés, qu'il soit de la carotte de glace, de neige ou atmosphérique et de n'importe quelles saisons (Figure 53). Ce pic supplémentaire est associé au domaine de longueur d'onde des protéines (Tableau 15). Nous n'avons à ce jour aucune explication quant à l'origine de ces protéines dans les échantillons d'HULIS$_{WS}$ de la seconde guerre mondiale.

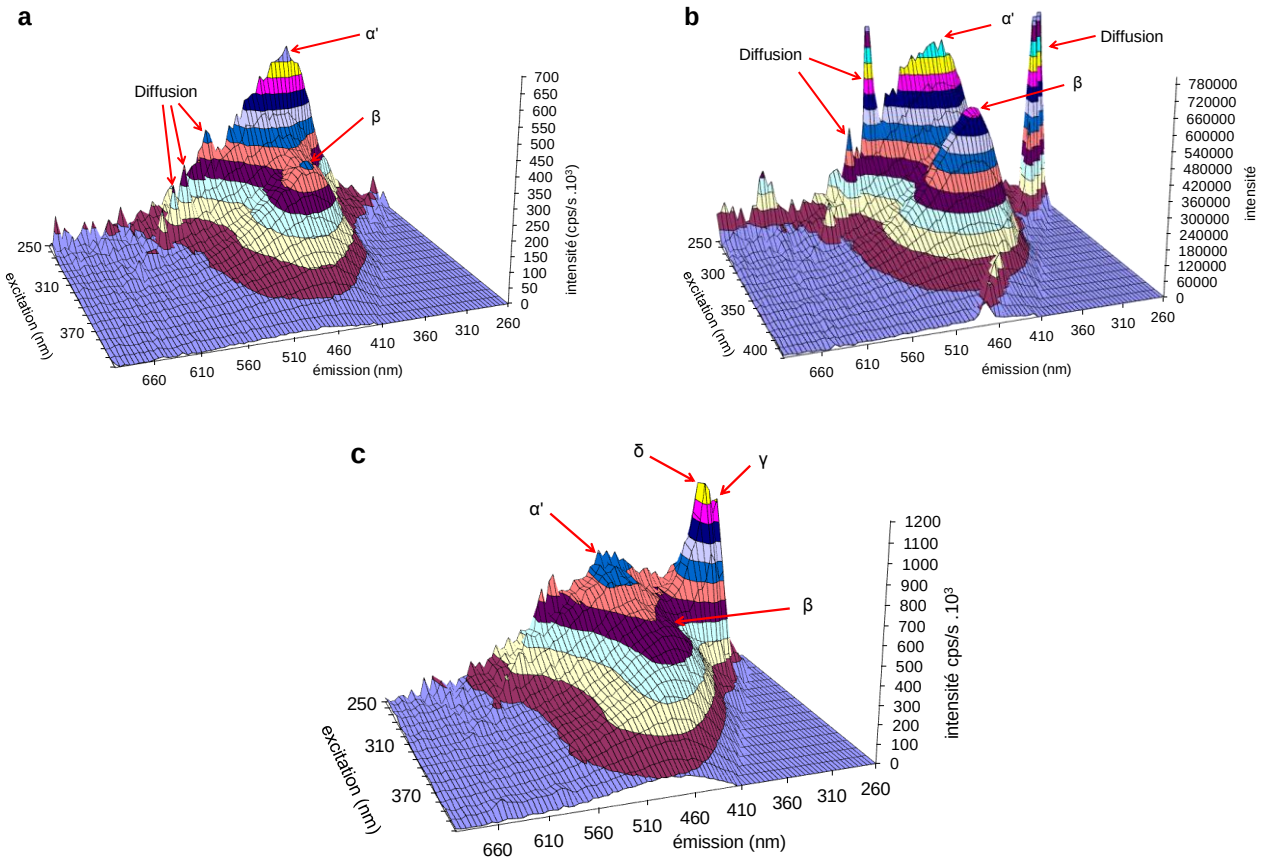


Figure 53 : Représentation 3D de la MEEF d'un échantillon d'HULIS$_{WS}$ de la carotte de glace en hiver (a), en été (b) et pour la seconde guerre mondiale en hiver (c).

6. *Bilan du chapitre 3*

L'enregistrement des HULIS$_{WS}$ dans la carotte de glace du col du Dôme présente une saisonnalité bien marquée au cours du XXème siècle, en accord avec les études atmosphériques menées pour des sites de haute altitude en Europe. L'enregistrement des HULIS$_{WS}$ se caractérise par des valeurs minimales en hiver, proches de 7 ppbC sur tout le siècle dernier. L'absence de tendance suggère que les émissions domestiques dues à la combustion de biomasse restent stables au cours du siècle dernier. La tendance estivale revèle une augmentation de 40% entre les périodes 1920-1950 (18.5 ± 6.5 ppbC) et 1951-1988 (30.6 ± 10.7 ppbC). Les mesures atmosphériques complémentaires réalisées au Puy-de-Dôme confirment l'hypothèse selon laquelle, en été, les HULIS$_{WS}$ sont issus de processus de formation secondaire à partir de précurseurs biogéniques. L'évolution des HULIS$_{WS}$ en été dans la carotte de glace doit vraisemblablement refléter une augmentation des précurseurs biogéniques ou une capacité oxydante plus efficace de l'atmosphère Européenne. De nombreux paramètres peuvent contribuer à cette augmentation des précurseurs biogéniques tels que les changements de couvert végétal, la température ou la concentration en CO_2 atmosphérique. Le signal en HULIS$_{WS}$ présente une anomalie pendant la seconde guerre mondiale pour les deux saisons, les HULIS$_{WS}$ correspondant à cette période ayant des valeurs plus élevées et une signature en fluorescence différente.

CHAPITRE 4.

Propriétés spectroscopiques des HULIS$_{WS}$

1. Introduction ..... - 95 -

2. Evolution structurale des HULIS$_{WS}$ en utilisant l'absorbance spécifique ..... - 97 -

2.1. Validation de la méthode de quantification, absorbance et masse de carbone ..... - 97 -

2.2. Absorbance spécifique ..... - 98 -

2.2.1. Calcul de l'absorbance spécifique ..... - 98 -

2.2.2. Evaluation du protocole de mesure ..... - 100 -

2.3. Evolution générale des spectres d'absorbance spécifique ..... - 101 -

2.4. Evolution saisonnière de l'aromaticité des HULIS$_{WS}$ ..... - 102 -

2.4.1. Evolution générale ..... - 102 -

2.4.2. Evolution de l'aromaticité en été ..... - 103 -

2.4.3. Evolution de l'aromaticité en hiver ..... - 103 -

2.4.4. Evolution multi-décennale de l'aromaticité ..... - 104 -

2.4.5. Comparaison avec la littérature ..... - 105 -

2.5. Absorbance spécifique et masse moléculaire ..... - 107 -

3. Classification des spectres d'absorbance spécifique ..... - 109 -

3.1. Comparaison générale des spectres par saison ..... - 109 -

3.2. Classification des spectres ..... - 110 -

3.2.1. Principe de base ..... - 110 -

3.2.2. Classification des échantillons d'hiver ..... - 112 -

3.2.3. Classification des échantillons d'été ..... - 115 -

3.2.4. Comparaison des modèles été et hiver ..... - 117 -

4. Synthèse du chapitre 4 ..... - 119 -

1. *Introduction*

La spectroscopie UV-Vis résulte des transitions électroniques des électrons de valence suite à leur excitation par une onde électromagnétique. La mesure du spectre d'absorbance permet de remonter à des informations structurales, puisque les transitions électroniques possibles dépendent des liaisons chimiques existantes donc de la structure des chromophores présents. Ce chapitre présentera tout d'abord les différents outils utilisables en spectroscopie UV-Vis pour l'étude de la matière organique puis ces méthodes seront appliquées à nos échantillons. Enfin partant de l'idée que le spectre UV-Vis de nos substances peut être utilisé pour isoler des types de mélanges organiques, nous utiliserons une méthode statistique de comparaison des spectres pour discuter plus avant leurs provenance.

Outils d'étude utilisant des mesures à une ou plusieurs longueurs d'onde spécifiques.

Dans le domaine des substances humiques aquatiques, des études ont mis en évidence de fortes corrélations entre l'aromaticité et l'absorbance pour des longueurs d'onde variées (254, 272 et 280 nm) [*Peuravuori and Pihlaja*, 1997; *Hautala et al.*, 2000]. En effet les transitions électroniques π-π^* des polyènes, des acides benzoïques, des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des dérivés de l'aniline, se produisent dans la région UV de 270 à 280 nm et ces groupements sont récurrents dans les substances humiques (Chin et al. 1994, Traina et al. 1990). Des relations empiriques ont été établies entre le pourcentage de carbone aromatique et l'absorbance spécifique (i.e. normalisée par la masse de carbone) à 280 nm pour les substances humiques terrestres et aquatiques [*Chin et al.*, 1994; *Schafer et al.*, 2002] et l'absorption entre 270 et 280 nm est donc souvent utilisée pour représenter l'aromaticité totale.

D'autres paramètres permettent d'étudier l'aromaticité des $HULIS_{WS}$ ou des substances humiques. Le rapport E_2/E_3 (rapport des absorbances spécifiques des longueurs d'onde 250/365, Figure 54) est couramment utilisé dans la littérature [*Duarte et al.*, 2005; *Krivácsy et al.*, 2008]. Ce ratio est fortement anti-corrélé avec l'aromaticité totale [*Peuravuori and Pihlaja*, 1997; *Krivácsy et al.*, 2008]. L'utilisation de ce rapport d'absorbance permet de s'affranchir de la mesure du carbone, en faisant l'hypothèse implicite qu'à chacune des deux longueurs d'onde, l'absorbance est proportionnelle à la concentration de carbone présente. Cette approche a été utilisée sur l'aérosol atmosphérique (dont celles de *Baduel et al.* [2010] utilisant une méthode d'extraction similaire à la notre). Nous accorderons donc une attention particulière à l'absorbance à 250 nm.

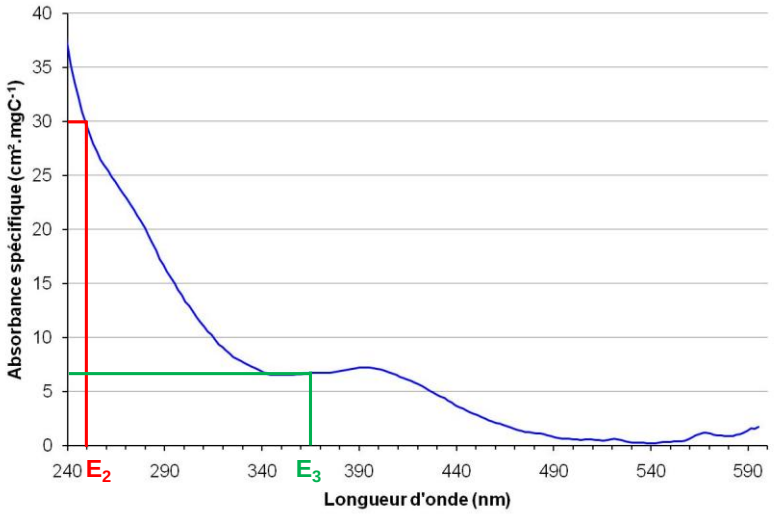


Figure 54 : Absorbance spécifique (cm².mgC^{-1}) et rapport E_2/E_3 pour un échantillon de glace.

Outils utilisant des mesures d'une section de spectre

Les progrès technologiques permettent actuellement d'avoir accès à des champs 3D fournissant l'absorbance pour une gamme de longueurs d'onde, grâce à des détecteurs disposant d'une barrette de photodiodes. On peut donc utiliser tout ou une partie du spectre pour remonter à de l'information structurale.

Des études utilisent la pente spectrale et les rapports de pente spectrale comme indicateurs du poids moléculaire et des sources de la matière organique dissoute [*Helms et al.*, 2008]. La pente spectrale est calculée à partir de la section du spectre d'absorption en échelle logarithmique. Le rapport de pente spectrale (SR) est le rapport des pentes spectrales des deux sections du spectre suivantes : 275-295 nm et 350-400 nm (Figure 55). Pour la matière organique dissoute dans les milieux aquatiques, le ratio des pentes spectrales SR décroit linéairement avec la masse moléculaire.

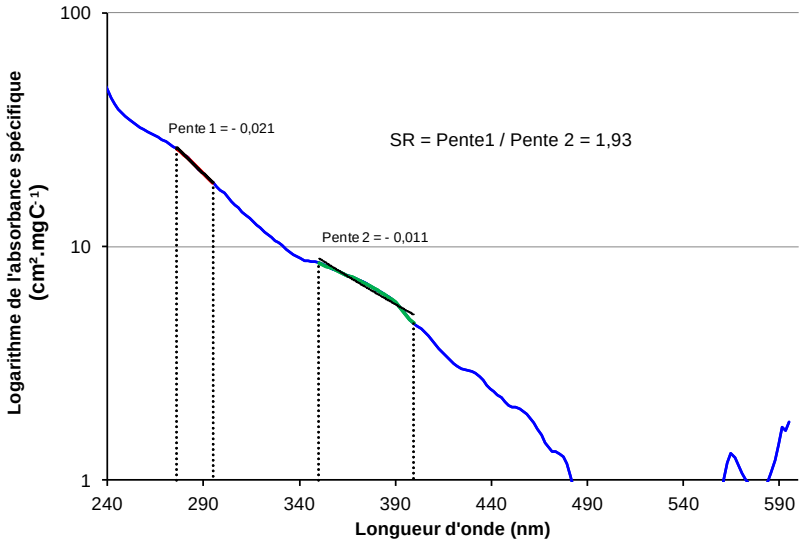


Figure 55 : Logarithme de l'absorbance spécifique et pente spectrale pour un échantillon de glace.

2. *Evolution structurale des $HULIS_{WS}$ en utilisant l'absorbance spécifique*

2.1. Validation de la méthode de quantification, absorbance et masse de carbone

Nous avons vu dans le chapitre 1 (section 1.2.3) qu'il existe deux principaux type de détecteurs pour quantifier la teneur en carbone de la fraction $HULIS_{WS}$: une méthode utilisant la spectroscopie UV-Visible et la seconde un analyseur de carbone organique total (TOC). Des études ont montré d'importantes corrélations entre l'absorbance des substances humiques à certaines longueurs d'onde (250, 254, 285, 330 et 350 nm) et la teneur en carbone mesurée par des analyseurs de TOC [*Hautala et al.*, 2000]. La Figure 56 illustre la forte corrélation entre l'absorbance des $HULIS_{WS}$ à 250 nm et la quantité de carbone contenu dans la fraction $HULIS_{WS}$ et mesurée au TOC (R^2 = 0.93). Cette forte corrélation indique que l'on pourrait utiliser uniquement les mesures d'absorbance pour quantifier les fractions $HULIS_{WS}$ et s'affranchir de la mesure au TOC rendue difficile de par l'utilisation d'éluant salin. Il « suffirait » d'utiliser un nombre suffisant d'échantillons mesurés au TOC afin d'établir une courbe de calibration exprimant la relation absorbance / masse de carbone.

Au vu des différences en termes de sources potentielles entre les échantillons d'été et d'hiver nous avons séparé les échantillons par saison pour tracer les corrélations. Les pentes des droites de calibration pour les séries été et hiver sont significativement différentes (pente de 17.6 ± 0.3 pour l'été et 24.5 ± 1 pour l'hiver). Les corrélations restent fortes à l'intérieur de chaque série (R^2 = 0.94 pour l'été et 0.90 pour l'hiver). La Figure 57 donne plusieurs résultats importants, tout d'abord l'utilisation de l'absorbance pour quantifier la teneur en carbone de la fraction $HULIS_{WS}$ amène une source d'erreur importante. Si on prend comme exemple une absorbance de 50 mUA, on arrive à une différence de 40% sur la masse de carbone obtenu suivant l'utilisation de la droite de calibration hivernale ou estivale. Cette erreur peut être d'autant plus importante que l'on peut aussi avoir de la variabilité intra-saisonnière. Ce résultat justifie l'utilisation d'une quantification avec l'analyseur de carbone organique total qui mesure une quantité absolue du carbone de la fraction $HULIS_{WS}$.

La seconde information révélée par la Figure 57 est l'existence de différences structurales entre les deux saisons avec vraisemblablement des chromophores différents. L'absorbance à 250 nm présente une variabilité saisonnière dans les archives glaciaires du col du Dôme. Ce résultat confirme l'évolution saisonnière des $HULIS_{WS}$ observé dans le chapitre 3. Pour une même quantité de carbone dans la fraction $HULIS_{WS}$, l'absorbance à 250 nm est plus importante en hiver qu'en été, cela traduit une différence structurale des $HULIS_{WS}$ (Figure 57), l'absorbance à 250 nm étant relié à l'aromaticité. Les $HULIS_{WS}$ sont donc potentiellement plus aromatiques en hiver qu'en été. (cf. [*Baduel et al.*, 2010]). Cela confirme l'existence de processus d'émissions et/ou de formations différents entre les deux saisons.

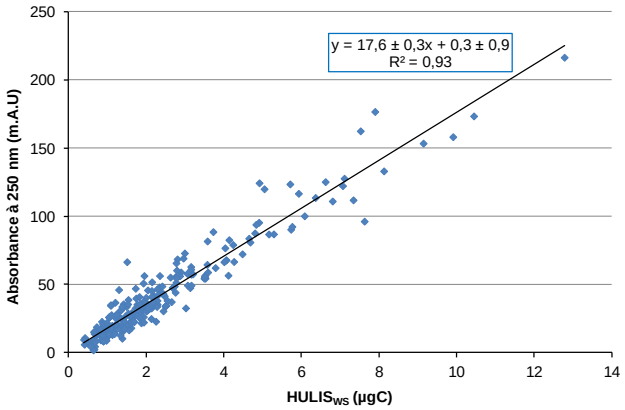


Figure 56 : Corrélation entre l'absorbance à 250 nm (unité arbitraire) et la quantité de carbone des extraits d' $HULIS_{WS}$ (µgC) pour tous les échantillons de carotte de glace.

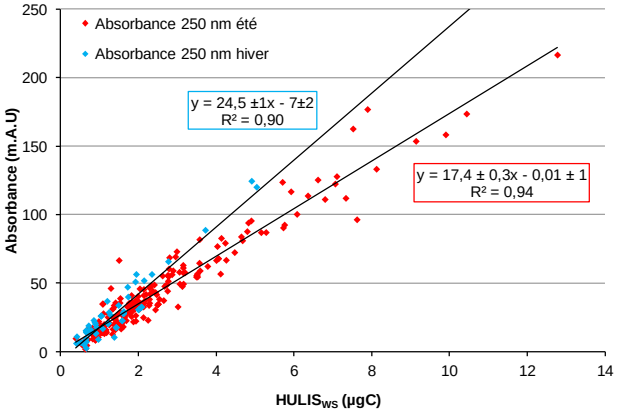


Figure 57 : Corrélation entre l'absorbance à 250 nm et la quantité de carbone des extraits d' $HULIS_{WS}$ (µgC) pour les échantillons d'été et d'hiver.

2.2. Absorbance spécifique

2.2.1. Calcul de l'absorbance spécifique

L'absorbance spécifique permet de s'affranchir de la quantité de carbone contenu dans l'extrait d'HULIS qui est dépendante du volume de l'échantillon injecté lors de l'étape d'extraction. L'instrument utilisé (Dionex® UVD 170U/340U) mesure l'intensité de la lumière transmise (I_T) au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière incidente (I_0). Cet instrument est muni d'un détecteur UV-visible composé d'une barrette de photodiodes qui mesure l'intensité lumineuse entre 200 et 600 nm. Toutes les extractions d'$HULIS_{WS}$ de nos échantillons passent par ce détecteur avant d'être quantifiées au TOC. Les chromatogrammes obtenus sont tels que ceux présentés Figure 58, le pic principal correspondant à la fraction $HULIS_{WS}$ recueillie.

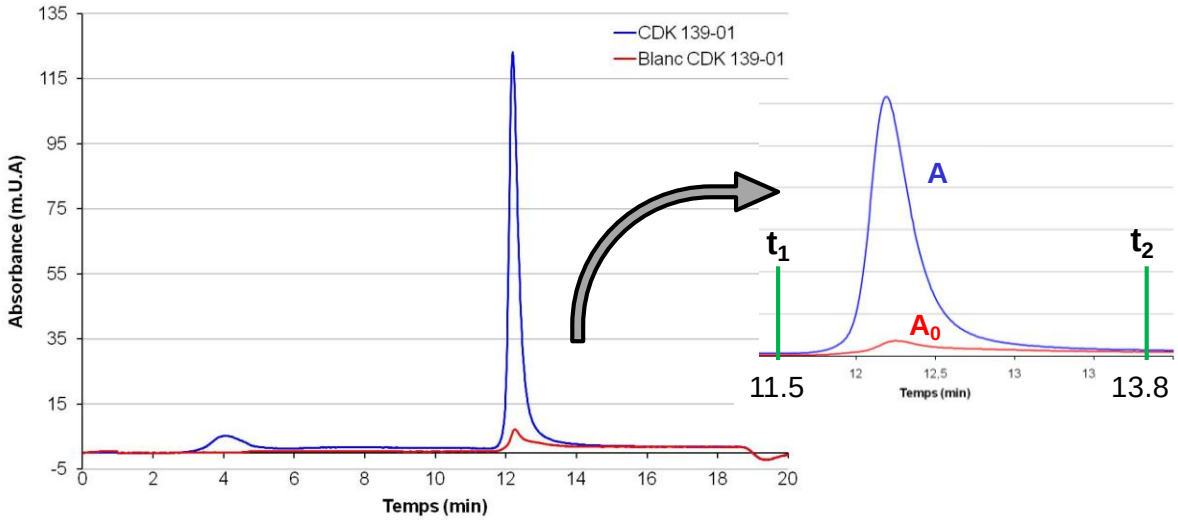


Figure 58 : Chromatogramme d'extraction représentant l'absorbance (mUA) en fonction du temps (min).

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = log\,(I_0 / I_T) = \varepsilon_\lambda * c * l$$

avec :
A : l'absorbance à la longueur d'onde λ,
ε_λ : le coefficient d'absorption molaire (L.mol^{-1}.cm^{-1}) ou absorbance spécifique
c : la concentration du soluté (mol.L^{-1})
l : le chemin optique (cm)

Sur un chromatogramme, pour une longueur d'onde donnée :

$$A_\lambda\,(t) = A_{\lambda 0}\,(t) + \varepsilon_\lambda * c(t) * l$$

(avec $A_{\lambda 0}$ l'absorbance du blanc)

Si on intègre tout le pic d'absorption entre t_1 et t_2 correspondant aux HULIS (Figure 58) :

$$\int_{t1}^{t2} A_\lambda\,(t)\,dt = \int_{t1}^{t2} A_{\lambda 0}\,(t)\,dt + \int_{t1}^{t2} \varepsilon_\lambda\, l\, c(t)dt$$

En supposant l'existence de $\overline{\varepsilon}$, une valeur moyenne de l'absorbance spécifique des HULIS constante au long du pic d'élution :

$$\int_{t1}^{t2} A_\lambda\,(t)\,dt = \int_{t1}^{t2} A_{\lambda 0}\,(t)\,dt + \varepsilon_\lambda\, l \int_{t1}^{t2} c(t)dt$$

Le pic d'élution correspond à la totalité de la masse de carbone m_c de l'échantillon passé à travers la résine à un flux Q. On peut donc écrire :

$$\int_{t1}^{t2} c(t)dt = \frac{m_c}{Q}$$

L'absorbance spécifique s'exprime ainsi :

$$\varepsilon_\lambda = \frac{Q}{l m_c} \int_{t1}^{t2} [A_\lambda\,(t) - A_{\lambda 0}\,(t)]\,dt$$

Puis :

$$\varepsilon_\lambda = \frac{Q}{l m_c} [\,Aire\ pic\ (\lambda) - Aire\ blanc\ (\lambda)]$$

Avec Q = 1 mL.min^{-1} et l = 0.9 cm

Les aires sont calculées manuellement à partir des champs 3D en additionnant les valeurs d'absorbance pour chaque longueur d'onde pendant la durée d'extraction des $HULIS_{WS}$. Le protocole d'extraction utilisant une solution de NaOH pour éliminer les mono et diacides, une petite quantité de soude restée dans le dispositif expérimental passe devant le détecteur UV-Vis en même temps que les $HULIS_{WS}$. La soude étant un éluant non-carboné, cela ne pose aucun problème pour la quantification des $HULIS_{WS}$. En revanche, la soude est très absorbante pour les petites longueurs d'onde (200-220 nm) avec un maximum d'absorbance à 210 nm environ, l'absorbance de celle-ci redevenant négligeable à partir de 230 nm. La présence, en quantités variables, de cet absorbeur intense entre les blancs et les échantillons génère des valeurs aberrantes en dessous de 230nm. Cette zone du spectre n'ayant de toute façon pas d'intérêt atmosphérique, puisque le flux actinique est nul dans la troposphère en-dessous de 280 nm nous utiliserons les données d'absorbance sur la gamme 240 - 600 nm.

2.2.2. Evaluation du protocole de mesure

Les concentrations en $HULIS_{WS}$ dans la carotte sont plus faibles en hiver qu'en été, ce qui induit dans la plupart des cas que l'absorbance spécifique a été calculée en divisant l'absorbance brute par une quantité de carbone plus faible (Figure 57). Il convient donc de bien vérifier l'indépendance de l'absorbance spécifique vis à vis de la quantité de carbone présente dans l'extrait d'$HULIS_{WS}$ avant de comparer l'absorbance spécifique de différents échantillons. Aucune corrélation significative entre l'absorbance spécifique à 250 nm et la masse de carbone des $HULIS_{WS}$ n'est observée ($R^2 = 0,07$ pour l'hiver et 0,19 pour l'été, voir Figure 59), de nombreux échantillons ont par exemple une masse de carbone proche de 1 µgC pour des absorbances comprises entre 20 et 45 $cm^2.mgC^{-1}$. L'absorbance brute est quant à elle bien liée à la masse de carbone de la fraction $HULIS_{WS}$ (Figure 57).

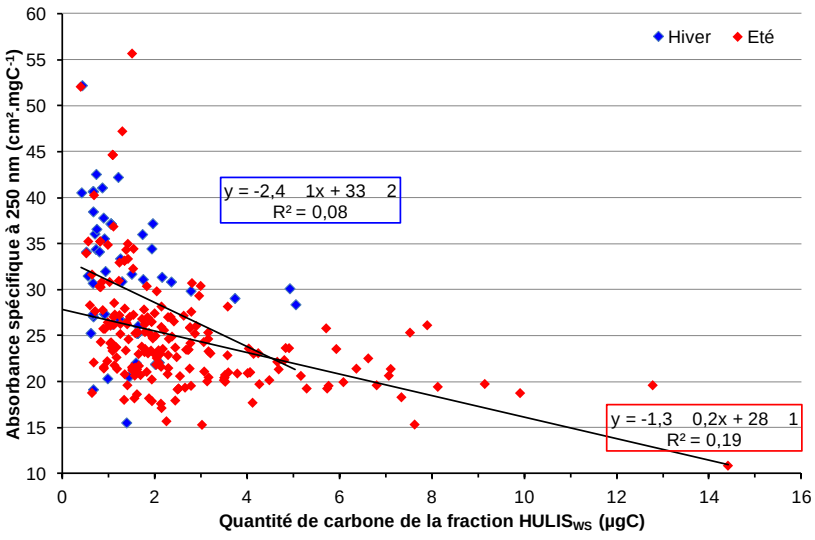


Figure 59 : Indépendance entre les données d'absorbance et la quantité de carbone de la fraction $HULIS_{WS}$.

On peut aussi vérifier l'indépendance de l'absorbance spécifique vis à vis du volume de l'échantillon, les grands volumes ayant une tendance à être associés aux échantillons peu concentrés donc de faible masse de carbone. Sur la Figure 60 sont tracés les volumes d'échantillons les plus couramment utilisés et l'absorbance spécifique des échantillons associés. Pour un volume donné, l'absorbance spécifique varie environ d'un facteur 2. Le volume d'échantillons n'influence donc pas l'absorbance spécifique. Les différences d'absorbance spécifique sont donc bien dues à une différence au niveau structural des $HULIS_{WS}$ et non à un artefact lié à la méthode de mesure et de calcul.

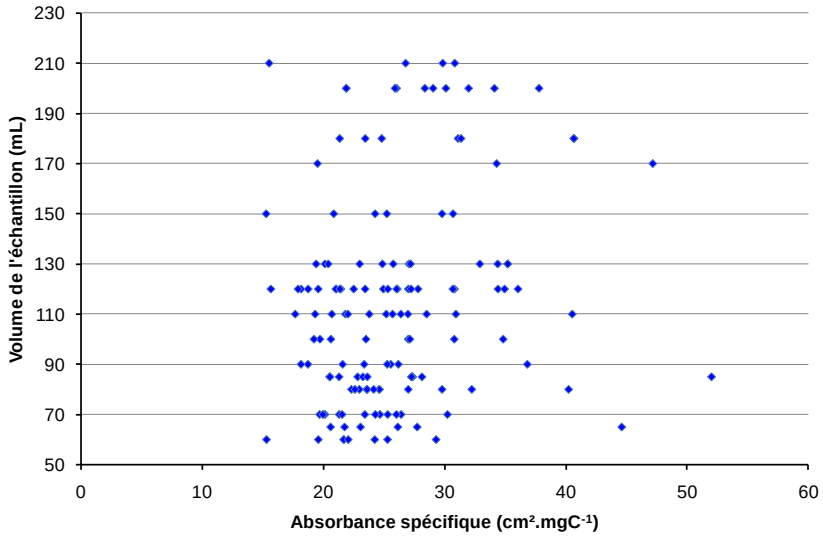


Figure 60 : Indépendance de l'absorbance spécifique ($cm^2.mgC^{-1}$) vis à vis du volume d'échantillon injecté (mL).

2.3. Evolution générale des spectres d'absorbance spécifique

Les spectres d'absorption des $HULIS_{WS}$ dans la glace présentent une décroissance de l'absorbance vers les fortes longueurs d'onde. L'absorption est donc maximale dans le domaine des UV (Figure 61). L'étude de l'absorbance spécifique permet de s'affranchir de la quantité de carbone présente dans la fraction $HULIS_{WS}$. La masse de carbone dépend à la fois de la concentration en $HULIS_{WS}$ mais aussi du volume de l'échantillon injecté à travers la résine lors de l'étape d'extraction. L'absorbance spécifique permet donc de pouvoir comparer les échantillons entre eux et est un outil intéressant pour obtenir des informations sur les sources des $HULIS_{WS}$. Nous allons tout d'abord nous intéresser à certaines longueurs d'onde caractéristiques de l'aromaticité ou encore de la masse moléculaire, puis nous étudierons les spectres sur l'ensemble du domaine d'absorption (entre 240 et 600 nm).

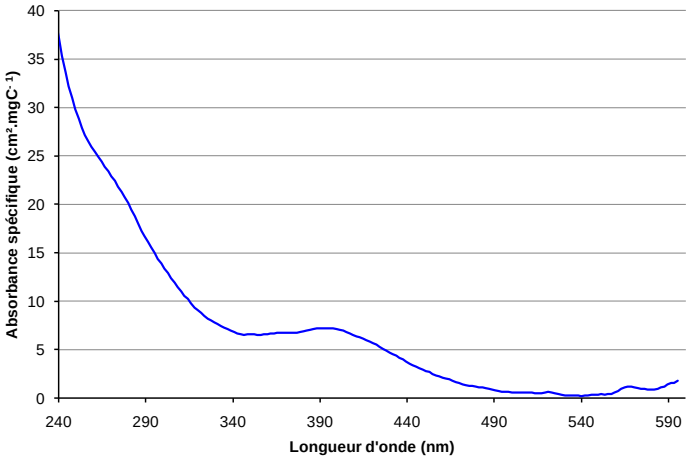


Figure 61 : Spectre d'absorption spécifique de la fraction HULIS$_{WS}$ (cm².mgC^{-1}) en fonction de la longueur d'onde (nm) d'un échantillon de carotte de glace (échantillon d'été).

2.4. Evolution saisonnière de l'aromaticité des HULIS$_{WS}$

2.4.1. Evolution générale

L'absorbance spécifique à 250 nm présente une saisonnalité marquée tout au long du XXème siècle, avec une alternance de valeurs faibles et de valeurs fortes. La Figure 62 zoome sur la période 1970-1988, on constate que la saisonnalité de l'absorbance à 250 nm est anti-corrélée avec les concentrations en HULIS$_{WS}$. Une valeur élevée de la concentration en HULIS$_{WS}$ est systématiquement associée à une valeur faible de l'absorbance spécifique. Les valeurs faibles correspondant à l'hiver, on a donc systématiquement une aromaticité plus importante en hiver qu'en été.

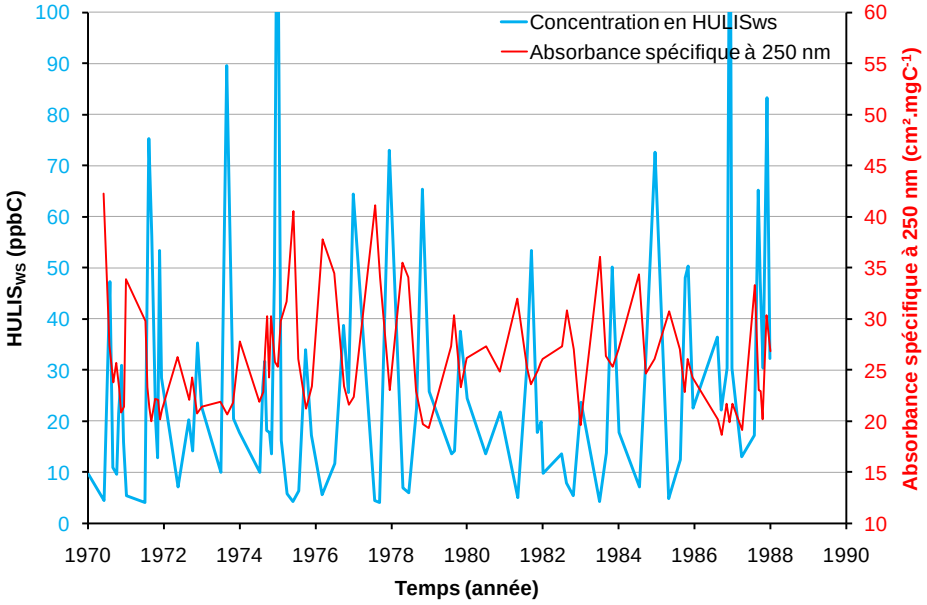


Figure 62 : Concentration en HULIS$_{WS}$ (ppbC) et absorbance spécifique à 250 nm (cm².mgC^{-1}) pour la période 1970-1988.

Le rapport E_2/E_3 et les relations empiriques entre le pourcentage de carbone aromatique et l'absorbance spécifique à 280 nm ont été calculés pour nos échantillons de glace et sont résumés dans le Tableau 16. Leurs variations présentent une saisonnalité avec des aromaticités maximum en hiver et minimum en été.

2.4.2. Evolution de l'aromaticité en été

L'absorbance spécifique moyenne à 250 nm en été pour la période 1920-1988 est faible comparée aux valeurs de l'hiver : 23.8 ± 4.2 $cm^2.mgC^{-1}$ pour l'été tandis qu'elle est de 30.8 ± 6.7 $cm^2.mgC^{-1}$ pour l'hiver sur la même période (Tableau 16). Les valeurs sont aussi plus homogènes pour l'été avec des écart-types sur la moyenne de 4.2 contre 6.7 $cm^2.mgC^{-1}$ pour l'hiver. Le rapport E_2/E_3 est plus fort pour l'été (5.28 ± 0.7 contre 4.41 ± 0.9 pour l'hiver) et anti-corrélé avec l'aromaticité. Les pourcentages de carbone aromatique (aromaticité, Tableau 16) sont à regarder de manière qualitative car ils sont basés sur des relations empiriques établies à partir de substances humiques. La comparaison été/hiver révèle un pourcentage de carbone aromatique plus faible en été (16% contre 19% pour l'hiver, Tableau 16). Les $HULIS_{WS}$ sont donc de nature plus aliphatique en été, cela confirme l'information de la Figure 62. Les sources des $HULIS_{WS}$ avancées pour l'été sont secondaires et biogéniques (voir chapitre 3). Les réactions secondaires sont principalement des réactions d'oxydation et/ou photochimiques. Les processus d'oxydation atmosphériques sont plus importants en été avec l'augmentation de l'ozone et de l'activité photochimique. Les émissions de composés biogéniques sont elles aussi augmentées pendant cette saison. *Decesari et al.* [2007] ont montré que l'aérosol organique secondaire est caractérisé par un contenu élevé en structure aliphatique (groupement type H-C-O, H-C). La nature aliphatique des $HULIS_{WS}$ en été confirme donc que ceux-ci sont issus de processus de formation secondaire organique, comme cela a été montré par la campagne de terrain du Puy-de-Dôme.

2.4.3. Evolution de l'aromaticité en hiver

Les échantillons d' $HULIS_{WS}$ correspondant aux hivers ont une absorbance spécifique à 250 nm et un pourcentage de carbone aromatique plus fort ainsi qu'un rapport E_2/E_3 plus faible (Tableau 16). Cette augmentation de l'absorbance peut être attribuée à une contribution plus importante de systèmes conjugués tels que les polyènes ou les cycles aromatiques. La source de combustion de biomasse a été retenue comme la source principale de formation des $HULIS_{WS}$ en hiver [*Feczko et al.*, 2007; *Krivácsy et al.*, 2008; *Baduel et al.*, 2010b], la combustion de bois émettant une quantité importante de composés aromatiques dans l'atmosphère [*Graham et al.*, 2002]. De nombreuses corrélations ont de plus été établies entre les concentrations en $HULIS_{WS}$ et celles de traceurs de la combustion de biomasse tels que le lévoglucosan [*Mukai and Ambe*, 1986; *Krivácsy et al.*, 2006; *Feczko et al.*, 2007].

Ces informations confortent le fait que les $HULIS_{WS}$ générés pendant la période hivernale possèdent un caractère aromatique important lié à une source de combustion de biomasse.

Saison	Absorbance spécifique à 250 nm ($cm^2.mgC^{-1}$)	Rapport E_2/E_3 (250 nm/365 nm)	Aromaticité[a] (%)	Aromaticité[b] (%)
Eté	23.8 ± 4.2	5.28 ± 0.7	17.1	14.8
Hiver	30.8 ± 6.7	4.41 ± 0.9	19.7	17.8

[a] [*Chin et al.*, 1994] : Ar = 6.74 + 0.05* Abs, à 280 nm
[b] [*Peuravuori and Pihlaja*, 1997] : Ar = 3.001 + 0.057* Abs, à 280 nm

Tableau 16 : Bilan des méthodes d'étude de l'aromaticité pour nos échantillons de carotte de glace, les calculs ont été réalisés sur des moyennes couvrant la période 1920-2000.

2.4.4. Evolution multi-décennale de l'aromaticité

Sur l'échelle du XXème siècle, l'absorbance spécifique est plus importante entre 1940 et 1952 que ce soit pour l'été ou pour l'hiver (Figure 63). On remarque que les moyennes annuelles de l'absorbance spécifique à 250 nm restent stables pour l'hiver et pour l'été (Figure 63). Nous avons vu dans le chapitre 3 que la source majoritaire d' $HULIS_{WS}$ en hiver est la combustion de biomasse et que cette source n'a vraisemblablement pas évolué au cours du siècle dernier, d'où une stagnation des concentrations pour l'hiver. La non-évolution de l'aromaticité au cours du XXème siècle en hiver est cohérente avec ce résultat.

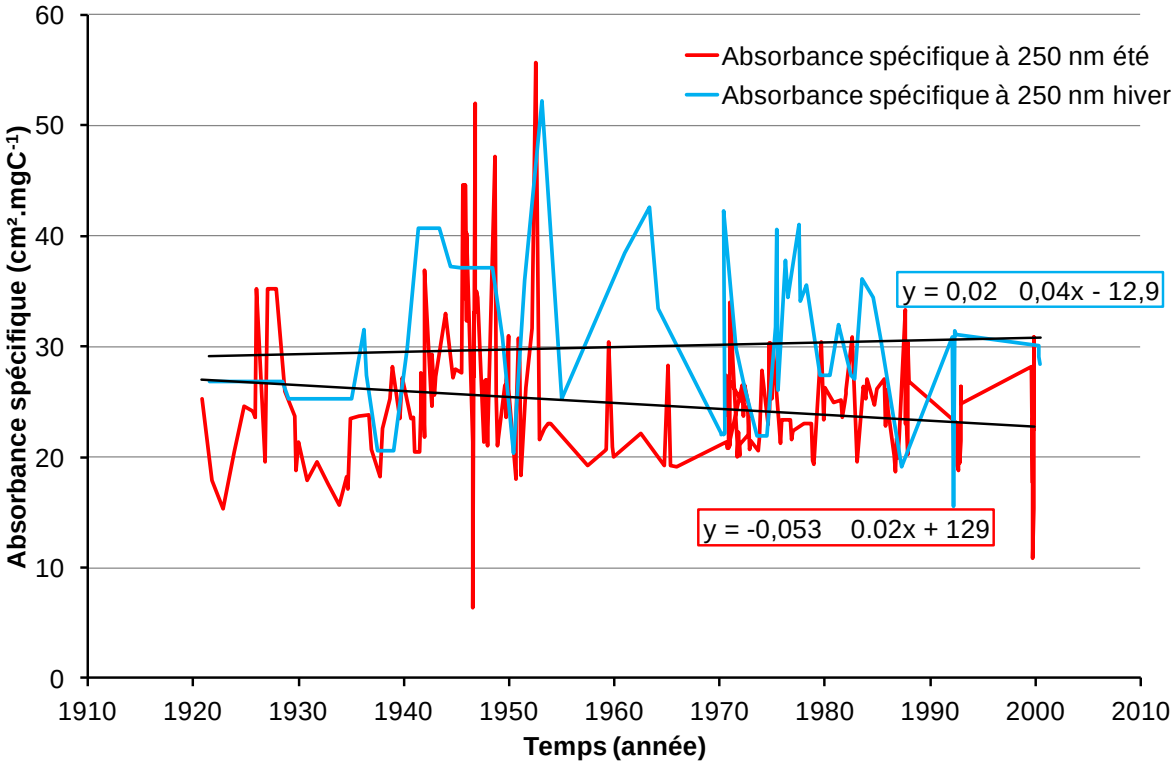


Figure 63 : Evolution de l'absorbance spécifique annuelle des $HULIS_{WS}$ à 250 nm ($cm^2.mgC^{-1}$) pour l'hiver et l'été sur la période 1920-2000.

2.4.5. Comparaison avec la littérature

Les HULIS$_{WS}$ atmosphériques présentent la même décroissance de l'absorbance avec l'augmentation des longueurs d'onde que ceux présents dans la glace (Figure 64 et Figure 65 [*Krivácsy et al.*, 2008; *Baduel et al.*, 2010b]). Les valeurs d'absorbances spécifiques de [*Baduel et al.*, 2010b] sont similaires aux nôtres pour l'été : 25 cm²/mgC pour les HULIS$_{WS}$ atmosphériques et 23.8 ± 4.2 cm².mgC^{-1} pour ceux de la carotte. En revanche les valeurs sont plus fortes pour l'hiver : 50 cm².mgC^{-1} pour l'atmosphère et 30.8 ± 6.7 cm².mgC^{-1} pour la glace. La méthode d'extraction et de quantification de *Baduel et al.* [2009] est identique à la notre. En revanche nous avons ajouté une étape de concentration des échantillons. On observe aussi une saisonnalité à la fois pour l'absorbance spécifique (Figure 66) et pour le rapport E_2/E_3 (3.3 pour l'hiver contre 5.0 pour l'été, [*Baduel et al.*, 2010b]). Cette saisonnalité du ratio E_2/E_3 a été observée aussi par *Krivácsy et al.* [2008] en Nouvelle-Zélande.

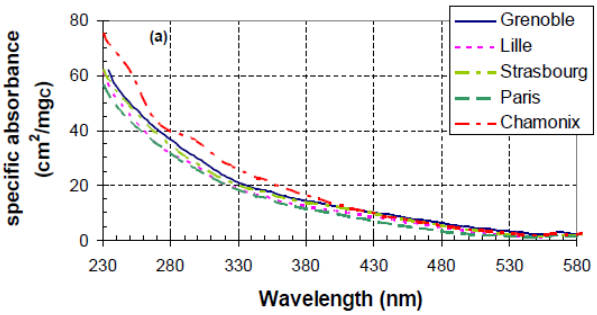


Figure 64 : Spectre d'absorption spécifique pour différentes villes en hiver [*Baduel et al., *2010].

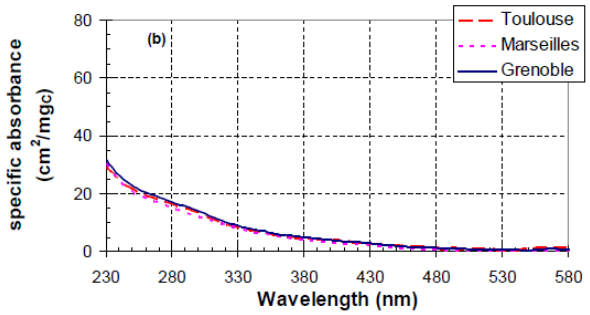


Figure 65 : Spectre d'absorption spécifique pour différentes villes en été [*Baduel et al., *2010].

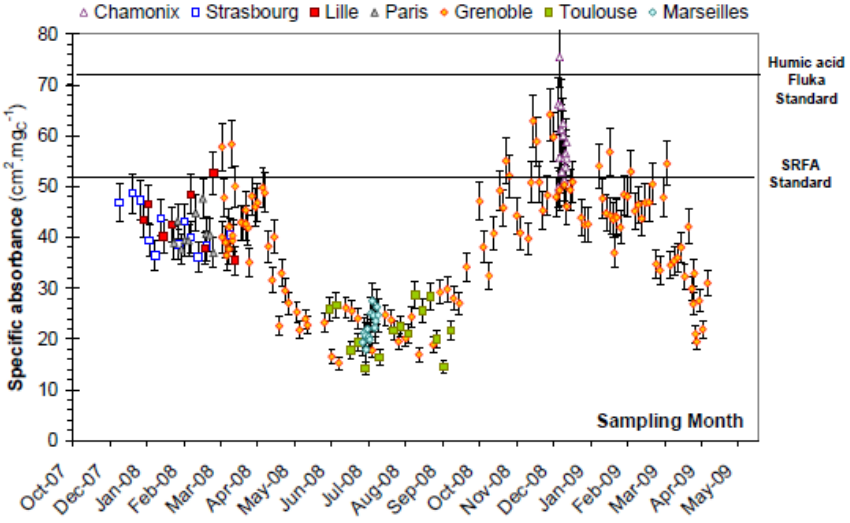


Figure 66 : Absorbance spécifique à 250 nm des HULIS d'échantillons atmosphériques de différentes villes sur une année [*Baduel et al., *2010].

Cette saisonnalité est plus marquée dans l'atmosphère que dans la glace. Plusieurs hypothèses peuvent être à l'origine de cette différence en hiver : un effet de moyenne dans la glace, un effet lié aux grands volumes d'échantillon injectés ou encore un effet lié à la distance des sources d'émissions.

- L'effet de moyenne peut être dû au regroupement de plusieurs années pour les échantillons d'hiver du fait de la faible épaisseur des couches hivernales dans la partie basse de la carotte de glace. On prend des concentrations de 7 ppbC en hiver et 30 ppbC en été pour une couche hivernale de 10 cm (valeur minimum pour le bas de la carotte), et on applique une hypothèse d'une erreur de découpage provoquant un mélange hiver/été. Avec les valeurs de *Baduel et al.* 2010], pour obtenir une absorbance de 31 $cm^2.mgC^{-1}$ pour l'hiver, il faut une erreur de 4 cm en faveur d'une couche d'été sur un morceau de 10 cm. Cette hypothèse d'une erreur de découpage n'est pas valable pour expliquer cette différence d'absorbance entre l'atmosphère et la glace, de plus on sait que la concentration en $HULIS_{WS}$ en hiver est stable tout au long de la carotte donc une erreur de découpage même minime est exclue.
- Les valeurs d'absorbance spécifique sont différentes en hiver entre l'atmosphère et la glace, or on sait que les volumes d'échantillon injecté sont très grands en hiver pour nos mesures. On fait l'hypothèse que la résine se dégrade pendant l'injection de grands volumes et que les produits de dégradation sont carbonés et ont une absorbance négligeable par rapport aux $HULIS_{WS}$. Lors de l'élution des $HULIS_{WS}$ on peut potentiellement éluer ces produits de dégradation, ce qui va biaiser l'absorbance spécifique des $HULIS_{WS}$ en la faisant diminuer. Cette hypothèse n'est pas compatible avec l'évolution des rendements d'extraction qui restent stables en fonction du volume (voir chapitre 2).
- La dernière hypothèse est géographique : l'étude de *Baduel et al.* [2011] est réalisée pour deux milieux différents : Chamonix où l'échantillonnage est réalisé directement à la source d'émissions de combustion de biomasse et Grenoble où les émissions sont plus diluées dans un milieu périurbain. *Baduel et al.* [2011] ont mis en évidence un effet de vieillissement des $HULIS_{WS}$ vis-à-vis de l'ozone par une expérience en laboratoire. Ce vieillissement diminue l'absorbance spécifique des $HULIS_{WS}$, les observations de terrain confirment cette expérience : l'absorbance spécifique à 250 nm des $HULIS_{WS}$ à Chamonix est plus forte (58.9 ± 6.5 $cm^2.mgC^{-1}$) que celle à Grenoble (49.3 ± 5.9 $cm^2.mgC^{-1}$) en hiver ([*Baduel et al.*, 2010b], voir Figure 66). Le site du col du Dôme étant encore plus éloigné des sources d'émissions de combustion que le site de Grenoble, on peut penser que le vieillissement sera encore plus important et donc l'absorbance spécifique à 250 nm plus faible. Cette dernière hypothèse est la plus probable pour expliquer les différences d'absorbance spécifique des $HULIS_{WS}$ en hiver entre l'atmosphère et la glace.

Ces différentes études ([*Krivácsy et al.*, 2008; *Baduel et al.*, 2010b]) font le lien entre la saisonnalité de l'absorbance, des rapports E_2/E_3 et l'aromaticité des $HULIS_{WS}$. Cette aromaticité étant mise en relation avec les transitions électroniques π- π^* d'espèces aromatiques telles que les polyènes, acides benzoïques, HAPs et aniline produits lors de

processus de combustion de biomasse. Les mesures de traceurs de la combustion de biomasse tels que le lévoglucosan ou le potassium non crustal simultanément à celle des $HULIS_{WS}$ permettent de confirmer la production d'$HULIS_{WS}$ issue de processus de combustion de biomasse en hiver [*Mayol-Bracero et al.*, 2002; *Feczko et al.*, 2007; *Krivácsy et al.*, 2008; *Baduel et al.*, 2010b]. Les processus de formations avancés ont été évoqués dans le chapitre 1. Pour l'été ces études retiennent le caractère plus aliphatique des $HULIS_{WS}$ et suggèrent des modes de productions secondaires issues de l'oxydation de précurseurs biogéniques et/ou anthropiques.

Les précédentes études atmosphériques de l'aromaticité des $HULIS_{WS}$ ([*Krivácsy et al.*, 2008; *Baduel et al.*, 2010b]) sont réalisées à partir de filtres reflétant les conditions du milieu de prélèvement (urbain, périurbain, marin etc.). Nos mesures permettent de généraliser la saisonnalité de l'aromaticité sur une grande échelle spatiale (toute l'Europe) et temporelle (XXème siècle).

2.5. Absorbance spécifique et masse moléculaire

L'absorbance est aussi reliée à la masse moléculaire des substances humiques : plus l'absorbance est forte plus la masse moléculaire est importante [*Chen et al.*, 1976; *Stewart and Wetzel*, 1980]. Un fort ratio E_2/E_3 est associé à des masses moléculaires faibles [*De Haan et al.*, 1984; *De Haan and De Boer*, 1987; *Peuravuori and Pihlaja*, 1997]. Cette relation est aussi valable pour les HULIS [*Duarte et al.*, 2005]. Comme pour l'aromaticité, des relations empiriques entre l'absorbance spécifique et la masse moléculaire ont été établies [*Schafer et al.*, 2002]. D'autres études utilisent la pente spectrale et les ratios de pente spectrale comme indicateurs du poids moléculaire et des sources de la matière organique dissoute [*Helms et al.*, 2008] (voir section 6). Nous avons appliqué ces méthodes à nos échantillons en séparant les saisons (Tableau 17 et Tableau 18).

Le rapport E_2/E_3 est plus fort pour les échantillons d'été, ce qui indique que ceux-ci ont vraisemblablement une masse moléculaire plus faible. Les relations empiriques confirment cette tendance et on note que les masses moléculaires obtenues sont comprises entre 190 et 350 Da (Tableau 17) ce qui correspond aux masses moléculaires mesurées en spectrométrie de masse pour les HULIS atmosphériques par *Kiss et al.* [2003]. Ces masses sont échelonnées entre 40 et 520 Da par échantillon pour une moyenne comprise entre 200 et 300 Da sur l'ensemble du jeu de données. Les estimations utilisant ces relations empiriques sont à prendre avec précaution car les substances humiques ont des masses moléculaires plus importantes. *Salma et al.* [2008] utilisent ces relations sur des HULIS atmosphériques extraits avec la même méthode que *Kiss et al.* [2003] mais trouve des masses moléculaires beaucoup plus importantes : entre 370 et 760 Da.

Saison	Rapport E_2/E_3 (250 nm/365 nm)	Masse moléculaire[a] (Da)	Masse moléculaire[b] (Da)
Eté	5,01	190	276
Hiver	4,41	250	350

[a] [*Chin et al.*, 1994] : M = 534 + 1.33*Abs, à 280 nm
[b] [*Schafer et al.*, 2002] : M = 253 + 92,1* Abs, à 254 nm

Tableau 17 : Bilan des méthodes d'étude de la masse moléculaire pour nos échantillons de carotte de glace, les calculs ont été réalisés sur des moyennes couvrant la période 1920-2000.

L'étude des pentes spectrales met en évidence une décroissance avec la longueur d'onde, caractéristique des substances humiques. Le ratio SR est plus faible pour l'hiver que pour l'été (Tableau 18). Le ratio SR pour l'hiver est dépendant de la particularité des spectres hivernaux dans la région d'absorbance 350-400 nm pour les échantillons de glace (voir partie sur la classification des spectres). Le ratio SR est donc fortement influencé en hiver par certains échantillons avec une pente très faible voir négative (écart-type très élevé illustrant cette variabilité, Tableau 18). Les échantillons de névé ne sont pas affectés par cette particularité des spectres dans la région 350-400 nm. Les pentes et les ratios ont été calculés pour le névé (Tableau 18), les pentes spectrales évoluent différemment de l'étude de *Helms et al.* [2008]. Le ratio SR est toujours plus faible pour l'hiver et les valeurs des pentes spectrales sont cohérentes avec l'étude de *Helms et al.* [2008]. Un ratio SR plus faible est caractéristique d'une masse moléculaire plus importante.

Saison	Pente spectral (275-295)	Pente spectral (350-400)	Ratio des pentes spectral SR
Eté (glace et névé)	0.019 ± 0.003	0.011 ± 0.002	1.94 ± 0.7
Hiver (glace et névé)	0.022 ± 0.003	0.008 ± 0.004	0.90 ± 80
Eté (névé)	0.016 ± 0.002	0.013 ± 0.001	1.25 ± 0.2
Hiver (névé)	0.013 ± 0.002	0.014 ± 0.001	0.94 ± 0.16

Tableau 18 : Pentes spectrales moyennes pour tous les échantillons de la carotte de glace pour la période 1920-2000 et de névé pour les années 1992, 1999 et 2000.

Pour résumer ce paragraphe traitant des relations entre l'absorbance et la masse moléculaire, on retiendra une tendance des HULIS à avoir des masses moléculaires plus fortes en hiver qu'en été. Cette information est à prendre au conditionnel car seul le ratio E_2/E_3 a été étudié pour les HULIS [*Duarte et al.*, 2005]. Les relations empiriques et les ratios SR sont tirés d'études sur les substances humiques et des différences physico-chimiques entre ces substances et les HULIS sont connues, notamment en terme de masse moléculaire [*Graber and Rudich*, 2006a]. Pour vérifier ces différences de masse moléculaire saisonnière il serait intéressant d'extraire des HULIS des deux saisons et de les analyser en spectrométrie de masse.

3. *Classification des spectres d'absorbance spécifique*

3.1. Comparaison générale des spectres par saison

Dans la partie précédente nous nous sommes intéressés à quelques longueurs d'onde spécifiques, nous allons maintenant étudier les spectres d'absorbance dans leur ensemble pour le domaine de longueurs d'onde compris entre 240 et 600 nm. D'un point de vue général l'absorbance des HULIS$_{WS}$ dans la glace décroit avec l'augmentation de la longueur d'onde. L'absorbance est importante entre 240 et 410 nm et elle est plus forte en hiver qu'en été entre 240 et 460 nm (domaine des UV, Figure 67).

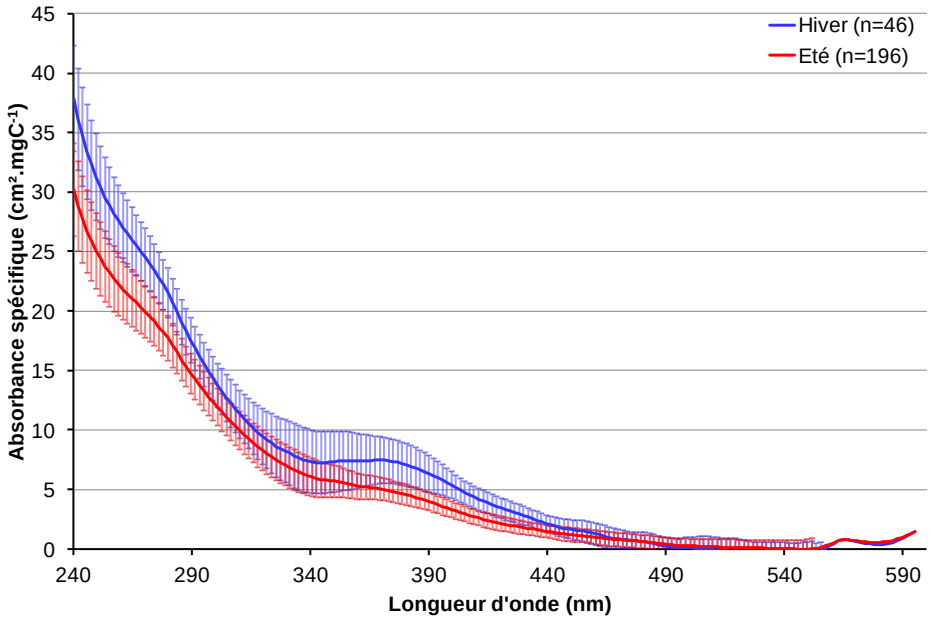


Figure 67 : Spectres d'absorbance spécifique des HULIS$_{WS}$ de la carotte de glace moyennés par saison.

On peut découper ces spectres en quatre portions en fonction de la longueur d'onde (figure 67) :

- 240-300 nm : absorbance importante et différente suivant la saison et un épaulement de même intensité est présent pour les deux saisons entre 270 et 280 nm.
- 300-330 nm : absorbance similaire pour les deux saisons.
- 330-460 nm : absorbance différente en intensité pour les deux saisons et fort épaulement pour l'hiver (maximum de l'épaulement aux alentours de 370 nm).
- 460-600 nm : absorbance faible et identique pour les deux saisons.

Pour l'atmosphère, les études mentionnent une décroissance importante de l'absorbance spécifique entre 200 et 400 nm, une absorbance plus forte en hiver et la présence possible d'épaulements dans la région entre 250 et 300 nm [*Graber and Rudich*, 2006a; *Baduel et al.*, 2010b], cela correspond avec les mesures dans la carotte de glace. La région spectrale comprise entre 250 et 300 nm est étudiée car l'absorbance est corrélée avec l'aromaticité, les transitions π-π* des systèmes insaturés se produisant pour ces longueurs d'onde (voir section 2). Les spectres de la carotte semblent contenir plus d'informations structurales (notamment un épaulement vers 370 nm pour certains d'entre eux) que ceux d'échantillons atmosphériques (Figure 64 et Figure 65) d'où l'idée d'établir une classification.

3.2. Classification des spectres

3.2.1. Principe de base

On remarque que les écart-types associés aux moyennes saisonnières sont élevés, cela indique une variabilité importante de l'absorbance spécifique entre les différents échantillons d'une même saison. Afin d'étudier cette variabilité, une méthode de classification a été mise en place pour grouper les échantillons ayant une absorbance spécifique similaire sur le domaine spectral 240-600 nm. Les notions importantes lorsque l'on réalise une classification sont la similarité et la nature des groupes.

La similarité s'exprime par l'homogénéité et la distinction. Les groupes doivent être homogènes, c'est-à-dire que les échantillons à l'intérieur d'un même groupe ont un signal d'absorbance spécifique proche pour le domaine de longueur d'onde étudié (240-600 nm). Les groupes doivent aussi demeurer distincts : les échantillons de deux groupes différents ont des absorbances spécifiques différentes. Les groupes ainsi constitués peuvent présenter différentes caractéristiques en fonction de la méthode de classification adoptée : ils peuvent être complets (Figure 68 A) ou incomplets (Figure 68 B): chaque échantillon a sa place dans un groupe ou certains ne sont dans aucun groupe. Les groupes peuvent être disjoints (Figure 68 A) ou empiétants (Figure 68 B), dans ce dernier cas certains éléments vont se retrouver dans plusieurs groupes.

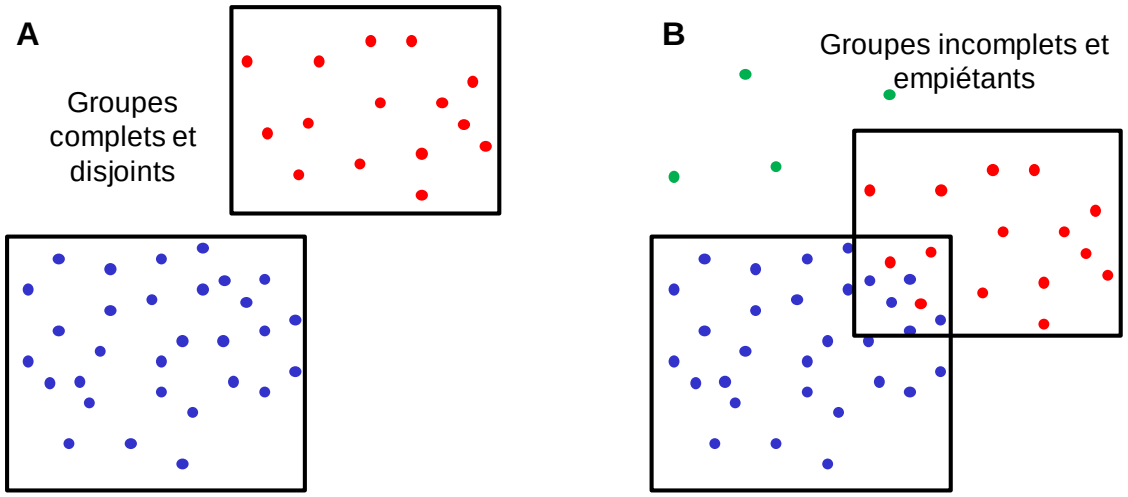


Figure 68 : Exemple de la nature des groupes

Nous allons utiliser une classification hiérarchique. C'est ce type de classification qui est utilisé pour établir les arbres phylogénétiques des êtres vivants (Figure 69). Cette classification est effectuée en suivant un algorithme dit ascendant. Ce type d'algorithme considère au départ que chaque échantillon est un groupe à lui seul. A chaque étape de l'algorithme on fusionne ou agrège des groupes dont l'union donne un groupe conservant une homogénéité importante. Pour fusionner deux groupes on utilise un critère de sélection basé sur la distance à la moyenne de deux groupes pour le domaine 240 - 600 nm.

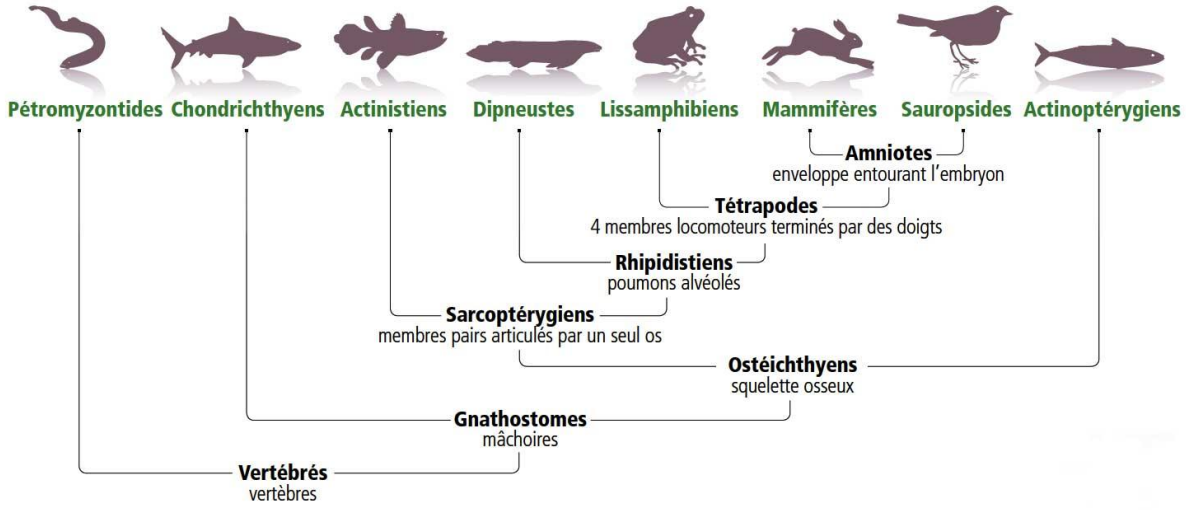


Figure 69 : Exemple de classification hiérarchique : arbre phylogénétique de classification des vertébrés.

Description de l'algorithme :

- On réalise une matrice comparant un échantillon avec tous les autres sur la base du critère de sélection ; en pratique on calcule la distance à la moyenne entre l'échantillon 1 et tous les autres échantillons et toutes les longueurs d'onde. On moyenne ensuite cette distance entre 240 et 600 nm.
- On reproduit cette matrice pour tous les échantillons.
- On établit ensuite un seuil sur ce critère de sélection, par exemple deux échantillons forment une classe si le critère est inférieur à 1.
- On applique ce critère à l'ensemble des matrices.
- On affine ce critère en le diminuant et l'ajustant de manière à obtenir le plus grand nombre de classes avec le critère le plus petit possible (classes les plus homogènes possible).

Nous avons fait le choix d'établir des classes disjointes, ce qui implique que certains échantillons ne se retrouvent dans aucune classe ou forment une classe à eux tous seuls. Les classes sont établies de façon purement statistique et ne prennent en compte aucune information sur la chimie des échantillons. Une vérification visuelle est effectuée pour valider la classification obtenue.

3.2.2. Classification des échantillons d'hiver

La méthode de classification hiérarchique ascendante employée nous permet de définir 3 modèles d'absorbance spécifique pour les échantillons d'hiver, 40 échantillons sur un total de 46 sont concernés par ces 3 modèles, soit 87% des échantillons (Figure 70). Les modèles contenant seulement un ou deux échantillons ne sont pas représentés. Cette classification ayant été établie uniquement sur des critères statistiques, nous allons maintenant essayer de comprendre si elle reflète de la variabilité géochimique.

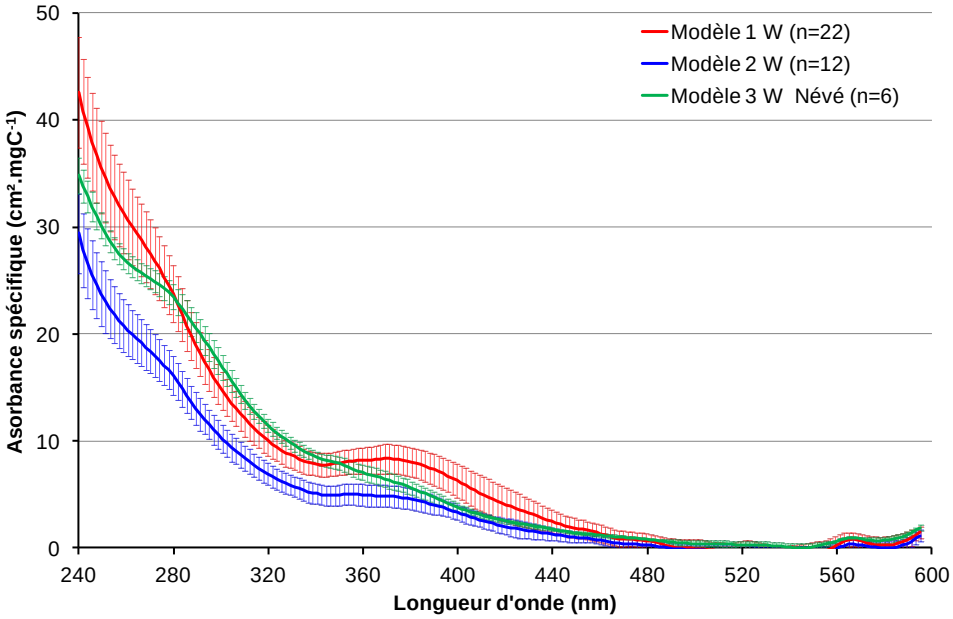


Figure 70 : Classification des échantillons d'hiver en fonction de l'absorbance spécifique, n représente le nombre d'échantillons contenus dans le modèle. Pour chaque modèle, les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des absorbances spécifiques des échantillons regroupés dans le modèle.

Les trois modèles présentent un épaulement aux alentours de 280, celui-ci étant plus prononcé pour le modèle 3W Névé. Les modèles 1W et 2W sont assez semblables sur le plan de l'évolution de l'absorbance spécifique mais différents en terme d'intensité, ces deux modèles possèdent un rebond à 370 nm, plus important pour le modèle 1W. Le modèle 3W Névé regroupe tous les échantillons hivernaux de la section névé de la carotte, ce sont donc les échantillons les plus récents, datés de 1992 et 2000. Si on regarde la récurrence des différents modèles pour la période 1920-1988 (section glace de la carotte), les modèles 1W et 2W représentent 55% et 30% des échantillons (Tableau 19).

	Modèle W1	Modèle W2	Modèle W3
Concentration moyenne $HULIS_{WS}$ (ppbC)	5.4	9.3	18.9
Ecart-type concentration	1.6	3.3	6.4
Récurrence du modèle	48%	26%	13%
Récurrence du modèle section glace	55%	30%	
Absorbance spécifique 250 nm (cm^2/mgC)	36 ± 4.1	24 ± 3	30 ± 0.8
Rapport E_2/E_3	4.29 ± 0.6	4.87 ± 1	4.5 ± 0.4

Tableau 19 : Concentration moyenne et absorbance des $HULIS_{WS}$ pour les modèles W1, W2 et W3 d'hiver.

On ne note aucune évolution temporelle de l'absorbance spécifique dans la section glace pour la répartition des échantillons entre les modèles 1W et 2W, les échantillons appartenant à ces deux modèles sont donc répartis tout au long du profil. En revanche cette répartition est étroitement liée à la concentration en HULIS de l'échantillon : la concentration moyenne des échantillons du modèle 1W est de 5.4 ± 1.6 ppbC contre 9.3 ± 3.3 ppbC pour le modèle 2W. Les concentrations faibles en $HULIS_{WS}$ pour l'hiver sont synonymes d'hivers marqués pour lesquels les concentrations de la plupart des composants sont faibles (voir Tableau 20 et Tableau 21). Les acides carboxyliques et les ions majeurs sont plus faibles pour le modèle 1W que pour le modèle 2W excepté pour Na et Cl où les valeurs sont comparables. De faibles concentrations à la fois pour les espèces issues de sources primaires (Ca, Mg, Cl etc…) et secondaires (SO_4, les acides carboxyliques [*Legrand et al.*, 2007a]) au col du Dôme sont caractéristiques d'hivers très marqués. Durant ces hivers les conditions météorologiques sont stables, peu de transferts existent entre les basses couches de l'atmosphère et celles situées plus haut, peu de composés chimiques arrivent en troposphère libre [*Preunkert and Wagenbach*, 1998]. Les $HULIS_{WS}$ sont plus absorbants durant ces hivers marqués, ils sont aussi plus aromatiques : absorbance spécifique à 250 nm plus forte et rapport E_2/E_3 plus faible (Tableau 19).

L'aromaticité caractérisant les sources de combustion de biomasse, deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les différences entre les groupes 1W et 2W :

- Un changement des sources d'émissions des $HULIS_{WS}$: peu probable du fait que les échantillons des modèles 1W et 2W sont éparpillés sur toute la carotte (un changement par exemple du mode de chauffage en substituant le bois au charbon n'est pas envisageable).
- Des hivers plus froids impliquant une consommation de combustible plus importante mais aussi une atmosphère plus stable donc un transfert des masses d'air en altitude inhibé : peu d' $HULIS_{WS}$ sont transportés au col du Dôme mais ils ont un caractère plus aromatique.

Concentration (ppb)	Oxalique	Succinique	Malonique	Glutarique	Malique
Modèle W1	2.9 ± 1.9	3.0 ± 2.1	1.1 ± 0.7	1.0 ± 0.6	0.1 ± 0.1
Modèle W2	7.5 ± 2.2	6.2 ± 4.9	2.3 ± 2.8	2.0 ± 1.3	0.3 ± 0.3
Modèle W3 Névé	3.5 ± 2.1	2.0 ± 0.8	0.4 ± 0.29	0.8 ± 0.4	0.2 ± 0.3

Tableau 20 : Concentration moyenne (ppb) des acides carboxyliques pour les différents modèles hivernaux, Legrand et Preunkert, données non publiées.

Concentration (ppb)	K	Na	Mg	Ca	Cl	SO_4	NH_4	NO_3
Modèle W1	3.0 ± 1.9	13 ± 9	3.2 ± 1.6	7.7 ± 3.7	20.4 ± 15	85 ± 42	8 ± 5	45 ± 26
Modèle W2	6.0 ± 1.8	11 ± 3	5.0 ± 2.1	40 ± 18.5	17 ± 6	160 ± 110	29 ± 15	86 ± 39
Modèle W3	29 ± 25	28 ± 24	2.5 ± 1.4	12 ± 11	37 ± 42	88 ± 40	9.5 ± 3	103 ± 30

Tableau 21 : Concentration moyenne des ions majeurs (ppb) pour les différents modèles hivernaux, Legrand et Preunkert, données non publiées.

Pour vérifier ce lien entre les conditions météorologiques et l'aromaticité des $HULIS_{WS}$, nous allons utiliser un autre jeu de données comprenant : la température, les $HULIS_{WS}$, le lévoglucosan (C. Baduel, communication personnelle) et l'absorbance spécifique des $HULIS_{WS}$ à 250 nm. Ce jeu de données est celui de la ville de Grenoble, vallée alpine, pour les mois de janvier, février et mars. La Figure 71 illustre le lien entre la température et l'absorbance spécifique des $HULIS_{WS}$ en hiver, plus la température est faible plus l'absorbance spécifique (liée à l'aromaticité) est importante. L'absorbance spécifique est elle-même liée à la concentration en lévoglucosan (Figure 72). Ces informations confirment l'hypothèse des conditions météorologiques expliquant à la fois la concentration mais aussi l'aromaticité (et donc la source primaire de combustion de biomasse) des $HULIS_{WS}$ au col du Dôme en hiver.

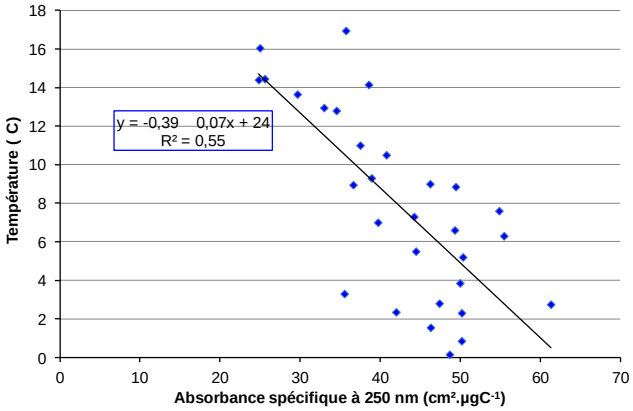


Figure 71 : Lien entre la température (°C) et l'absorbance spécifique à 250 nm des $HULIS_{WS}$ à Grenoble pour les mois de janvier, février et mars.

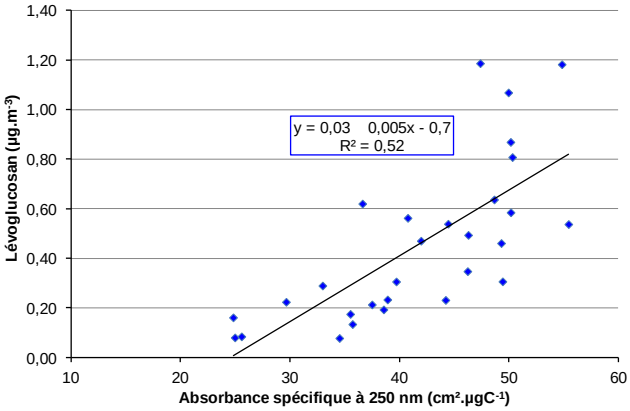


Figure 72 : Lien entre la concentration en lévoglucosan ($\mu g.m^{-3}$) et l'absorbance spécifique des $HULIS_{WS}$ à 250 nm à Grenoble pour les mois de janvier, février et mars.

Le modèle W3 comprend les échantillons de névé des hivers 1992 à 2000, on note un épaulement plus prononcé à 280 nm et l'absence de rebond à 370 nm, ce modèle n'est pas représentatif des échantillons hivernaux de la carotte de glace. Plusieurs explications sont possibles quant à cette évolution : une évolution post-dépôt dans le névé (les échantillons sont en contact avec l'air et plus récents), une modification des sources de production des $HULIS_{WS}$ à partir années 1990 ou des conditions météorologiques différentes. Cette dernière option est la plus probable car les concentrations en espèces ioniques primaires (K, Na, Ca et Cl) et celles des $HULIS_{WS}$ sont plus fortes que dans les autres modèles mais pas celles des espèces secondaires (acides carboxyliques, SO_4), le transport est donc potentiellement plus fort vers les hautes altitudes mais la photochimie reste négligeable.

Les échantillons datés de la seconde guerre mondiale ne présentent aucune anomalie pour l'absorbance spécifique en hiver dans le domaine de longueur d'onde étudié et sont répartis entre les modèles 1W et 2W.

3.2.3. Classification des échantillons d'été

La classification hiérarchique ascendante pour les échantillons d'été nous donne quatre modèles avec 93% des échantillons classifiés. L'allure générale des spectres est similaire avec un épaulement à 280 nm et pas, voire un très léger rebond à 370 nm. On note cependant une différence en termes d'intensité, notamment pour le modèle 4S où l'intensité à 240 nm est presque double (Figure 73). Le modèle 1S représente 81% des échantillons, il est peu différent des modèle 2S et 3S mis à part en terme d'intensité (Tableau 22). Le modèle 4S ne représente que 2% des échantillons et est très différent des trois autres. On ne note aucune évolution temporelle dans la répartition des échantillons entre les différents modèles.

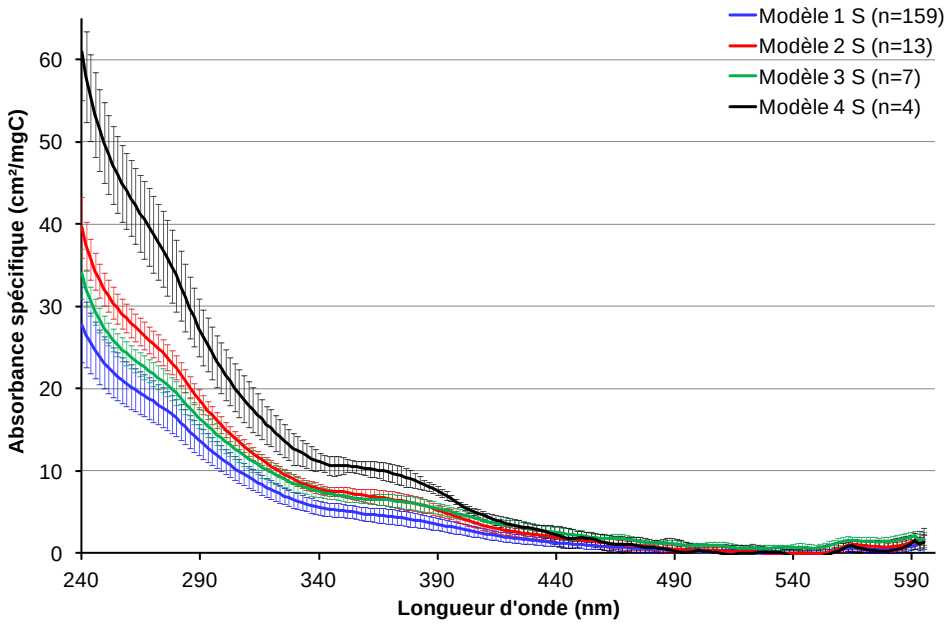


Figure 73 : Classification des échantillons d'été en fonction de l'absorbance spécifique, n représente le nombre d'échantillons contenus dans le modèle.

	Modèle S1	Modèle S2	Modèle S3	Modèle S4
Concentration moyenne HULIS$_{WS}$ (ppbC)	36.5	15.8	19.8	14.5
Ecart-type concentration	33	5	10	15
Récurrence du modèle	81%	6.5%	3.5%	2%
Absorbance spécifique 250 nm (cm²/mgC)	23.5	32.6	27	49.9
Rapport E_2/E_3	5.03	4.65	4.2	4.96

Tableau 22 : Concentration moyenne et absorbance des HULIS$_{WS}$ pour les modèles S1, S2, S3 et S4 d'été.

Comme pour l'hiver, l'absorbance spécifique est anti-corrélée avec la concentration en $HULIS_{WS}$: les modèles ayant la concentration en $HULIS_{WS}$ la plus forte ont la plus faible absorbance spécifique. Cela coïncide aussi avec une aromaticité faible pour l'absorbance spécifique à 250 nm pour les quatre modèles. Le rapport E_2/E_3 est plus élevé pour S1, modèle pour lequel la concentration en $HULIS_{WS}$ est la plus forte et plus faible pour les trois autres modèles de concentration inférieure sans qu'il n'y ait de relation franche entre la concentration en $HULIS_{WS}$ et ce rapport pour ces trois derniers modèles. Les espèces chimiques formées par des processus secondaires (SO_4 et acides carboxyliques [*Legrand et al.*, 2007a]) suivent aussi cette anti-corrélation concentration/absorbance pour les quatre modèles (Tableau 23 et Tableau 24). Comme pour la concentration en $HULIS_{WS}$, celles des acides carboxyliques, SO_4, NH_4 et NO_3 sont plus faibles pour les modèles de plus forte absorbance. Pour les autres ions majeurs, issus de sources primaires, cette évolution est plus contrastée. Les $HULIS_{WS}$ en été sont donc de nature plus aliphatique quand les échantillons ont des concentrations en espèces secondaires plus élevées, cette évolution reflète les origines secondaires des processus de formation des $HULIS_{WS}$ en été. Les concentrations de tous les composés évoluent globalement en même temps, cela traduit les effets météorologiques : plus la convection est importante plus les concentrations en espèces chimiques transportées au col du Dôme vont être importantes. La concentration en $HULIS_{WS}$ sera donc plus forte, le caractère aliphatique augmentant lui aussi, leur processus de formation sera plus secondaire quand la convection est plus forte. La convection est générée par un gradient de température en fonction de l'altitude, motivé par des fortes températures au niveau du sol donc des émissions de composés biogéniques, d'ozone et une photochimie forte moteur des processus de formation secondaire. Les concentrations estivales en $HULIS_{WS}$ sont donc à la fois liées au transport comme pour l'hiver mais aussi liées à la production secondaire.

Concentration (ppb)	Oxalique	Succinique	Malonique	Glutarique	Malique
Modèle S1	21.9 ± 22.2	17.6 ± 14.3	8.8 ± 10.1	4.9 ±3.8	1.9 ± 2.7
Modèle S2	10.2 ± 6.2	10 ± 1.7	3.2 ± 2.1	2.8 ± 0.8	0.7 ± 1.7
Modèle S3	13.1 ± 0.6	11.3 ± 4.2	3.9 ± 2.8	3.6 ± 1.6	0.9 ± 0.8
Modèle S4	5.1 ± 3.1	5.3 ± 1.3	1.7 ± 0.8	1.5 ± 0.2	0.04 ± 0.02

Tableau 23 : Concentration moyenne (ppb) des acides carboxyliques pour les différents modèles estivaux, Legrand et Preunkert, données non publiées.

Le modèle 4S est particulier car il présente une très forte absorbance à 250 nm comparé à sa concentration en $HULIS_{WS}$, en revanche le rapport E_2/E_3 est élevé, donc difficile de tirer des conclusions quant à l'aromaticité de cet échantillon (Tableau 22). Le modèle 4S a des concentrations très faibles à la fois en espèces secondaire et ions, les valeurs de ces concentrations sont similaires aux échantillons hivernaux, on ne peut pas l'inclure dans notre raisonnement pour l'été. Les échantillons compris dans ce modèle correspondent aux années 1945, 1946, 1948 et 1953. Pendant cette période des incendies importants ont eu lieu dans les Landes, cela pouvant expliquer la forte absorbance spécifique. Un pic de HCl avait déjà été observé par [*Legrand et al.*, 2002] dans les années 40 et relié aux intenses feux de forêts dus à des étés inhabituellement chauds dans les Alpes pendant cette période [*Bohm et al.*, 2001]

Concentration (ppb)	K	Na	Mg	Ca	Cl	SO_4	NH_4	NO_3
Modèle S1	23 ± 26	38 ± 52	17 ±16	134 ± 184	60 ± 73	558 ± 675	142 ± 135	299 ± 372
Modèle S2	21 ± 34	25 ± 29	9 ± 5	50 ± 29	42 ± 29	223 ± 139	73 ± 49	139 ± 79
Modèle S3	13 ± 6	19 ± 6	13 ± 5	72 ± 24	35 ± 12	459 ± 341	83 ± 73	197 ± 130
Modèle S4	7 ± 3	24 ± 17	8 ± 3	33 ± 18	40 ± 27	112 ± 38	29 ± 26	53 ± 34

Tableau 24 : Concentration moyenne des ions majeurs pour les différents modèles estivaux, Legrand et Preunkert, données non publiées.

Les échantillons datés de la seconde guerre mondiale ne présentent aucune anomalie pour l'absorbance spécifique en été dans le domaine de longueur d'onde étudié, ils se retrouvent tous dans le modèle 1S.

3.2.4. Comparaison des modèles été et hiver

L'algorithme de classification a de nouveau été appliqué sur les différents modèles d'été et d'hiver afin de regarder les similarités. Le critère sur le lien entre les modèles est bien entendu plus élevé que pour la première classification effectuée. Cette nouvelle classification donne des similarités entre les modèles 3W Névé, 2S et 3S (Figure 74). Le modèle d'hiver regroupant le névé est donc plus proche des modèles d'été pour lesquels la concentration est plutôt faible en $HULIS_{WS}$ que des autres modèles hivernaux. Ce modèle 3W Névé a lui aussi une concentration importante en HULIS, du même ordre que celle des modèles 2S et 3S (18.9 ppbC pour 3W Névé, 15.8 ppbC pour 2S et 19.8 ppbC pour 3S). Ces trois modèles sont des modèles intermédiaires au niveau des saisons, le modèle Névé représente des hivers à fortes concentrations en $HULIS_{WS}$, donc plutôt peu marqués tandis que ceux d'été ont des concentrations faibles, donc une convection faible et/ou une atmosphère plus propre. Comme on l'avait déjà remarqué pour les échantillons des modèles, l'absorbance spécifique a une forte dépendance avec la concentration en $HULIS_{WS}$.

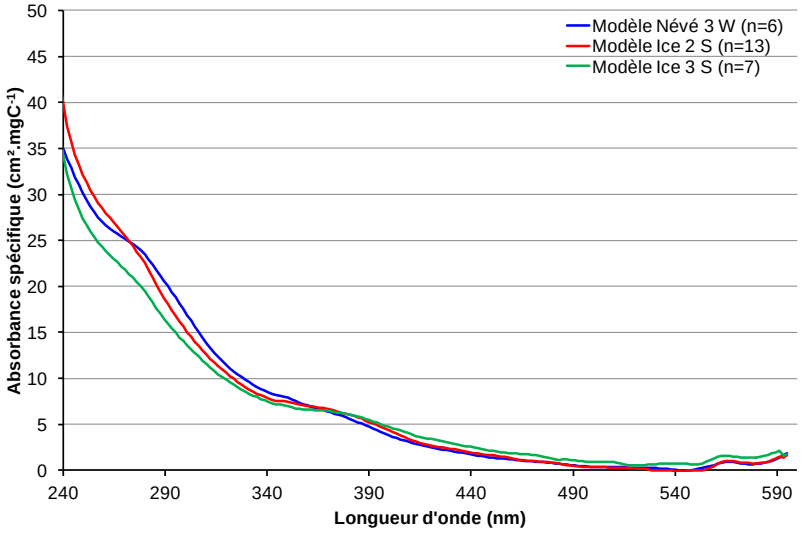


Figure 74 : Classification des différents modèles entre eux, dépendance de la concentration en $HULIS_{WS}$.

L'absorbance ne dépend pas que de la concentration en HULIS$_{WS}$, le modèle 2W et 1S ont des intensités similaires (Figure 75) mais des concentrations très différentes (9.3 et 36.5 ppbC respectivement). Le modèle 4S a quant à lui une intensité très élevée pour une concentration en HULIS$_{WS}$ intermédiaire.

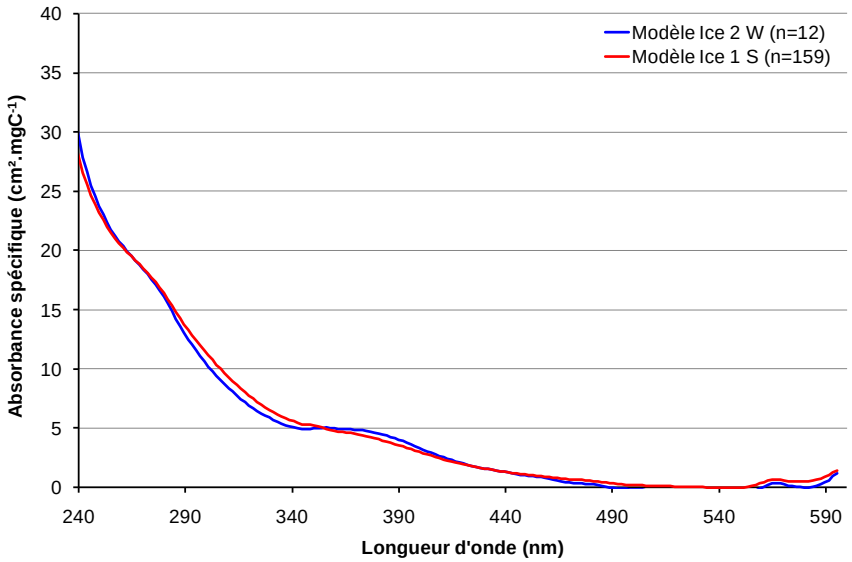


Figure 75 : Classification des différents modèles entre eux.

4. *Synthèse du chapitre 4*

L'aromaticité est anti-corrélée à la concentration en $HULIS_{WS}$ et elle est plus importante en hiver qu'en été. Cela se traduit par différentes sources des HULIS suivant la saison : en hiver les $HULIS_{WS}$ sont plus aromatiques donc produits majoritairement depuis la combustion de biomasse et en été ils sont plus aliphatiques et donc d'origine secondaire. Le caractère aliphatique des $HULIS_{WS}$ en été a une légère tendance à augmenter au cours du XXème siècle.

L'absorbance est aussi relié à la masse moléculaire des $HULIS_{WS}$, avec une masse moléculaire plus grande en hiver qu'en été et des valeurs dans les gammes que l'on trouve dans la littérature.

La classification des échantillons d'$HULIS_{WS}$ en fonction de leur absorbance spécifique fait ressortir une diversité extra et intra-saisonnière. On retrouve une signature caractéristique des échantillons d'hiver : un rebond à 370 nm. Le modèle typique hivernal a une absorbance spécifique forte et des concentrations en $HULIS_{WS}$, acides carboxyliques et ions majeurs faibles (modèle 1W, 55% des échantillons d'hiver). Le modèle typique d'été a une absorbance spécifique plus faible d'environ 35% sur le domaine spectral 240-460 nm (modèle 1S, 81% des échantillons estivaux) et des concentrations en $HULIS_{WS}$, acides carboxyliques et ions majeurs fortes. On a aussi des modèles intermédiaires (3W Névé, 2S et 3S) avec des concentrations intermédiaires des différents composés chimiques. Ces différents modèles reflètent les conditions météorologiques au col du Dôme.

Les modèles 3W Névé et 4S ne sont pas représentatifs avec 13% et 2% de présence dans les saisons concernées leur absorbance, aromaticité, concentration en $HULIS_{WS}$ et autres composés chimiques ne suivent pas la même logique. Pour chaque saison (en excluant les modèles 3W Névé et 4S), l'absorbance et l'aromaticité sont anti-corrélées avec la concentration en $HULIS_{WS}$ et celle d'autres composés chimiques. Ces informations reflètent des conditions météorologiques différentes suivant les années avec des hivers marqués plus froids pour lesquels les $HULIS_{WS}$ sont plus aromatiques et les concentrations en $HULIS_{WS}$, espèces secondaires et ions majeurs sont faibles. De même que pour les étés où les concentrations $HULIS_{WS}$ et espèces secondaires sont plus fortes, l'absorbance et l'aromaticité des $HULIS_{WS}$ baissent. On peut de nouveau remonter aux différentes sources des $HULIS_{WS}$ suivant la saison mais en ajoutant cette fois une variabilité intra-saisonnière liée vraisemblablement aux conditions météorologiques au col du Dôme.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les objectifs initiaux de ce travail étaient de développer une méthode de mesure des HULIS solubles dans l'eau ($HULIS_{WS}$) dans la glace afin d'obtenir le premier signal de ceux-ci dans la glace ancienne. L'enregistrement ainsi extrait de la glace a permis la toute première étude des évolutions des $HULIS_{WS}$ à l'échelle de l'Europe au cours du dernier siècle. La méthode de mesure mise en place a été adaptée du protocole de *Baduel et al.* [2009], lequel a été modifié pour obtenir des performances analytiques adéquates à la mesure de faibles concentrations dans la glace. Les concentrations observées dans la carotte du col du Dôme sont cohérentes avec les quelques mesures d'$HULIS_{WS}$ réalisées avec la même méthode d'analyse sur des collectes atmosphériques effectuées en Europe en sites de haute altitude. On observe dans la glace un cycle saisonnier marqué des $HULIS_{WS}$ avec un maximum en été et ce tout au long de la carotte de glace qui couvre les années 1920-1988.

La concentration hivernale demeure constante tout au long du XXème siècle avec des teneurs voisines de 7 ppbC environ. Une variabilité interannuelle est cependant observée avec des valeurs minimales d'hiver plus ou moins marquées. Les hivers marqués, caractérisés par des faibles concentrations en $HULIS_{WS}$ et autres composés, sont vraisemblablement associés à des températures particulièrement basses ayant limité les échanges entre les basses couches de l'atmosphère et la troposphère libre. La source principale des $HULIS_{WS}$ en hiver étant la combustion du bois, la stabilité des teneurs en $HULIS_{WS}$ au cours du XXème siècle suggère une certaine stablité de la consommation de biofuel sur cette période. Les inventaires présents et passés de la consommation de biofuel restant mal connus, cette information extraite de l'enregistrement dans la glace prend toute sa valeur pour les scenarii d'évolution de l'aérosol atmosphérique.

La concentration estivale en $HULIS_{WS}$ dans la carotte de glace reste constante sur la période 1920-1950 (teneur moyenne de 18 ppbC) puis augmente entre 1951 et 1988 (30 ppbC, soit 40% d'augmentation). Une campagne atmosphérique, réalisée au Puy de Dôme dans le cadre du programme qui sous-tendait ce travail de thèse sur la glace, nous a permis d'affirmer un point fondamental : les $HULIS_{WS}$ actuellement présents en été au-dessus de l'Europe sont secondaires et d'origine biogénique. De plus, ils représentent une part importante de la totalité de la fraction organique biogénique de l'aérosol atmosphérique avec une contribution de 40%. L'évolution des $HULIS_{WS}$ au cours de la seconde moitié du XXème siècle est vraisemblablement liée à l'augmentation des émissions biogéniques de composés organiques volatils (BVOCs). Celles-ci peuvent avoir augmenté tout d'abord suite à l'augmentation de la surface forestière en Europe sur cette période mais aussi suite à l'évolution des températures et de la teneur en CO_2 atmosphérique. On peut aussi évoquer comme autre cause une augmentation de l'efficacité de production d'HULIS à partir des émissions de BVOCs résultant de l'augmentation de la capacité oxydante de l'atmosphère. Des anomalies de la concentration en $HULIS_{WS}$ ont été observées dans la glace correspondant à la période de la seconde guerre mondiale avec des concentrations près de deux fois supérieures à la moyenne 1920-1950 ainsi qu'une contribution des $HULIS_{WS}$ au carbone organique dissous (DOC) deux fois plus importante. L'étude de ces échantillons d'$HULIS_{WS}$ par spectroscopie de fluorescence 3D a mis en évidence la présence de composés protéinés dont la cause reste à élucider.

Ce travail de mesure des $HULIS_{WS}$ dans la carotte de glace est inscrit dans un projet plus large franco-allemand, intitulé : « Secondary organic aerosol production in the lower free troposphere over western Europe » (voir Annexe D sur l'implication des $HULIS_{WS}$ dans la compréhension du signal en DOC au cours du XXème siècle). Il a abouti à deux publications soumises à ce jour (voir Annexe C et E) et une autre en cours de rédaction. D'autre part la mesure des $HULIS_{WS}$ a aussi été effectuée pour des échantillons provenant de l'Antarctique, du Népal et du Spitzberg, dans le cadre de projets non directement liés à ce travail.

En s'appuyant sur l'étude par spectroscopie UV-Visible des $HULIS_{WS}$, ce travail a permis de confirmer les sources de cette fraction carbonée, grâce aux informations de type structural obtenues. Comme la concentration, l'absorbance spécifique présente elle aussi une évolution saisonnière. Cette évolution est liée à l'existence de sources de nature différente entre les deux saisons. En hiver, les $HULIS_{WS}$ sont plus aromatiques car produits principalement par la combustion de biomasse tandis qu'en été ils sont plus aliphatiques et d'origine secondaire. Cette classification permet d'obtenir un spectre d'absorbance spécifique moyen pour chaque saison au cours de la période étudiée, ces modèles d'absorbance présentant des différences significatives en termes d'intensité mais aussi d'évolution de l'absorbance spécifique entre 240 et 600 nm. Les $HULIS_{WS}$ sont plus absorbants en hiver et l'absorbance spécifique présente un rebond vers 370 nm qui reste absent pour la période estivale. La classification des spectres fait aussi ressortir une variabilité interannuelle pour une même saison. Pour chaque saison plusieurs modèles d'absorbance spécifique sont obtenus. L'absorbance spécifique et l'aromaticité sont anti-corrélées à la concentration des $HULIS_{WS}$. Les modèles de plus forte absorbance spécifique entre 240 et 600 nm sont associés à des concentations en $HULIS_{WS}$ faibles et une aromaticité plus forte. L'évolution des concentrations des autres composés étant similaires à celle des $HULIS_{WS}$ pour les différents modèles d'absorbance spécifique, les différents modèles reflètent vraisemblablement la variabilité météorologique au cours du XXème siècle.

Perspectives

La relation entre les concentrations des $HULIS_{WS}$ dans l'air et celles dans la neige a été évaluée à partir des seules données atmosphériques disponibles en altitude au-dessus de l'Europe (site de Sonnblick à 3106 m d'altitude). Il serait intéressant de réaliser une campagne de mesures atmosphériques à une altitude et en un lieu proche du site de forage (4250 m d'altitude). L'observatoire Vallot est situé quasiment à la même altitude (4350 m) et à quelques centaines de mètres du col du Dôme. Le problème est que ce refuge est difficile d'accès (notament en hiver) et que l'alimentation électrique ne permet pas d'installer de manière récurrente un préleveur haut volume. Une solution alternative serait d'installer un préleveur haut volume au refuge des Cosmiques situé à 3600 mètres d'altitude dans le massif du Mont Blanc et à 5 km à vol d'oiseau du col du Dôme. L'analyse de ces filtres prélevés sur un an permettrait d'affiner le coefficient de partage des $HULIS_{WS}$ entre l'air et la neige. De plus la mesure de traceurs de la combustion de biomasse (lévoglucosan) viendrait

avantageusement compléter ces données afin d'approfondir nos connaissances des sources, en particulier la source de combustion.

Dans la continuité de ce travail, l'analyse d'une carotte de glace plus récente et/ou de toute la section névé de la carotte utilisée, permettra d'obtenir des valeurs pour les années récentes (après 1990). Ceci permettrait de confirmer la tendance à l'augmentation de la concentration en $HULIS_{WS}$ en été (décelée notament pour nos quelques mesures dans le névé). Cette période post-1990 est en effet particulièrement intéressante car l'augmentation des températures et de la concentration en CO_2 s'accélèrent, ce qui peut avoir modifié plus fortement encore les émissions en provenance de la biosphère, et par là même la source secondaire des $HULIS_{WS}$.

Les études en laboratoire menées à ce jour à partir de précurseurs biogéniques ou anthropiques en chambre de simulation ou photoréacteur conduisent à la formation d'oligomères. Certaines études font le lien entre ces oligomères et les $HULIS_{WS}$ mais aucune d'entre elles n'a réellement analysé les produits finaux avec une méthode d'extraction des $HULIS_{WS}$. Les oligomères produits lors d'une expérience de photo-oxydation de la méthyvinyle kétone (MVK) réalisée au laboratoire chimie environnement à Marseille (équipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique) ont été analysés au LGGE dans le cadre d'un test préliminaire. Ce test montre que ces oligomères ne sont pas des $HULIS_{WS}$. Il serait intéressant de récupérer des produits d'autres expériences réalisées à partir d'autres précurseurs et de mesurer la concentration en $HULIS_{WS}$, ou encore de faire vieillir les produits de réactions précédemment obtenus.

En ce qui concerne l'absorbance spécifique des $HULIS_{WS}$ un important jeu de données a été obtenu. L'absorption des $HULIS_{WS}$ est à comparer à celles d'autres espèces que ce soit pour le manteau neigeux ou pour l'atmosphère, dans le but d'évaluer si les $HULIS_{WS}$ représentent une fraction absorbante importante ou pas, pouvant avoir ou non un impact sur le bilan radiatif terrestre.

Enfin une étude préliminaire par spectroscopie de fluorescence de la fraction $HULIS_{WS}$ a été menée (voir Annexe A), les résultats seront évalués dans les mois qui viennent afin d'évaluer le potentiel de cette technique à délivrer des informations pertinentes pour notre compréhension des sources et processus de formation de cette fraction importante de l'aérosol carboné que représente les $HULIS_{WS}$.

LISTE DES ABREVIATIONS

AqSOA : Secondary Organic Aerosol in Aqueous phase
BC : Black Carbon
BVOCs : Biogenic Volatile Organic Compounds
CCN : Cloud Condensation Nuclei
DEAE : DiEthylAminoEthyl
DOC : Dissolved Organic Carbon
EC : Elementary Carbon
GasSOA : Secondary Organic Aerosol in Gas phase
HPLC : High Performance Liquid Chromatography
$HULIS_{AS}$: Humic-Like Substances Alkali Soluble
$HULIS_{T}$: Humic-Like Substances Total
$HULIS_{WS}$: Humic-Like Substances Water Soluble
IPCC : Intergovernmental Panel on Climate Change
IUP : Institut für UmweltPhysik
LAI : Leaf Area Index
LaMP : Laboratoire de Métrologie Physique
LGGE : Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement
LOD : Limite Opérationelle de Détection
MACR : MethACRolein
MVK : MethyVinyl Ketone
MW_{M} : Mass average Molecular Weight
MW_{N} : Nomber average Molecular Weight
NDIR : Non Dispersif Infra Red detector
OC : Organic Carbon
PAHs : Polycyclic Aromatic hydrocarbon
RH : Relative Hulidity
SOA : Secondary Organic Aerosol
SPE : Solid Phase Extraction
SR : Spectral Ratio
SRFA IHSS : Suwannee River Fulvic Acid International. Humic Substances Society
TOC : Total Organic Carbon analyzer
VOCs : Volatile Organic Compounds
WinOC : Water insoluble Organic Carbon
WSOC : Water Soluble Organic Carbon

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Composantes du forçage radiatif associées aux émissions des principaux gaz, aérosols et autres changements. Les valeurs indiquées représentent le forçage de 2005 dû aux émissions et autres changements depuis 1750. Figure extraite de l'IPCC (2007) : Working Group I-AR4. ..... - 4 -

Figure 2 : Illustration des effets directs et indirects des aérosols sur le bilan radiatif terrestre, figure extraite de l'IPCC (2007). ..... - 5 -

Figure 3 : Les différentes fractions de l'aérosol : inorganique, organique (insoluble WinOC et soluble WSOC) et carbone élémentaire ainsi que leurs impacts positifs et/ou négatifs sur le bilan radiatif terrestre. ..... - 6 -

Figure 4 : Les différentes fractions de l'aérosol et l'intégration des HULIS dans celles-ci. .- 8 -

Figure 5 : Structure schématique d'acides humiques déterminée à partir de résulats obtenus d'analyses pyrolytiques, spectroscopiques et de dégradation [Schulten et Leinweber, 1996]. ..... - 12 -

Figure 6 : Spectre d'absorption spécifique (cm^2/mgC) pour différentes villes en hiver [Baduel et al., 2010]. ..... - 16 -

Figure 7 : Spectre d'absorption spécifique (cm^2/mgC) pour différentes villes en été [Baduel et al., 2010]. ..... - 16 -

Figure 8 : Spectre de fluorescence spécifique (normalisé par la quantité de carbone) des HULIS pour différentes villes : Auckland (AUC) et Christchurch (CHR) et différentes saisons [Krivácsy et al., 2008]. ..... - 17 -

Figure 9 : Spectres infrarouges d'HULIS extraits d'aérosols en été (a) et automne (b) dans une région rurale du Portugal [Duarte et al., 2005]. ..... - 18 -

Figure 10 : Spectre de masse MW_M d'un extrait d'HULIS [Kiss et al., 2003]. ..... - 19 -

Figure 11 : Spectre de masse MW_M d'un extrait de SRFA [Rostad et Leenheer, 2004]. .... - 20 -

Figure 12 : Estimation de la contribution relative des HULIS dans l'absorption de la lumière pour un aérosol de combustion de biomasse [Hoffer et al., 2006]. ..... - 22 -

Figure 13 : Evolution annuelle des concentrations en $HULIS_{WS}$ à Grenoble [Baduel et al., 2010]. ..... - 28 -

Figure 14 : Schéma des différents processus de formation de l'aérosol organique secondaire (SOA) [Ervens et al., 2011]. ..... - 29 -

Figure 15 : Schéma bilan des sources et processus de formation potentiels des HULIS. .... - 32 -

Figure 16 : Schéma de la résine DEAE. ..... - 40 -

Figure 17 : Schéma du dispositif expérimental d'extraction pour les mesures atmosphériques.. ..... - 41 -

Figure 18 : Schéma du dispositif expérimental d'extraction pour les mesures dans la glace. ....- 45 -

Figure 19 : Chromatographe d'une injection de nitrate. .....- 46 -

Figure 20 : Chromatogramme correspondant au protocole d'élution des différentes espèces..... .....- 47 -

Figure 21 : Schéma résumé du dispositif expérimental complet pour les mesures d' $HULIS_{WS}$ dans la glace. .....- 48 -

Figure 22 : Covariance des concentrations en $HULIS_{WS}$ (ppbC) et du DOC (ppmC). .....- 49 -

Figure 23 : Les rendements d'extraction en fonction du volume d'échantillon injecté. .....- 51 -

Figure 24 : Les rendements d'extraction en fonction de la concentration en acide fulvique injectée. .....- 51 -

Figure 25 : Evolution du rendement d'extraction en fonction du flux d'échantillon à travers la résine. .....- 51 -

Figure 26 : Datation de la carotte de glace CDK : (a) épaisseur des différentes couches annuelles estimée depuis le profil d'ammonium le long de CDK et comparaison avec C10, (b) comparaison des tendances en sulfate en été pour les deux carottes, les courbes en traits fins représentent les moyennes annuelles et celles en traits gras le profil lissé à 5 ans, idem pour (c) le nitrate, en (d) sont tracées les mesures de tritium sur la carotte CDK et les comparaisons avec les mesures dans des échantillons de pluie à Ottawa et d'une carotte de glace du glacier Fischerhorn (en Suisse). Les valeurs de tritium sont converties pour l'année 2009 au regard du temps de demi- vie du tritium ($T_{1/2}$ = 12.32 ans), adapté de [Legrand et al., 2012, soumis]. .....- 62 -

Figure 27 : Evolution de la concentration en $HULIS_{WS}$ (ppbC) dans la carotte de glace du col du Dôme au cours du XXème siècle, le calcul des incertitudes est détaillé en Annexe B. .....- 63 -

Figure 28 : Evolution de la concentration en sulfate (ppb) dans la carotte de glace du col du Dôme au cours du XXème siècle (mesures correspondant aux échantillons d'$HULIS_{WS}$ de la Figure 27). .....- 64 -

Figure 29 : Evolution saisonnière de la concentration en $HULIS_{WS}$ (ppbC) et ammonium pour la période 1970-1988 (a) et 1920-1950 (b). .....- 65 -

Figure 30 : Evolution de la teneur en sulfate ($ng.m^{-3}$) en fonction de l'altitude (mètres) pour les sites CARBSOL, adapté de [Pio et al., 2007] et [Legrand et al., 2007a]. .....- 69 -

Figure 31 : Evolution de la concentration en $HULIS_{WS}$ ($ngC.m^{-3}$) en fonction de l'altitude (mètres) pour les sites de CARBOSOL. .....- 69 -

Figure 32 : Concentration moyenne annuelle des $HULIS_{WS}$ (ppbC) en hiver dans la carotte de glace pour la période 1920-1988. .....- 70 -

Figure 33 : Lien entre l'écart à la moyenne de référence de température 1971-2000 (°C, données Météo France) et la concentration en $HULIS_{WS}$ (ppbC) en hiver, la période

grisée correspondant aux anomalies en $HULIS_{WS}$ de la seconde guerre mondiale (WWII).....- 71 -

Figure 34 : Estimation des émissions de la matière organique particulaire (POM, $Tg.yr^{-1}$) depuis la combustion de végétation à l'air libre (OV), le biofuel (BF) et les fuels fossiles (FF) pour l'hémisphère nord [Ito et Penner, 2005].....- 73 -

Figure 35 : Estimation de la consommation annuelle de biofuel par habitant ($Mg.person.yr^{-1}$) entre 1850 et 2000 suivant la zone géographique [Fernandes et al., 2007].....- 73 -

Figure 36 : Utilisation de bois comme source d'énergie en France entre 1970 et 2008, source : Service de l'Observation et des Statistiques (SoeS) (http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Repere.pdf). .....- 74 -

Figure 37 : Concentration moyenne annuelle des $HULIS_{WS}$ (ppbC) en été dans la carotte de glace pour la période 1920-1988. .....- 75 -

Figure 38 : Lien entre l'écart à la moyenne de référence de température 1971-2000 (°C, données Météo France) et la concentration en $HULIS_{WS}$ (ppbC) en été, la période grisée correspond aux anomalies en $HULIS_{WS}$ durant la seconde guerre mondiale (WWII). .....
.....- 76 -

Figure 39 : Rétrotrajectoires pour le site du Puy-de-Dôme pour 5 jours entre le 22 et le 26 juin 2010, simulée avec le modèle HYSPLIT ((Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) (R. R. Draxler and G. D. Rolph, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, Maryland, 2003, available at http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html), [Legrand et al., 2012, soumis]. .....- 78 -

Figure 40 : Nouveau schéma bilan des sources et mécanismes de formation des HULIS. .- 80 -

Figure 41 : Evolution de la température (°C) en France entre 1900 et 2010 par rapport à la moyenne de référence 1971-2000.....- 82 -

Figure 42 : Evolution de la concentration atmosphérique globale en CO_2 (ppm). .....- 82 -

Figure 43 : Simulation du LAI depuis le dernier maximum glaciaire [Schurgers et al., 2009]. ..
.....- 83 -

Figure 44 : Augmentation de la surface forestière pour l'union européenne entre 1970 et 1990, source ONF d'après l'OCDE.....- 83 -

Figure 45 : Evolution de la surface forestière en France, source Agreste.....- 84 -

Figure 46 : Réponse de l'isoprène (intensité d'émission I) aux concentrations atmosphériques en CO_2 ($\mu mol.mol^{-1}$) en fonction des espèces d'arbres considérées et des différentes études [Young et al., 2009].....- 85 -

Figure 47 : Illustration de la compétition entre les deux effets opposés de l'augmentation de la concentration en CO_2 sur les émissions d'isoprène [Arneth et al., 2008b]. .....- 86 -

Figure 48 : Moyenne annuelle des estimations de la concentration en radicaux OH (10^5radicaux par cm^{-3}) [Prinn et al., 2005]. .....- 87 -

Figure 49 : Evolution de la concentration d'ozone dans la troposphère libre en Europe de l'Ouest au cours du XX siècle [Marenco et al., 1994]. ..... - 87 -

Figure 50 : Evolution de la concentration globale en Nox ($TgN.yr^{-1}$), concentration historique basée sur des inventaires d'émissions [Vuuren et al., 2011]. ..... - 87 -

Figure 51 : Anomalie de la concentration en $HULIS_{WS}$ (ppbC) durant la seconde guerre mondiale pour l'hiver (a) et l'été (b). ..... - 89 -

Figure 52 : Chromatogramme d'extraction pour un échantillon de la seconde guerre mondiale (rouge) et pour un échantillon représentatif de tous les autres échantillons de la carotte de glace du col du Dôme (bleu). ..... - 90 -

Figure 53 : Représentation 3D de la MEEF d'un échantillon d'$HULIS_{WS}$ de la carotte de glace en hiver (a), en été (b) et pour la seconde guerre mondiale (c). ..... - 91 -

Figure 54 : Absorbance spécifique ($cm^2.mgC^{-1}$) et rapport E_2/E_3 pour un échantillon de glace. ..... - 96 -

Figure 55 : Logarithme de l'absorbance spécifique et pente spectrale pour un échantillon de glace. ..... - 96 -

Figure 56 : Corrélation entre l'absorbance à 250 nm (unité arbitraire) et la quantité de carbone des extraits d' $HULIS_{WS}$ (µgC) pour tous les échantillons de carotte de glace. ..... - 98 -

Figure 57 : Corrélation entre l'absorbance à 250 nm et la quantité de carbone des extraits d' $HULIS_{WS}$ pour les échantillons d'été et d'hiver. ..... - 98 -

Figure 58 : Chromatogramme d'extraction représentant l'absorbance (mUA) en fonction du temps (min). ..... - 98 -

Figure 59 : Indépendance entre les données d'absorbance et la quantité de carbone de la fraction $HULIS_{WS}$. ..... - 100 -

Figure 60 : Indépendance de l'absorbance spécifique ($cm^2.mgC^{-1}$) vis à vis du volume d'échantillon injecté (mL). ..... - 101 -

Figure 61 : Spectre d'absorption spécifique ($cm^2.mgC^{-1}$) en fonction de la longueur d'onde (nm) d'un échantillon de carotte de glace (échantillon d'été). ..... - 102 -

Figure 62 : Concentration en $HULIS_{WS}$ (ppbC) et absorbance spécifique à 250 nm ($cm^2.mgC^{-1}$) pour la période 1970-1988. ..... - 102 -

Figure 63 : Evolution de l'absorbance spécifique annuelle des $HULIS_{WS}$ à 250 nm ($cm^2.mgC^{-1}$) pour l'hiver et l'été sur la période 1920-2000. ..... - 104 -

Figure 64 : Spectre d'absorption spécifique pour différentes villes en hiver [Baduel et al., 2010]. ..... - 105 -

Figure 65 : Spectre d'absorption spécifique pour différentes villes en été [Baduel et al., 2010]. ..... - 105 -

Figure 66 : Absorbance spécifique à 250 nm des HULIS d'échantillons atmosphériques de différentes villes sur une année [Baduel et al., 2010]. ..... - 105 -

Figure 67 : Spectres d'absorbance spécifique des $HULIS_{WS}$ de la carotte de glace moyennés par saison. .....- 109 -

Figure 68 : Exemple de la nature des groupes .....- 110 -

Figure 69 : Exemple de classification hiérarchique : arbre phylogénétique de classification des vertébrés.....- 111 -

Figure 70 : Classification des échantillons d'hiver en fonction de l'absorbance spécifique, n représente le nombre d'échantillons contenus dans le modèle. Pour chaque modèle, les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des absorbances spécifiques des échantillons regroupés dans le modèle. .....- 112 -

Figure 71 : Lien entre la température (°C) et l'absorbance spécifique à 250 nm des $HULIS_{WS}$ à Grenoble pour les mois de janvier, février et mars.....- 114 -

Figure 72 : Lien entre la concentration en lévoglucosan ($\mu g.m^{-3}$) et l'absorbance spécifique des $HULIS_{WS}$ à 250 nm à Grenoble pour les mois de janvier, février et mars. .....- 114 -

Figure 73 : Classification des échantillons d'été en fonction de l'absorbance spécifique, n représente le nombre d'échantillons contenus dans le modèle. .....- 115 -

Figure 74 : Classification des différents modèles entre eux, dépendance de la concentration en $HULIS_{WS}$.....- 117 -

Figure 75 : Classification des différents modèles entre eux.....- 118 -

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Analyse élémentaire de la fraction HULIS provenant de différents types d'échantillons et d'un standard fulvique (SRFA). .....- 20 -

Tableau 2 : Bilan des études des substances humiques dans la neige ou la glace. .....- 33 -

Tableau 3 : Tests de contamination lors du découpage et de la fonte des échantillons. .....- 53 -

Tableau 4 : Tests de contamination lors du stockage des extraits d' $HULIS_{WS}$, les concentrations des échantillons et des blancs congelés immédiatement après extraction sont en noir.....- 54 -

Tableau 5 : Performances analytiques.....- 55 -

Tableau 6 : Evolution saisonnière de la concentration en $HULIS_{WS}$ (ppbC).....- 66 -

Tableau 7 : Evolution des $HULIS_{WS}$ ($\mu gC.m^{-3}$) et d'autres composés en fonction de l'altitude et de la saison [a][Pio et al., 2007] [b][Guilhermet et al., 2012, soumis]. Les chiffres entre parenthèses représentent les moyennes saisonnières. .....- 66 -

Tableau 8 : Evolution de la concentration en DOC (ppbC) et $HULIS_{WS}$ (ppbC) en hiver pour la période 1920-1988. .....- 69 -

Tableau 9 : Concentration en $HULIS_{WS}$ (ppbC), sulfate (ppb) et ammonium (ppb) pour les hivers « marqués » et intermédiaires. .....- 70 -

Tableau 10 : Consommation de bois de feu de 1949-51 à 1975-77 (millions de m^3), source FAO (http://www.fao.org/docrep/l8790f/l8790f04.htm).....- 73 -

Tableau 11 : Evolution de la concentration en DOC (ppbC) et $HULIS_{WS}$ (ppbC) en été pour la période 1920-1988. .....- 75 -

Tableau 12 : Données de la campagne de terrain du Puy-de-Dôme du 22 au 26 juin 2010, la fraction de fuel fossile est calculée en assumant un mélange de deux sources de contributions différentes : biogenique ($F^{14}C = 1.04$) et fossile ($F^{14}C = 0$), [a][Legrand et al., 2012, soumis], [b][Guilhermet et al., 2012, soumis] et [c]data available at http://wwwobs.univ-bpclermont.fr/SO/mesures/pdd.php.....- 79 -

Tableau 13 : Coefficients de régression linéaire (R^2) obtenus entre les $HULIS_{WS}$ et les ions majeurs pour les différentes périodes de la carotte de glace.....- 81 -

Tableau 14 : Anomalie de la concentration en $HULIS_{WS}$ moyenne (ppbC) et ratio $HULIS_{WS}$ /DOC (%) associés pendant la seconde guerre mondiale. .....- 89 -

Tableau 15 : Classification des différents composés fluorescents de la matière organique [Coble, 1996; Parlanti et al., 2000].....- 90 -

Tableau 16 : Bilan des méthodes d'étude de l'aromaticité pour nos échantillons de carotte de glace, les calculs ont été réalisés sur des moyennes couvrant la période 1920-2000. ....- 104 -

Tableau 17 : Bilan des méthodes d'étude de la masse moléculaire pour nos échantillons de carotte de glace, les calculs ont été réalisés sur des moyennes couvrant la période 1920-2000. .....- 108 -

Tableau 18 : Pentes spectrales moyennes pour tous les échantillons de la carotte de glace pour la période 1920-2000 et de névé pour les années 1992, 1999 et 2000. .....- 108 -

Tableau 19 : Concentration moyenne et absorbance des $HULIS_{WS}$ pour les modèles W1, W2 et W3 d'hiver. .....- 113 -

Tableau 20 : Concentration moyenne (ppb) des acides carboxyliques pour les différents modèles hivernaux, Legrand et Preunkert, données non publiées. .....- 113 -

Tableau 21 : Concentration moyenne des ions majeurs (ppb) pour les différents modèles hivernaux, Legrand et Preunkert, données non publiées. .....- 114 -

Tableau 22 : Concentration moyenne et absorbance des $HULIS_{WS}$ pour les modèles S1, S2, S3 et S4 d'été. .....- 115 -

Tableau 23 : Concentration moyenne (ppb) des acides carboxyliques pour les différents modèles estivaux, Legrand et Preunkert, données non publiées. .....- 116 -

Tableau 24 : Concentration moyenne des ions majeurs pour les différents modèles estivaux, Legrand et Preunkert, données non publiées. .....- 117 -

REFERENCES.

A

Adams, J. M., J. V. . Constable, A. B. Guenther, and P. Zimmerman (2001), An estimate of natural volatile organic compound emissions from vegetation since the last glacial maximum, *Chemosphere - Global Change Science*, *3*(1), 73–91, doi:10.1016/S1465-9972(00)00023-4.

Ainsworth, E. A., and S. P. Long (2005), What have we learned from 15 years of free-air CO2 enrichment (FACE)? A meta-analytic review of the responses of photosynthesis, canopy, *New Phytol.*, *165*(2), 351–371, doi:10.1111/j.1469-8137.2004.01224.x.

Albinet, A., C. Minero, and D. Vione (2010), Photochemical generation of reactive species upon irradiation of rainwater: Negligible photoactivity of dissolved organic matter, *Sci. Total Environ.*, *408*(16), 3367–3373, doi:10.1016/j.scitotenv.2010.04.011.

Altieri, K. E., A. G. Carlton, H.-J. Lim, B. J. Turpin, and S. P. Seitzinger (2006), Evidence for oligomer formation in clouds: Reactions of isoprene oxidation products RID A-7867-2011, *Environ. Sci. Technol.*, *40*(16), 4956–4960, doi:10.1021/es052170n.

Altieri, K. E., S. P. Seitzinger, A. G. Carlton, B. J. Turpin, G. C. Klein, and A. G. Marshall (2008), Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, *42*(7), 1476–1490, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.11.015.

Andreae, M., and P. Crutzen (1997), Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry RID B-1068-2008, *Science*, *276*(5315), 1052–1058, doi:10.1126/science.276.5315.1052.

Andreae, M. O., and A. Gelencsér (2006), Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*(10), 3131–3148, doi:10.5194/acp-6-3131-2006.

Arneth, A., P. A. Miller, M. Scholze, T. Hickler, G. Schurgers, B. Smith, and I. C. Prentice (2007b), CO2 inhibition of global terrestrial isoprene emissions: Potential implications for atmospheric chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, *34*, 5 PP., doi:200710.1029/2007GL030615.

Arneth, A., G. Schurgers, T. Hickler, and P. A. Miller (2008b), Effects of species composition, land surface cover, CO2 concentration and climate on isoprene emissions from European forests, *Plant Biology*, *10*(1), 150–162, doi:10.1055/s-2007-965247.

Arneth, A. et al. (2007a), Process-based estimates of terrestrial ecosystem isoprene emissions: incorporating the effects of a direct CO2-isoprene interaction, *Atmos. Chem. Phys.*, *7*, 31–53, doi:10.5194/acp-7-31-2007.

Arneth, A., R. K. Monson, G. Schurgers, U. Niinemets, and P. I. Palmer (2008a), Why are estimates of global terrestrial isoprene emissions so similar (and why is this not so for monoterpenes)?, *Atmos. Chem. Phys.*, *8*(16), 4605–4620.

REFERENCES

Baduel, C., D. Voisin, and J. L. Jaffrezo (2009), Comparison of analytical methods for Humic Like Substances (HULIS) measurements in atmospheric particles, *Atmos. Chem. Phys.*, *9*(16), 5949–5962, doi:10.5194/acp-9-5949-2009.

Baduel, C., D. Voisin, et J.-
L. Jaffrezo (2010), Seasonal variations of concentrations and optical properties of wate r soluble HULIS collected in urban environments, *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(9), 4085-4095, doi:10.5194/acp-10-4085-2010.

Baduel, C., M. E. Monge, D. Voisin, J.-L. Jaffrezo, C. George, I. E. Haddad, N. Marchand, and B. D'Anna (2011), Oxidation of Atmospheric Humic Like Substances by Ozone: A Kinetic and Structural Analysis Approach, *Environ. Sci. Technol.*, *45*(12), 5238–5244, doi:10.1021/es200587z.

Baker, A. (2001), Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers RID A-6298-2011, *Environ. Sci. Technol.*, *35*(5), 948–953, doi:10.1021/es000177t.

Baltensperger, U., H. W. Gaggeler, D. T. Jost, M. Lugauer, M. Schwikowski, E. Weingartner, and P. Seibert (1997), Aerosol climatology at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *102*(D16), 19707–19715, doi:10.1029/97JD00928.

Bartels-Rausch, T., M. Brigante, Y. F. Elshorbany, M. Ammann, B. D'Anna, C. George, K. Stemmler, M. Ndour, and J. Kleffmann (2010), Humic acid in ice: Photo-enhanced conversion of nitrogen dioxide into nitrous acid, *Atmos. Environ.*, *44*(40), 5443–5450, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.12.025.

Bartels-Rausch, T., G. Krysztofiak, A. Bernhard, M. Schläppi, M. Schwikowski, and M. Ammann (2011), Photoinduced reduction of divalent mercury in ice by organic matter, *Chemosphere*, *82*(2), 199–203, doi:10.1016/j.chemosphere.2010.10.020.

Beine, H., A. J. Colussi, A. Amoroso, G. Esposito, M. Montagnoli, and M. R. Hoffmann (2008), HONO emissions from snow surfaces, *Environ. Res. Lett.*, *3*(4), 045005, doi:10.1088/1748-9326/3/4/045005.

Beine, H., C. Anastasio, G. Esposito, K. Patten, E. Wilkening, F. Domine, D. Voisin, M. Barret, S. Houdier, and S. Hall (2011), Soluble, light-absorbing species in snow at Barrow, Alaska, *J. Geophys. Res.*, *116*, 15 PP., doi:201110.1029/2011JD016181.

Bohm, R., I. Auer, M. Brunetti, M. Maugeri, T. Nanni, and W. Schoner (2001), Regional temperature variability in the European Alps: 1760-1998 from homogenized instrumental time series, *Int. J. Climatol.*, *21*(14), 1779–1801, doi:10.1002/joc.689.

Bond, T. C., and R. W. Bergstrom (2006), Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review, *Aerosol Science and Technology*, *40*(1), 27, doi:10.1080/02786820500421521.

Brooks, S. D., P. J. DeMott, and S. M. Kreidenweis (2004), Water uptake by particles containing humic materials and mixtures of humic materials with ammonium sulfate, *Atmos. Environ.*, *38*(13), 1859–1868, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.01.009.

Calace, N., B. M. Petronio, R. Cini, A. M. Stortini, B. Pampaloni, and R. Udisti (2001b), Humic Marine Matter and Insoluble Materials in Antarctic Snow, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, *79*(4), 331, doi:10.1080/03067310108044393.

Calace, N., E. Cantafora, S. Mirante, B. M. Petronio, and M. Pietroletti (2005), Transport and modification of humic substances present in Antarctic snow and ancient ice, *J. Environ. Monit.*, *7*(12), 1320–1325, doi:10.1039/B507396K.

Carlton, A. G., B. J. Turpin, K. E. Altieri, S. Seitzinger, A. Reff, H.-J. Lim, and B. Ervens (2007), Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments, *Atmos. Environ.*, *41*(35), 7588–7602, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.035.

Cavalli, F. et al. (2004), Advances in characterization of size-resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, *109*, 14 PP., doi:200410.1029/2004JD005137.

Chan, M., and C. Chan (2003), Hygroscopic properties of two model humic-like substances and their mixtures with inorganics of atmospheric importance, *Environ. Sci. Technol.*, *37*(22), 5109–5115, doi:10.1021/es034272o.

Cheaib, A. et al. (2012), Climate change impacts on tree ranges: model intercomparison facilitates understanding and quantification of uncertainty, *Ecol. Lett.*, *15*(6), 533–544, doi:DOI: 10.1111/j.1461-0248.2012.01764.x.

Chen, J., E. J. LeBoeuf, S. Dai, and B. Gu (2003), Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions, *Chemosphere*, *50*(5), 639–647, doi:10.1016/S0045-6535(02)00616-1.

Chen, Y., N. Senesi, and M. Schnitzer (1977), Information Provided on Humic Substances by E4-E6 Ratios, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, *41*(2), 352–358.

Chin, Y., G. Aiken, and E. Oloughlin (1994), Molecular-Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances, *Environ. Sci. Technol.*, *28*(11), 1853–1858, doi:10.1021/es00060a015.

Chung, S. H., and J. H. Seinfeld (2002), Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols, *J. Geophys. Res.*, *107*, 33 PP., doi:200210.1029/2001JD001397.

Cinotti, B. (1996), Trends in forested surface areas in France: a suggested reconstitution of de velopments since the beginning of the 19th century, Available from: http://hdl.handle.net/2042/26776

Coble, P. G. (1996), Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy, *Mar. Chem.*, *51*(4), 325–346, doi:10.1016/0304-4203(95)00062-3.

Constable, J. V. H., A. B. Guenther, D. S. Schimel, and R. K. Monson (1999), Modelling changes in VOC emission in response to climate change in the continental United States, *Glob. Change Biol.*, *5*(7), 791–806, doi:10.1046/j.1365-2486.1999.00273.x.

REFERENCES

Cruz, C. N., and S. N. Pandis (1997), A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei, *Atmos. Environ.*, *31*(15), 2205–2214, doi:10.1016/S1352-2310(97)00054-X.

Decesari, S., M. C. Facchini, S. Fuzzi, and E. Tagliavini (2000), Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach, *J. Geophys. Res.*, *105*(D1), PP. 1481–1489, doi:200010.1029/1999JD900950.

Decesari, S., M. C. Facchini, E. Matta, F. Lettini, M. Mircea, S. Fuzzi, E. Tagliavini, and J.-P. Putaud (2001), Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy, *Atmos. Environ.*, *35*(21), 3691–3699, doi:10.1016/S1352-2310(00)00509-4.

Decesari, S., M. C. Facchini, E. Matta, M. Mircea, S. Fuzzi, A. R. Chughtai, and D. M. Smith (2002), Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot, *Atmos. Environ.*, *36*(11), 1827–1832, doi:10.1016/S1352-2310(02)00141-3.

Decesari, S. et al. (2006), Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*(2), 375–402, doi:10.5194/acp-6-375-2006.

Decesari, S., M. Mircea, F. Cavalli, S. Fuzzi, F. Moretti, E. Tagliavini, and M. C. Facchini (2007), Source attribution of water-soluble organic aerosol by nuclear magnetic resonance spectroscopy RID F-2675-2010, *Environ. Sci. Technol.*, *41*(7), 2479–2484, doi:10.1021/es0617111.

Delfino, R. J., C. Sioutas, and S. Malik (2005), Potential Role of Ultrafine Particles in Associations between Airborne Particle Mass and Cardiovascular Health, *Environ Health Perspect*, *113*(8), 934–946, doi:10.1289/ehp.7938.

Dinar, E., I. Taraniuk, E. R. Graber, S. Katsman, T. Moise, T. Anttila, T. F. Mentel, and Y. Rudich (2006), Cloud Condensation Nuclei properties of model and atmospheric HULIS, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*(9), 2465–2482, doi:10.5194/acp-6-2465-2006.

Dinar, E., I. Taraniuk, E. R. Graber, T. Anttila, T. F. Mentel, and Y. Rudich (2007), Hygroscopic growth of atmospheric and model humic-like substances, *J. Geophys. Res.*, *112*, 13 PP., doi:200710.1029/2006JD007442.

Dinar, E., A. Abo Riziq, C. Spindler, C. Erlick, G. Kiss, and Y. Rudich (2008), The complex refractive index of atmospheric and model humic-like substances (HULIS) retrieved by a cavity ring down aerosol spectrometer (CRD-AS), *Faraday Discuss.*, *137*, 279, doi:10.1039/b703111d.

Doherty, S. J., S. G. Warren, T. C. Grenfell, A. D. Clarke, and R. E. Brandt (2010), Light-absorbing impurities in Arctic snow, *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(23), 11647–11680, doi:10.5194/acp-10-11647-2010.

Duarte, R. M. B. O., C. A. Pio, and A. C. Duarte (2005), Spectroscopic study of the water-soluble organic matter isolated from atmospheric aerosols collected under different atmospheric conditions, *Anal. Chim. Acta*, *530*(1), 7–14, doi:10.1016/j.aca.2004.08.049.

Duarte, R. M. B. O., E. B. H. Santos, C. A. Pio, and A. C. Duarte (2007), Comparison of structural features of water-soluble organic matter from atmospheric aerosols with those of aquatic humic substances, *Atmos. Environ.*, *41*(37), 8100–8113, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.06.034.

El Haddad, I., N. Marchand, B. Temime-Roussel, H. Wortham, C. Piot, J.-L. Besombes, C. Baduel, D. Voisin, A. Armengaud, and J.-L. Jaffrezo (2011), Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille, *Atmos. Chem. Phys.*, *11*(5), 2059–2079, doi:10.5194/acp-11-2059-2011.

Ervens, B. et al. (2003), CAPRAM 2.4 (MODAC mechanism): An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *108*(D14), doi:10.1029/2002JD002202.

Ervens, B., B. J. Turpin, and R. J. Weber (2011), Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies, *Atmos. Chem. Phys.*, *11*(21), 11069–11102, doi:10.5194/acp-11-11069-2011.

Facchini, M. C. et al. (1999), Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air, *J. Geophys. Res.*, *104*(D21), PP. 26,821–26,832, doi:199910.1029/1999JD900349.

Facchini, M. C., S. Decesari, M. Mircea, S. Fuzzi, and G. Loglio (2000), Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition, *Atmos. Environ.*, *34*(28), 4853–4857, doi:10.1016/S1352-2310(00)00237-5.

Fagerli, H., M. Legrand, S. Preunkert, V. Vestreng, D. Simpson, and M. Cerqueira (2007), Modeling historical long-term trends of sulfate, ammonium, and elemental carbon over Europe: A comparison with ice core records in the Alps, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *112*(D23), doi:10.1029/2006JD008044.

Feczko, T., H. Puxbaum, A. Kasper-Giebl, M. Handler, A. Limbeck, A. Gelencsér, C. Pio, S. Preunkert, and M. Legrand (2007), Determination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in Europe, *J. Geophys. Res.*, *112*, 9 PP., doi:200710.1029/2006JD008331.

Fernandes, S. D., N. M. Trautmann, D. G. Streets, C. A. Roden, and T. C. Bond (2007), Global biofuel use, 1850-2000, *Glob. Biogeochem. Cycle*, *21*(2), doi:10.1029/2006GB002836.

Fors, E. O. et al. (2010), Hygroscopic properties of Amazonian biomass burning and European background HULIS and investigation of their effects on surface tension with two models linking H-TDMA to CCNC data, *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(12), 5625–5639, doi:10.5194/acp-10-5625-2010.

France, J. L., M. D. King, M. M. Frey, J. Erbland, G. Picard, S. Preunkert, A. MacArthur, and J. Savarino (2011), Snow optical properties at Dome C (Concordia), Antarctica; implications for snow emissions and snow chemistry of reactive nitrogen RID A-

7885-2012 RID B-1308-2009, *Atmos. Chem. Phys.*, *11*(18), 9787–9801, doi:10.5194/acp-11-9787-2011.

Fukushima, M., K. Tatsumi, and K. Morimoto (2000), The fate of aniline after a photo-fenton reaction in an aqueous system containing iron(III), humic acid, and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, *34*(10), 2006–2013, doi:10.1021/es991058k.

Fuzzi, S. et al. (2006), Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*, 2017–2038.

Gao, S., M. Keywood, N. L. Ng, J. Surratt, V. Varutbangkul, R. Bahreini, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld (2004), Low-Molecular-Weight and Oligomeric Components in Secondary Organic Aerosol from the Ozonolysis of Cycloalkenes and α-Pinene, *J. Phys. Chem. A*, *108*(46), 10147–10164, doi:10.1021/jp047466e.

Gelencser, A., B. May, D. Simpson, A. Sanchez-Ochoa, A. Kasper-Giebl, H. Puxbaum, A. Caseiro, C. Pio, and M. Legrand (2007), Source apportionment of PM2.5 organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *112*(D23), doi:10.1029/2006JD008094.

Gelencsér, A., A. Hoffer, Z. Krivácsy, G. Kiss, A. Molnár, and E. Mészáros (2002), On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol, *J. Geophys. Res.*, *107*, 6 PP., doi:200210.1029/2001JD001299.

Graber, E. R., and Y. Rudich (2006b), Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*(3), 729–753, doi:10.5194/acp-6-729-2006.

Graham, B., O. L. Mayol-Bracero, P. Guyon, G. C. Roberts, S. Decesari, M. C. Facchini, P. Artaxo, W. Maenhaut, P. Köll, and M. O. Andreae (2002), Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia1. Characterization by NMR and GC-MS, *J. Geophys. Res.*, *107*, 16 PP., doi:200210.1029/2001JD000336.

Grenfell, T. C., S. J. Doherty, A. D. Clarke, and S. G. Warren (2011), Light absorption from particulate impurities in snow and ice determined by spectrophotometric analysis of filters, *Appl. Opt.*, *50*(14), 2037–2048, doi:10.1364/AO.50.002037.

Guenther, A. (1997), Seasonal and spatial variations in natural volatile organic compound emissions, *Ecol. Appl.*, *7*(1), 34–45, doi:10.2307/2269405.

Guenther, A. et al. (1995), A Global-Model of Natural Volatile Organic-Compound Emissions, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *100*(D5), 8873–8892, doi:10.1029/94JD02950.

Guenther, A., T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P. I. Palmer, and C. Geron (2006), Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, *6*, 3181–3210, doi:10.5194/acp-6-3181-2006.

Guilhermet, J., S. Preunkert, D. Voisin, C. Baduel, and M. Legrand (2012), Major 20th century changes of water soluble HUmic LIke Substances (HULISWS) over Europe inferred from Alpine ice cores.,

Gysel, M., E. Weingartner, S. Nyeki, D. Paulsen, U. Baltensperger, I. Galambos, and G. Kiss (2004), Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, *4*, 35–50, doi:10.5194/acp-4-35-2004.

De Haan, H., and T. De Boer (1987), Applicability of light absorbance and fluorescence as measures of concentration and molecular size of dissolved organic carbon in humic Lake Tjeukemeer, *Water Research*, *21*(6), 731–734, doi:10.1016/0043-1354(87)90086-8.

De Haan, H., R. . Christmas, and E. . Gjessing (1984), Aquatic and Terrestrial Humic Materials, *J. Ecol.*, *72*(2), 702–703, doi:10.2307/2260078.

Hammer, S., D. Wagenbach, S. Preunkert, C. Pio, C. Schlosser, and F. Meinhardt (2007), Lead-210 observations within CARBOSOL: A diagnostic tool for assessing the spatiotemporal variability of related chemical aerosol species?, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *112*(D23), doi:10.1029/2006JD008065.

Hautala, K., J. Peuravuori, and K. Pihlaja (2000), Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses, *Wat. Res*, *34*(1), 246–258, doi:10.1016/S0043-1354(99)00137-2.

Havers, N., P. Burba, J. Lambert, and D. Klockow (1998), Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter, *J. Atmos. Chem.*, *29*(1), 45–54, doi:10.1023/A:1005875225800.

Heald, C. L., M. J. Wilkinson, R. K. Monson, C. A. Alo, G. Wang, and A. Guenther (2009), Response of isoprene emission to ambient CO2 changes and implications for global budgets, *Glob. Change Biol.*, *15*(5), 1127–1140, doi:10.1111/j.1365-2486.2008.01802.x.

Hecobian, A., X. Zhang, M. Zheng, N. Frank, E. S. Edgerton, and R. J. Weber (2010), Water-Soluble Organic Aerosol material and the light-absorption characteristics of aqueous extracts measured over the Southeastern United States, *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(13), 5965–5977, doi:10.5194/acp-10-5965-2010.

Hegg, D. A., S. G. Warren, T. C. Grenfell, Sarah J Doherty, and A. D. Clarke (2010), Sources of light-absorbing aerosol in arctic snow and their seasonal variation, *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(22), 10923–10938, doi:10.5194/acp-10-10923-2010.

Helms, J. R., A. Stubbins, J. D. Ritchie, E. C. Minor, D. J. Kieber, and K. Mopper (2008), Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter, *Limnol. Oceanogr.*, *53*(3), 955–969, doi:10.4319/lo.2008.53.3.0955.

Hoffer, A., A. Gelencsér, P. Guyon, G. Kiss, O. Schmid, G. P. Frank, P. Artaxo, and M. O. Andreae (2006), Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*(11), 3563–3570, doi:10.5194/acp-6-3563-2006.

Ito, A., and J. E. Penner (2005), Historical emissions of carbonaceous aerosols from biomass and fossil fuel burning for the period 1870-2000, *Glob. Biogeochem. Cycle*, *19*(2), doi:10.1029/2004GB002374.

Janoš, P. (2003), Separation methods in the chemistry of humic substances, *J. Chromatogr. A*, *983*(1–2), 1–18, doi:10.1016/S0021-9673(02)01687-4.

Junker, C., and C. Liousse (2008), A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860–1997, *Atmos. Chem. Phys.*, *8*(5), 1195–1207, doi:10.5194/acp-8-1195-2008.

Kanakidou, M., K. Tsigaridis, F. J. Dentener, and P. J. Crutzen (2000), Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation, *J. Geophys. Res.*, *105*(D7), 9243–9354, doi:10.1029/1999JD901148.

Kanakidou, M. et al. (2005), Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*(4), 1053–1123, doi:10.5194/acp-5-1053-2005.

Karl, M., A. Guenther, R. Köble, A. Leip, and G. Seufert (2009a), A new European plant-specific emission inventory of biogenic volatile organic compounds for use in atmospheric transport models, *Biogeosciences*, *6*(6), 1059–1087, doi:10.5194/bg-6-1059-2009.

Kavouras, I. G., N. Mihalopoulos, and E. G. Stephanou (1998), Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests, *Nature*, *395*(6703), 683–686, doi:10.1038/27179.

Kiss, G., B. Varga, I. Galambos, and I. Ganszky (2002), Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol, *J. Geophys. Res.*, *107*, 8 PP., doi:200210.1029/2001JD000603.

Kiss, G., E. Tombácz, B. Varga, T. Alsberg, and L. Persson (2003), Estimation of the average molecular weight of humic-like substances isolated from fine atmospheric aerosol, *Atmos. Environ.*, *37*(27), 3783–3794, doi:10.1016/S1352-2310(03)00468-0.

Kiss, G., E. Tombácz, and H.-C. Hansson (2005), Surface Tension Effects of Humic-Like Substances in the Aqueous Extract of Tropospheric Fine Aerosol, *J Atmos Chem*, *50*(3), 279–294, doi:10.1007/s10874-005-5079-5.

Kochany, J., and E. Lipczynska-Kochany (2007), Fenton reaction in the presence of humates. Treatment of highly contaminated wastewater at neutral pH, *Environ. Technol.*, *28*(9), 1007–1013, doi:10.1080/09593332808618859.

Kögel-Knabner, I. (2002), The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter, *Soil Biol. Biochem.*, *34*(2), 139–162, doi:10.1016/S0038-0717(01)00158-4.

Krivacsy et al. (2001), Study on the chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch, *J Atmos Chem*, *39*(3), 235–259, doi:10.1023/A:1010637003083.

Krivácsy, Z. et al. (2000), Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis, *Atmos. Environ.*, *34*(25), 4273–4281, doi:10.1016/S1352-2310(00)00211-9.

Krivácsy, Z., M. Blazsó, and D. Shooter (2006), Primary organic pollutants in New Zealand urban aerosol in winter during high PM10 episodes, *Environ. Pollut.*, *139*(2), 195–205, doi:10.1016/j.envpol.2005.05.018.

Krivácsy, Z., G. Kiss, D. Ceburnis, G. Jennings, W. Maenhaut, I. Salma, and D. Shooter (2008), Study of water-soluble atmospheric humic matter in urban and marine environments, *Atmos. Res.*, *87*(1), 1–12, doi:10.1016/j.atmosres.2007.04.005.

Krol, M., P. J. van Leeuwen, and J. Lelieveld (1998), Global OH trend inferred from methylchloroform measurements, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *103*(D9), 10697–10711, doi:10.1029/98JD00459.

Kuusela, K. (1994), *Forest Resources in Europe, 1950-1990*, Cambridge University Press.

Lamarque, J.-F. et al. (2010), Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application, *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(15), 7017–7039, doi:10.5194/acp-10-7017-2010.

Lathiere, J., D. A. Hauglustaine, N. De Noblet-Ducoudre, G. Krinner, and G. A. Folberth (2005), Past and future changes in biogenic volatile organic compound emissions simulated with a global dynamic vegetation model, *Geophys. Res. Lett.*, *32*(20), doi:10.1029/2005GL024164.

Lathiere, J., D. A. Hauglustaine, A. D. Friend, N. De Noblet-Ducoudre, N. Viovy, and G. A. Folberth (2006), Impact of climate variability and land use changes on global biogenic volatile organic compound emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*, 2129–2146, doi:10.5194/acpd-5-10613-2005.

Lathière, J., C. N. Hewitt, and D. J. Beerling (2010), Sensitivity of isoprene emissions from the terrestrial biosphere to 20th century changes in atmospheric CO2 concentration, climate, and land use, *Global Biogeochem. Cycles*, *24*, 11 PP., doi:201010.1029/2009GB003548.

Legrand, M., and H. Puxbaum (2007c), Summary of the CARBOSOL project: Present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *112*(D23), doi:10.1029/2006JD008271.

Legrand, M., S. Preunkert, M. Schock, M. Cerqueira, A. Kasper-Giebl, J. Afonso, C. Pio, A. Gelencsér, and I. Dombrowski-Etchevers (2007b), Major 20th century changes of carbonaceous aerosol components (EC, WinOC, DOC, HULIS, carboxylic acids, and cellulose) derived from Alpine ice cores, *J. Geophys. Res.*, *112*, 12 PP., doi:200710.1029/2006JD008080.

Legrand, M., S. Preunkert, T. Oliveira, C. A. Pio, S. Hammer, A. Gelencsér, A. Kasper-Giebl, and P. Laj (2007a), Origin of C2–C5 dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect, *J. Geophys. Res.*, *112*, 14 PP., doi:200710.1029/2006JD008019.

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

Legrand, M., S. Preunkert, D. Wagenbach, and H. Fischer (2002), Seasonally resolved Alpine and Greenland ice core records of anthropogenic HCl emissions over the 20th century, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *107*(D12), doi:10.1029/2001JD001165.

Legrand, M., S. Preunkert, B. May, J. Guilhermet, H. Hoffmann, and D. Wagenbach (2012), Major 20th century changes of the content and chemical speciation of organic carbon archived in Alpine ice cores: implications for the long-term change of organic aerosol over Europe.,

Lenoir, J., J. C. Gégout, P. A. Marquet, P. De Ruffray, and H. Brisse (2008), A Significant Upward Shift in Plant Species Optimum Elevation During the 20th Century, *Science*, *320*(5884), 1768–1771, doi:10.1126/science.1156831.

Liao, H., W.-T. Chen, and J. H. Seinfeld (2006), Role of climate change in global predictions of future tropospheric ozone and aerosols, *J. Geophys. Res.*, *111*, 18 PP., doi:200610.1029/2005JD006852.

Likens, G. E., E. S. Edgerton, and J. N. Galloway (1983), The composition and deposition of organic carbon in precipitation1, *Tellus B*, *35B*(1), 16–24, doi:10.1111/j.1600-0889.1983.tb00003.x.

Lim, Y. B., Y. Tan, M. J. Perri, S. P. Seitzinger, and B. J. Turpin (2010), Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(21), 10521–10539, doi:10.5194/acp-10-10521-2010.

Limbeck, A., M. Kulmala, and H. Puxbaum (2003), Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles, *Geophys. Res. Lett.*, *30*, 4 PP., doi:200310.1029/2003GL017738.

Limbeck, A., M. Handler, B. Neuberger, B. Klatzer, and H. Puxbaum (2005), Carbon-Specific Analysis of Humic-like Substances in Atmospheric Aerosol and Precipitation Samples, *Anal. Chem.*, *77*(22), 7288–7293, doi:10.1021/ac050953l.

Lin, P., and J. Z. Yu (2011), Generation of Reactive Oxygen Species Mediated by Humic-like Substances in Atmospheric Aerosols RID A-9669-2008, *Environ. Sci. Technol.*, *45*(24), 10362–10368, doi:10.1021/es2028229.

Liu, Y., I. El Haddad, M. Scarfogliero, L. Nieto-Gligorovski, B. Temime-Roussel, E. Quivet, N. Marchand, B. Picquet-Varrault, and A. Monod (2009), In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions - Part 1: Aqueous phase photooxidation, *Atmos. Chem. Phys.*, *9*(14), 5093–5105, doi:10.5194/acp-9-5093-2009.

Liu, Y., T. Tritscher, A. P. Praplan, P. F. DeCarlo, B. Temime-Roussel, E. Quivet, N. Marchand, J. Dommen, U. Baltensperger, and A. Monod (2011), Aqueous phase processing of secondary organic aerosols, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, *11*, 21489–21532, doi:10.5194/acpd-11-21489-2011.

Liu, Y., F. Siekmann, P. Renard, A. El Zein, G. Salque, I. El Haddad, B. Temime-Roussel, D. Voisin, R. Thissen, and A. Monod (2012), Oligomer and SOA formation through aqueous phase photooxidation of methacrolein and methyl vinyl ketone, *Atmos. Environ.*, *49*, 123–129, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.12.012.

Lukács, H. et al. (2007), Seasonal trends and possible sources of brown carbon based on 2-year aerosol measurements at six sites in Europe, *J. Geophys. Res.*, *112*, 9 PP., doi:200710.1029/2006JD008151.

Mancinelli, V., S. Decesari, L. Emblico, R. Tozzi, F. Mangani, S. Fuzzi, and M. C. Facchini (2006), Extractable iron and organic matter in the suspended insoluble material of fog droplets, *Water Air Soil Pollut.*, *174*(1-4), 303–320, doi:10.1007/s11270-006-9118-x.

Mancinelli, V., M. Rinaldi, E. Finessi, L. Emblico, M. Mircea, S. Fuzzi, M. C. Facchini, and S. Decesari (2007), An anion-exchange high-performance liquid chromatography method coupled to total organic carbon determination for the analysis of water-soluble organic aerosols, *J. Chromatogr. A*, *1149*(2), 385–389, doi:10.1016/j.chroma.2007.02.111.

Mar, T. F., J. Q. Koenig, K. Jansen, J. Sullivan, J. Kaufman, C. A. Trenga, S. H. Siahpush, L.-J. S. Liu, and L. Neas (2005), Fine particulate air pollution and cardiorespiratory effects in the elderly, *Epidemiology*, *16*(5), 681–687.

Marenco, A., H. Gouget, P. Nédélec, J.-P. Pagés, and F. Karcher (1994), Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series: Consequences: Positive radiative forcing, *J. Geophys. Res.*, *99*(D8), PP. 16,617–16,632, doi:199410.1029/94JD00021.

May, B., D. Wagenbach, S. Hammer, P. Steier, H. Puxbaum, and C. Pio (2009), The anthropogenic influence on carbonaceous aerosol in the European background, *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.*, *61*(2), 464–472, doi:10.1111/j.1600-0889.2008.00379.x.

Mayol-Bracero, O. L., P. Guyon, B. Graham, G. Roberts, M. O. Andreae, S. Decesari, M. C. Facchini, S. Fuzzi, and P. Artaxo (2002), Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction, *J. Geophys. Res.*, *107*, 15 PP., doi:200210.1029/2001JD000522.

McCarthy, J. F., and B. D. Jimenez (1985), Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: binding and dissociation, *Environ. Sci. Technol.*, *19*(11), 1072–1076, doi:10.1021/es00141a008.

McFiggans, G. et al. (2006), The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*(9), 2593–2649, doi:10.5194/acp-6-2593-2006.

Mieville, A., C. Granier, C. Liousse, B. Guillaume, F. Mouillot, J.-F. Lamarque, J.-M. Gregoire, and G. Petron (2010), Emissions of gases and particles from biomass burning during the 20th century using satellite data and an historical reconstruction, *Atmos. Environ.*, *44*(11), 1469–1477, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.01.011.

Moonshine, M., Y. Rudich, S. Katsman, and E. R. Graber (2008), Atmospheric HULIS enhance pollutant degradation by promoting the dark Fenton reaction, *Geophys. Res. Lett.*, *35*, 4 PP., doi:200810.1029/2008GL035285.

Mukai, H., and Y. Ambe (1986), Characterization of a humic acid-like brown substance in airborne particulate matter and tentative identification of its origin, *Atmos. Environ.*, *20*(5), 813–819, doi:10.1016/0004-6981(86)90265-9.

Niinemets, U., J. D. Tenhunen, P. C. Harley, and R. Steinbrecher (1999), A model of isoprene emission based on energetic requirements for isoprene synthesis and leaf photosynthetic properties for Liquidambar and Quercus, *Plant Cell Environ.*, *22*(11), 1319–1335, doi:10.1046/j.1365-3040.1999.00505.x.

Novakov, T., and J. E. Penner (1993), Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations, *Nature*, *365*(6449), 823–826, doi:10.1038/365823a0.

O'Dowd, C. D., M. C. Facchini, F. Cavalli, D. Ceburnis, M. Mircea, S. Decesari, S. Fuzzi, Y. J. Yoon, and J.-P. Putaud (2004), Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, *Nature*, *431*(7009), 676–680, doi:10.1038/nature02959.

Pacifico, F., S. P. Harrison, C. D. Jones, and S. Sitch (2009), Isoprene emissions and climate, *Atmos. Environ.*, *43*(39), 6121–6135, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.002.

Parlanti, E., K. Wörz, L. Geoffroy, and M. Lamotte (2000), Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs, *Organic Geochemistry*, *31*, 1765–1781, doi:10.1016/S0146-6380(00)00124-8.

Peuravuori, J., and K. Pihlaja (1997), Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances, *Anal. Chim. Acta*, *337*(2), 133–149, doi:10.1016/S0003-2670(96)00412-6.

Pio, C. A. et al. (2007), Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe, *J. Geophys. Res.*, *112*, 15 PP., doi:200710.1029/2006JD008038.

Possell, M., C. N. Hewitt, and D. J. Beerling (2005), The effects of glacial atmospheric CO2 concentrations and climate on isoprene emissions by vascular plants, *Glob. Change Biol.*, *11*(1), 60–69, doi:10.1111/j.1365-2486.2004.00889.x.

Preunkert, S., and D. Wagenbach (1998), An automatic recorder for air/firn transfer studies of chemical aerosol species at remote glacier sites, *Atmos. Environ.*, *32*(23), 4021–4030, doi:10.1016/S1352-2310(97)00146-5.

Preunkert, S., D. Wagenbach, M. Legrand, and C. Vincent (2000), Col du Dôme (Mt Blanc Massif, French Alps) suitability for ice-core studies in relation with past atmospheric chemistry over Europe, *Tellus B*, *52*(3), 993–1012, doi:10.1034/j.1600-0889.2000.d01-8.x.

Preunkert, S., M. Legrand, and D. Wagenbach (2001), Sulfate trends in a Col du Dome (French Alps) ice core: A record of anthropogenic sulfate levels in the European midtroposphere over the twentieth century, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *106*(D23), 31991–32004, doi:10.1029/2001JD000792.

REFERENCES

Preunkert, S., D. Wagenbach, and M. Legrand (2003), A seasonally resolved alpine ice core record of nitrate: Comparison with anthropogenic inventories and estimation of preindustrial emissions of, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *108*(D21), doi:10.1029/2003JD003475.

Preunkert, S., M. Legrand, P. Stricker, S. Bulat, I. Alekhina, J. R. Petit, H. Hoffmann, B. May, and B. Jourdain (2011), Quantification of Dissolved Organic Carbon at Very Low Levels in Natural Ice Samples by a UV-Induced Oxidation Method, *Environ. Sci. Technol.*, *45*(2), 673–678, doi:10.1021/es1023256.

Prinn, R., R. Weiss, B. Miller, J. Huang, F. Alyea, D. Cunnold, P. Fraser, D. Hartley, and P. Simmonds (1995), Atmospheric Trends and Lifetime of Ch3ccl3 and Global Oh Concentrations, *Science*, *269*(5221), 187–192, doi:10.1126/science.269.5221.187.

Prinn, R. G. et al. (2001), Evidence for Substantial Variations of Atmospheric Hydroxyl Radicals in the Past Two Decades, *Science*, *292*(5523), 1882–1888, doi:10.1126/science.1058673.

Prinn, R. G. et al. (2005), Evidence for variability of atmospheric hydroxyl radicals over the past quarter century, *Geophys. Res. Lett.*, *32*(7), doi:10.1029/2004GL022228.

Putaud, J.-P. et al. (2004), A European aerosol phenomenology--2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.*, *38*(16), 2579–2595, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.01.041.

Rivera-Carpio, C. A., C. E. Corrigan, T. Novakov, J. E. Penner, C. F. Rogers, and J. C. Chow (1996), Derivation of contributions of sulfate and carbonaceous aerosols to cloud condensation nuclei from mass size distributions, *J. Geophys. Res.*, *101*(D14), PP. 19,483–19,493, doi:199610.1029/95JD01077.

Rosenstiel, T. N., M. J. Potosnak, K. L. Griffin, R. Fall, and R. K. Monson (2003), Increased CO2 uncouples growth from isoprene emission in an agriforest ecosystem, *Nature*, *421*(6920), 256–259, doi:10.1038/nature01312.

Rostad, C. E., and J. A. Leenheer (2004), Factors that affect molecular weight distribution of Suwannee river fulvic acid as determined by electrospray ionization/mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, *523*(2), 269–278, doi:10.1016/j.aca.2004.06.065.

Ruellan, S., and H. Cachier (2001), Characterisation of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road, *Atmos. Environ.*, *35*(2), 453–468, doi:10.1016/S1352-2310(00)00110-2.

Salma, I., R. Ocskay, et G. G. Lang (2008), Properties of atmospheric humic-like substances - water system, *Atmos. Chem. Phys.*, *8*(8), 2243-2254, doi:10.5194/acp-8-2243-2008.

Salma, I., T. Mészáros, W. Maenhaut, E. Vass, and Z. Majer (2010), Chirality and the origin of atmospheric humic-like substances, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *10*(3), 1315–1327, doi:10.5194/acp-10-1315-2010.

Samburova, V., R. Zenobi, and M. Kalberer (2005b), Characterization of high molecular weight compounds in urban atmospheric particles RID F-1113-2010, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*, 2163–2170.

Samburova, V., S. Szidat, C. Hueglin, R. Fisseha, U. Baltensperger, R. Zenobi, and M. Kalberer (2005a), Seasonal variation of high-molecular-weight compounds in the water-soluble fraction of organic urban aerosols, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *110*(D23), doi:10.1029/2005JD005910.

Sanderson, M. G., C. D. Jones, W. J. Collins, C. E. Johnson, and R. G. Derwent (2003), Effect of Climate Change on Isoprene Emissions and Surface Ozone Levels, *Geophys. Res. Lett.*, *30*, 4 PP., doi:200310.1029/2003GL017642.

Saxena, P., and L. M. Hildemann (1996), Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J Atmos Chem*, *24*(1), 57–109, doi:10.1007/BF00053823.

Schafer, A. I., R. Mauch, T. D. Waite, and A. G. Fane (2002), Charge effects in the fractionation of natural organics using ultrafiltration, *Environ. Sci. Technol.*, *36*(12), 2572–2580, doi:10.1021/es0016708.

Schulten, H., and P. Leinweber (1996), Characterization of humic and soil particles by analytical pyrolysis and computer modeling, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, *38*, 1–53, doi:10.1016/S0165-2370(96)00954-0.

Schultz, M. G., A. Heil, J. J. Hoelzemann, A. Spessa, K. Thonicke, J. G. Goldammer, A. C. Held, J. M. C. Pereira, and M. van het Bolscher (2008), Global wildland fire emissions from 1960 to 2000, *Glob. Biogeochem. Cycle*, *22*(2), doi:10.1029/2007GB003031.

Schurgers, G., T. Hickler, P. A. Miller, and A. Arneth (2009), European emissions of isoprene and monoterpenes from the Last Glacial Maximum to present, *Biogeosciences*, *6*(12), 2779–2797, doi:10.5194/bg-6-2779-2009.

Seinfeld, J. H., and S. N. Pandis (1998), *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, Wiley.

Senesi, N. (1990), Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals□: Part II. The fluorescence spectroscopy approach, *Analytica Chimica Acta*, *232*, 77–106, doi:10.1016/S0003-2670(00)81226-X.

Simoneit, B. R. T. (1980), Eolian particulates from oceanic and rural areas--their lipids fulvic and humic acids and residual carbon, *Phys. Chem. Earth*, *12*, 343–352, doi:10.1016/0079-1946(79)90117-4.

Simpson, D. et al. (1999), Inventorying emissions from nature in Europe, *J. Geophys. Res.*, *104*(D7), PP. 8113–8152, doi:199910.1029/98JD02747.

Simpson, D., K. E. Yttri, Z. Klimont, K. Kupiainen, A. Caseiro, A. Gelencser, C. Pio, H. Puxbaum, and M. Legrand (2007), Modeling carbonaceous aerosol over Europe: Analysis of the CARBOSOL and EMEP EC/OC campaigns, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *112*(D23), doi:10.1029/2006JD008158.

Spracklen, D. V. et al. (2011), Aerosol mass spectrometer constraint on the global secondary organic aerosol budget, *Atmos. Chem. Phys.*, *11*(23), 12109–12136, doi:10.5194/acp-11-12109-2011.

REFERENCES

Stevenson, F. J. (1994), *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*, John Wiley and Sons.

Stewart, A., and R. Wetzel (1980), Fluorescence - Absorbance Ratios - a Molecular-Weight Tracer of Dissolved Organic-Matter, *Limnol. Oceanogr.*, *25*(3), 559–564.

Sullivan, A. P., and R. J. Weber (2006), Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water: 1. Isolation of hydrophobic and hydrophilic fractions with a XAD-8 resin, *J. Geophys. Res.*, *111*, 9 PP., doi:200610.1029/2005JD006485.

Svenningsson, B. et al. (2006), Hygroscopic growth and critical supersaturations for mixed aerosol particles of inorganic and organic compounds of atmospheric relevance, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*(7), 1937–1952, doi:10.5194/acp-6-1937-2006.

Tan, Y., A. G. Carlton, S. P. Seitzinger, and B. J. Turpin (2010), SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: Measurement and prediction of key products, *Atmos. Environ.*, *44*(39), 5218–5226, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.045.

Tan, Y., Y. B. Lim, K. E. Altieri, S. P. Seitzinger, and B. J. Turpin (2012), Mechanisms leading to oligomers and SOA through aqueous photooxidation: insights from OH radical oxidation of acetic acid and methylglyoxal, *Atmos. Chem. Phys.*, *12*(2), 801–813, doi:10.5194/acp-12-801-2012.

Taraniuk, I., E. R. Graber, A. Kostinski, and Y. Rudich (2007), Surfactant properties of atmospheric and model humic-like substances (HULIS), *Geophys. Res. Lett.*, *34*(16), doi:10.1029/2007GL029576.

Turpin, B. J., P. Saxena, and E. Andrews (2000), Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmos. Environ.*, *34*(18), 2983–3013, doi:10.1016/S1352-2310(99)00501-4.

Varga, B., G. Kiss, I. Ganszky, A. Gelencsér, and Z. Krivácsy (2001), Isolation of water-soluble organic matter from atmospheric aerosol, *Talanta*, *55*(3), 561–572, doi:10.1016/S0039-9140(01)00446-5.

Voisin, D. et al. (2012), Carbonaceous species and humic like substances (HULIS) in Arctic snowpack during OASIS field campaign in Barrow, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *117*, doi:10.1029/2011JD016612.

Vuuren, D. P. van, L. F. Bouwman, S. J. Smith, and F. Dentener (2011), Global projections for anthropogenic reactive nitrogen emissions to the atmosphere: an assessment of scenarios in the scientific literature, *Current Opinion in Environmental Sustainability*, *3*(5), 359–369, doi:10.1016/j.cosust.2011.08.014.

Wex, H., T. Hennig, I. Salma, R. Ocskay, A. Kiselev, S. Henning, A. Massling, A. Wiedensohler, and F. Stratmann (2007), Hygroscopic growth and measured and modeled critical super-saturations of an atmospheric HULIS sample, *Geophys. Res. Lett.*, *34*, 5 PP., doi:200710.1029/2006GL028260.

Wiedinmyer, C., X. Tie, A. Guenther, R. Neilson, and C. Granier (2006), Future changes in biogenic isoprene emissions: How might they affect regional and global atmospheric chemistry?, *Earth Interact.*, *10*, doi:http://dx.doi.org/10.1175/EI174.1.

Wilkins, E. T. (1954), *Air pollution and the London fog of December 1952*.

Young, P. J., A. Arneth, G. Schurgers, G. Zeng, and J. A. Pyle (2009), The CO2 inhibition of terrestrial isoprene emission significantly affects future ozone projections, *Atmos. Chem. Phys.*, *9*(8), 2793–2803.

Zappoli, S. et al. (1999), Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility, *Atmos. Environ.*, *33*(17), 2733–2743, doi:10.1016/S1352-2310(98)00362-8.

Zhang, X., Z. M. Chen, and Y. Zhao (2010), Laboratory simulation for the aqueous OH-oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein: significance to the in-cloud SOA production, *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(19), 9551–9561, doi:10.5194/acp-10-9551-2010.

Zhao, C. S., X. X. Tie, and Y. P. Lin (2006), A possible positive feedback of reduction of precipitation and increase in aerosols over eastern central China, *Geophys. Res. Lett.*, *33*(11), doi:10.1029/2006GL025959.

Ziese, M., H. Wex, E. Nilsson, I. Salma, R. Ocskay, T. Hennig, A. Massling, and F. Stratmann (2008), Hygroscopic growth and activation of HULIS particles: experimental data and a new iterative parameterization scheme for complex aerosol particles, *Atmos. Chem. Phys.*, *8*(6), 1855–1866, doi:10.5194/acp-8-1855-2008.

ANNEXES.

Annexe A : Spectroscopie de fluorescence

1. *Principe de la fluorescence*

1.1. Principe de base

Toute molécule possède des niveaux d'énergie propres, associés à des états de rotation, de vibration ou de configuration électronique (Figure 1). La Figure 1 montre un diagramme partiel des niveaux énergétiques d'une molécule. La ligne inférieure en gras représente l'énergie à l'état électronique fondamental de la molécule, cet état est singulet et noté S_0. Un état singulet est un état électronique moléculaire dans lequel tous les électrons de spins opposés sont appariés deux à deux y compris l'électron excité bien qu'il occupe un niveau d'énergie différent des électrons restés à l'état fondamental. Les lignes supérieures en gras représentent l'énergie des états électroniques excités : les deux de gauche, notés S_1 et S_2 correspondent au premier et au second état électronique singulet, celle de droite représente l'énergie du premier état électronique triplet T_1. Un état triplet correspond à une configuration électronique dans laquelle l'électron excité a un spin parallèle à l'électron avec lequel il était apparié à l'état fondamental. L'état singulet est plus probable que l'état de triplet car celui-ci requiert un changement de spin par rapport à l'état fondamental.

A chaque état électronique sont associés des niveaux vibrationnels (lignes fines, notation v=0, 1, 2… etc) et pour chaque niveau vibrationnel correspondent des niveaux d'énergie rotationnels de plus faible énergie (non représentés sur le diagramme). Initialement la molécule se trouve dans son état fondamental (le plus bas niveau d'énergie) correspondant au niveau vibrationnel v=0 de l'état singulet S_0. Lorsqu'un rayonnement, matérialisé par un photon, apporte une énergie équivalente à celle qui est présente entre deux niveaux d'énergie de la molécule, il existe une certaine probabilité pour qu'il y ait absorption de cette énergie. L'absorption d'un photon se fait de manière très rapide ($\approx 10^{-15}$s) et va faire passer la molécule de l'état fondamental dans l'un des états électroniques excités de niveau supérieur (S_1, S_2 …). La durée de vie dans cet état excité est très courte. Il existe plusieurs processus de désexcitation qui vont permettre à la molécule de retourner à son état fondamental.

La relaxation vibrationnelle correspond au passage d'un niveau vibrationnel élevé au niveau vibrationnel le plus bas d'un état électronique donné (ex : S_2 v6 vers S_2 v0). En solution ce processus de relaxation est rapide (10^{-12}s) est le transfert d'énergie se fait par collision entre les molécules excitées et le solvant. La conversion interne permet de passer à un état d'énergie électronique inférieure sans émettre de rayonnement et met entre 10^{-11} et 10^{-9}s.

Généralement les deux processus évoqués ci-dessous vont vite ramener la molécule vers le niveau vibrationnel le plus bas du premier état excité (S_1 v0). La durée de vie dans ce premier état singulet est de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-7}s et le retour à l'état fondamental peut se

dérouler par l'intermédiaire de trois processus différents : sans émission de photons (retour non radiatif), avec émission de photons (phénomène de fluorescence) ou par croisement inter -système vers le premier état triplet T_1 suivi éventuellement d'une émission de photons (phénomène de phosphorescence). La fluorescence correspond donc à l'émission de photons depuis l'état vibrationnel le plus bas du premier singulet (S_1, v=0) vers les différents niveaux inférieurs vibrationnels de l'état fondamental S_0.

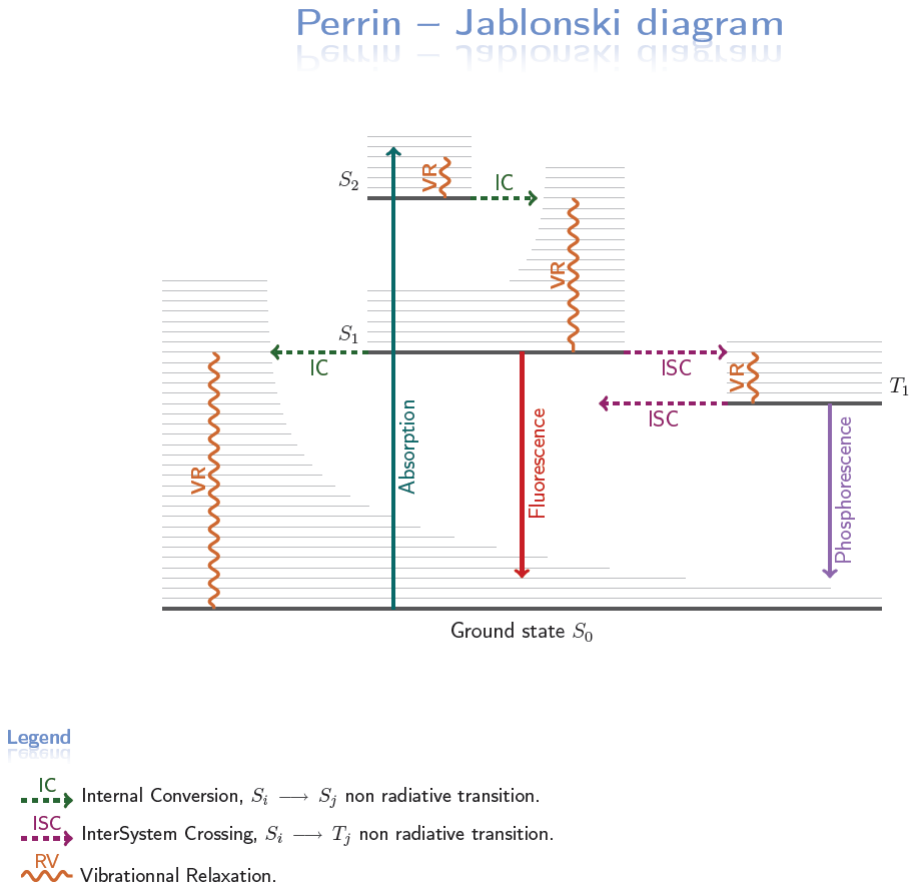


Figure 1 : Diagramme de Jablonski, auteur Germain Salvato-Vallverdu .

1.2. Facteurs affectant l'émission de fluorescence

Plusieurs phénomènes peuvent entrer en compétition avec l'émission de fluorescence : la conversion interne ou la relaxation vibrationnelle ou encore les croisements inter-systèmes. L'efficacité de la désexcitation par fluorescence va dépendre de la rapidité de son émission par rapport à ces autres phénomènes et va être influencée par des facteurs comme la température, le milieu chimique ou la structure de la molécule excitée. L'augmentation de la température ou la diminution de la viscosité du solvant se traduit par une augmentation de la probabilité de collision entre les molécules à l'état excité (molécules plus mobiles), ce qui accroit la probabilité de conversion interne et donc l'efficacité de la fluorescence. La fluorescence la plus intense se rencontre dans les molécules présentant des groupements fonctionnels aromatiques. Le pH va aussi jouer un rôle car il va modifier la longueur d'onde et l'intensité d'émission des composés aromatiques porteurs de groupements acides ou basiques. Les molécules dans la structure incorporant des groupements carbonés aliphatiques

et alicycliques ou encore des doubles liaisons conjuguées peuvent également être fluorescentes. Les substituants composés de groupements accepteurs d'électrons diminuent l'efficacité de la fluorescence tandis que les donneurs d'électrons augmentent son efficacité (ex : -OH, NH2 … [*Senesi*, 1990]).

Les phénomènes optiques de diffusion de la lumière vont aussi affecter le signal de fluorescence. On peut distinguer trois phénomènes de diffusion optique : Rayleigh, Tyndall et Raman. Les diffusions Rayleigh et Raman sont des diffusions élastiques de la lumière ce qui signifie sans changement de l'énergie des photons et par conséquent de la longueur d'onde de diffusion par rapport à celle de l'excitation. La diffusion de Rayleigh est provoquée par les molécules de taille plus petite que la longueur d'onde du faisceau incident, par exemple les molécules d'eau. La diffusion Tyndall est due à des particules colloïdales (0.05 à 0.2µm). La diffusion Raman est de type inélastique et provient du transfert d'une partie de l'énergie du faisceau incident aux molécules de solvant sous forme d'énergie de vibration, la longueur d'onde de la bande de Raman est donc différente de celle de la longueur d'excitation. La diffusion Raman est en général beaucoup plus faible que la diffusion Rayleigh, mais elle ne peut être négligée, en particulier lorsque l'on étudie des solutions très diluées.

1.3. Intensité de fluorescence

L'efficacité de la fluorescence par rapport aux autres phénomènes est déterminée par le rendement quantique de fluorescence ϕ, il est défini par le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par la molécule.

$$\phi = I_f / I_a$$

L'intensité de la fluorescence I_f est liée à l'intensité absorbée I_a par la relation :

$$I_f = K * \phi * I_a$$

Où K est le facteur d'appareillage qui dépend de la configuration optique, de la bande passante ou encore de la sensibilité de l'appareil.

On sait que :

$$I_a = I_0 - I_T$$

Avec I_0 l'intensité incidente et I_T l'intensité transmise

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = -log\,(I_0 / I_T) = \varepsilon_\lambda * c * l$$

Avec A l'absorbance à la longueur d'onde λ,

ε_λ le coefficient d'absorption molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)

c la concentration du soluté ($mol.L^{-1}$)

et l le chemin optique (cm)

D'où : $I_T = I_0 * 10^{-\varepsilon cl} = I_0 * e^{-2.3\varepsilon cl}$ et $I_a = I_0 * (1 - e^{-2.3\varepsilon cl})$

Lorsque l'absorption reste faible (A < 0.1), on peut écrire :

$$I_0 * (1 - e^{-2.3\varepsilon cl}) = 2.3 * I_0 * \varepsilon_\lambda * c * l$$

On obtient donc :

$$I_f = 2.3 * I_0 * \varepsilon_\lambda * c * l * K * \phi$$

L'intensité de fluorescence est donc proportionnelle à la concentration que pour des absorbance faibles (inférieur à 0,1).

1.4. Types de spectre

La spectroscopie de fluorescence permet d'obtenir à la fois les spectres d'émission et ceux d'excitation. Les spectres d'émission sont obtenus en fixant une longueur d'onde d'excitation et en mesurant l'intensité de fluorescence tout en faisant varier la longueur d'onde d'émission. Pour les spectres d'excitation, on fixe une longueur d'onde d'émission et on fait varier la longueur d'onde d'excitation. Les spectres d'émission et d'excitation de mélanges de différentes molécules (tels que les HULIS) sont difficiles à interpréter car les spectres de fluorescence des différents fluorophores sont superposés. C'est pourquoi la fluorescence tridimensionnelle a été utilisée pour caractériser les HULIS. Cette technique permet d'obtenir des matrices d'excitation-émission (EEM) qui sont générées par l'enregistrement successif de spectres d'émission à des longueurs d'onde d'excitation croissantes. Grâce à ces matrices, on peut visualiser l'ensemble du domaine spectral et distinguer les différents fluorophores qui composent une famille de molécules complexes comme les HULIS.

2. *Matériel et protocole*

2.1. Présentation de l'appareil de mesure

L'appareil utilisé est un spectrofluorimètre Fluorolog FL3-22 SPEX Jobin-Yvon (voir schéma Figure 2). Cet instrument de mesure peut être décomposé en cinq parties tout au long du trajet optique suivi par la lumière :

- Source : la source est une lampe à arc Xénon de 450 Watts qui émet un rayonnement polychromatique continu dans l'UV et le visible entre 250 et 800 nm.
- Double monochromateur à l'excitation : il comporte deux réseaux de 1200 traits par mm, blasés à 330 nm ; il permet d'obtenir une lumière excitatrice de très haute pureté spectrale.

- Compartiment échantillon : il est thermostaté à 20°C (les variations de la température influant sur la fluorescence). Les échantillons sont placés dans des cuves en quartz de différentes tailles, suivant le volume d'échantillon disponible, donc de chemins optiques différents. (cuve utilisée de 0,5 et 1 cm). L'émission de fluorescence est observée à 90° par rapport à la lumière incidente de manière à éliminer les interférences entre la lumière émise par l'échantillon et la lumière excitatrice incidente.
- Double monochromateur à l'émission : il comporte deux réseaux de 1200 traits par mm, blasés à 500 nm, afin d'obtenir une très grande sensibilité.
- Photomultiplicateur (PMT) : il convertit le signal lumineux en signal électrique amplifié pour une meilleure détection. Ce signal est ensuite traité par ordinateur à l'aide du logiciel (DM3000F) (Jobin Yvon). Le PMT présente un bon rendement quantique dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 250 et 800 nm. Afin de limiter le courant d'obscurité, il est refroidi par effet Peltier.

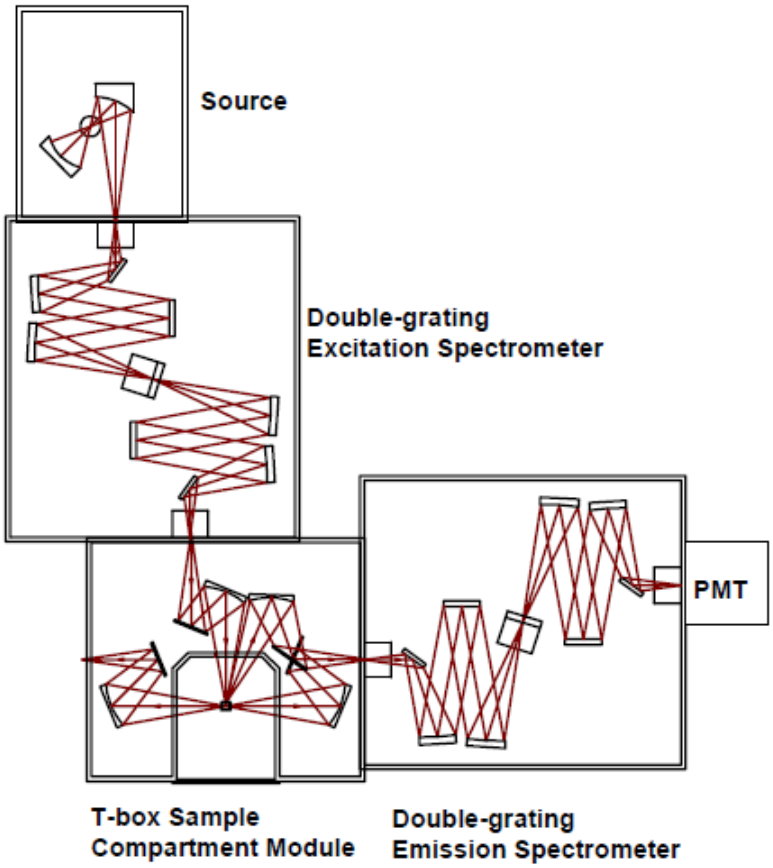


Figure 2 : Schéma du spectrofluorimètre Fluorolog FL3-22 SPEX Jobin-Yvon.

Les monochromateurs à l'excitation et à l'émission possèdent des fentes dont l'ouverture correspond à une bande passante comprise entre 0 et 16 nm. Pour cette étude l'ouverture des fentes correspond à une bande passante de 4 nm, ce qui est un bon compromis en terme de résolution spectrale, de sensibilité et du rapport signal/bruit de fond.

2.2. Correction des spectres

2.2.1. Diffusion Rayleigh et Raman

Pour éliminer la diffusion Rayleigh et Raman, il suffit de soustraire le spectre de fluorescence du solvant seul (le blanc) au spectre de l'échantillon acquis dans les mêmes conditions que celui du blanc (même cuve). Il convient de noter que la diffusion Raman est difficilement compensée sur les spectres corrigés puisque le solvant utilisé est l'eau pure alors que les échantillons sont salés.

2.2.2. Correction à l'émission

Cette correction est nécessaire car le rendement de transmission du monochromateur d'émission et la réponse du photomultiplicateur dépendent de la longueur d'onde. Pour obtenir les facteurs de correction, une lampe tungstène a été utilisée comme étalon. Cette correction a été appliquée à nos spectres.

2.3. Protocole expérimental

2.3.1. Nettoyage de la verrerie

La verrerie utilisée doit être propre afin d'éviter toute contamination possible des échantillons. En effet beaucoup de composés naturels sont fluorescents et pourraient donc provoquer une fluorescence parasite dans l'échantillon. Les cuves en quartz utilisées pour la fluorescence sont en permanence stockées dans une solution contenant un détergent : RBS 50, dilué à 10%. Il faut tout d'abord rincer les cuves à l'eau chaude pour éliminer le RBS. On rince ensuite abondamment à l'eau froide (remplir et vider les cuves environ 50 fois), puis à l'eau froide sous pression. La dernière étape consiste à rincer les cuves à l'eau ultra pure (Milli-Q) trois fois. La propreté des cuves est ensuite testée par fluorescence avant son utilisation

2.3.2. Mesure de l'absorbance

L'appareil de mesure utilisé est un spectrophotomètre d'absorption V560 de Jasco. L'acquisition des spectres est réalisée entre 210 et 700 nm. La partie UV du spectre (de 210 à 340 nm) est obtenue avec une lampe à décharge au deutérium et la partie visible (340 à 700 nm) avec une lampe tungstène-iode. Dans un premier temps, l'absorbance de l'eau ultra pure est mesurée comme solvant de référence, cette mesure constituera le blanc. On procède ensuite à la mesure d'absorbance des échantillons. Le spectre d'absorbance de l'eau ultra pure est ensuite soustrait à celui des échantillons afin d'obtenir l'absorbance réelle des échantillons. Les mesures des blancs et des échantillons étant réalisées avec la même cuve et dans une position identique si possible. Après la soustraction du blanc, on regarde la valeur de l'absorbance à 250 nm, si cette valeur est supérieure à 0.1 il est alors nécessaire de diluer l'échantillon avec de l'eau ultra pure de manière à obtenir une absorbance à 250 nm inférieur

à 0.1. La limite de 0.1 constitue la limité supérieure de validité de la relation linéaire entre l'intensité de fluorescence et la concentration des composés fluorescents (voir section 1.3.).

2.3.3. Mesure de la fluorescence tridimensionnelle

Les spectres de fluorescence 3D sont générés par l'enregistrement successif de 17 spectres d'émission (260-700 nm) à des longueurs d'onde d'excitation échelonnées tous les 10 nm entre 250 et 410 nm [*Parlanti et al.*, 2000]. Les spectres 3D des échantillons sont obtenus après soustraction du spectre 3D d'un blanc réalisé à l'eau pure dans des conditions identiques (même cuve). On applique ensuite la correction à l'émission en tenant compte de l'éventuel facteur de dilution déterminé lors de la mesure de l'absorbance. Les spectres sont ensuite traités avec Excel pour obtenir des matrices tridimensionnelles (MEEF) et des représentations 3D (Figure 3).

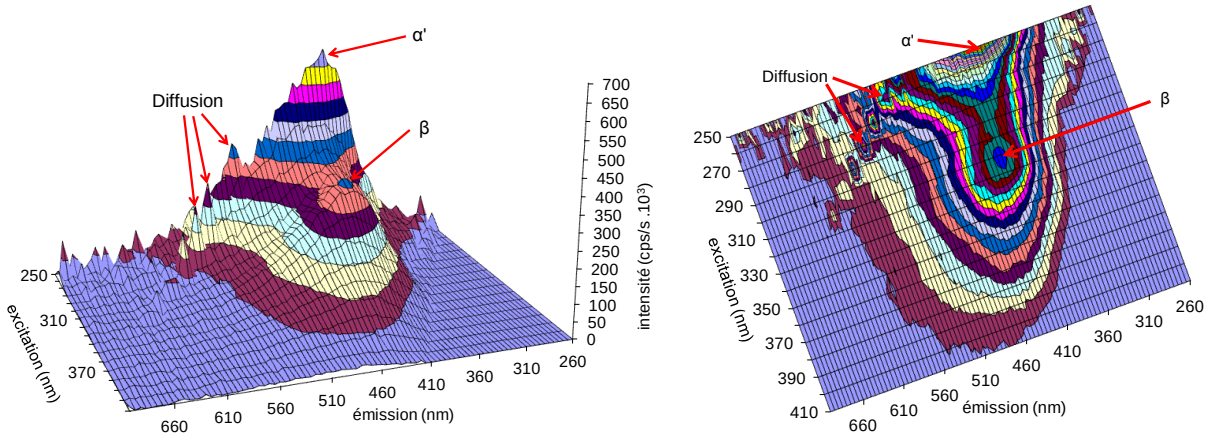


Figure 3 : Matrice d'excitation-émission (MEEF) en représentation 3D (à gauche) et plane (à droite) de la fraction $HULIS_{WS}$ d'un échantillon d'hiver.

Annexe B : Calcul des incertitudes

Pour nos incertitudes sur nos concentrations en $HULIS_{WS}$, nous avons utilisé la méthode de calcul des incertitudes pour un étalonnage externe. Cela nous donne l'incertitude pour notre droite de calibration, puis sur nos mesures. Nous avons choisi un intervalle de confiance de 95% pour tous nos calculs d'incertitude sur les mesures des $HULIS_{WS}$. La droite d'étalonnage ou de régression représente les aires I_i sous les pics d'absorbance du CO_2 (voir chapitre 2 section 1.3) en fonction de concentrations connues Q_i.

La droite de régression a pour formule :

$$I_i = a_1 \times Q_i + a_0$$

Avec la pente :

$$a_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(Q_i - \bar{Q})(I_i - \bar{I})}{\sum_{i=1}^{n}(Q_i - \bar{Q})^2}$$

La concentration par exemple pour $C_{extrait}$ se calcule avec la formule suivante :

$$C_{extrait} = \frac{\bar{I}_{calculé} - a_0}{a_1}$$

Incertitude sur la concentration :

$$C_{extrait} \pm \frac{(t\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right), n-2)}{|a_1|} s \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(Q_{calculé} - \bar{Q})^2}{\sum_{i=1}^{n}(Q_i - \bar{Q})^2}}$$

Avec t : coefficient de student
n : nombre de points d'étalonnage
k : nombre de mesures de l'inconnu
s : écart –type

$$s = \sqrt{\left|\frac{\sum_{i=1}^{n}(I_i - \bar{I})^2 - {a_1}^2 \sum_{i=1}^{n}(Q_i - \bar{Q})^2}{n-2}\right|}$$

ANNEXE B

L'incertitude est calculée pour la concentration $C_{extrait}$ et $C_{blanc\ résine}$, l'incertitude sur $C_{extrait\ HULIS}$ vaut ensuite :

$$Incertitude\ C_{extrait\ HULIS} = \frac{1}{V_{écHantillon}} \times \sqrt{(Incert.C_{extrait})^2 + (Incert.C_{blanc\ résine})^2}$$

Et enfin en prenant en compte l'incertitude sur le rendement d'extraction :

$$Incertitude\ C_{HULIS\ glace} = C_{HULIS\ glace} \times \sqrt{\left(\frac{Incert.C_{extraitHULIS}}{C_{extrait}}\right)^2 + \left(\frac{Incert.Rdt}{Rdt}\right)^2}$$

Annexe C : Major 20th century changes of water-soluble HUmic LIke Substances ($HULIS_{WS}$) aerosol over Europe inferred from Alpine ice cores.

J. Guilhermet[1], S. Preunkert[1], D. Voisin[1], C. Baduel[1*], and M. Legrand[1]

[1] UJF-Grenoble 1/CNRS, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) UMR 5183, Grenoble, F-38041, France
* Now at National Research Centre for Environmental Toxicology (Entox), Coopers Plains Queensland 4108, Australia

Abstract
Using a newly developed method dedicated to measurements of water-soluble Humic-LIke Substances ($HULIS_{WS}$) in atmospheric aerosol samples, the carbon mass quantification of $HULIS_{WS}$ in an Alpine ice core is achieved for the first time. The method is based on the extraction of $HULIS_{WS}$ with a weak anion-exchanger resin, and the subsequent quantification of the extracted carbon fraction with a Total Organic Carbon (TOC) analyzer. Measurements were performed along a Col du Dôme (4250 m above sea level, French Alps) ice core covering the 1920 - 2004 time period. The $HULIS_{WS}$ concentrations exhibit a well-marked seasonal cycle with winter minima close to 7 ppbC and summer maxima ranging between 10 and 50 ppbC. Whereas the winter $HULIS_{WS}$ concentrations remained unchanged over the 20th century, the summer concentrations increased from 20 ppbC prior to the Second World War to 35 ppbC in the 70-90's. These different trends reflect the different types of $HULIS_{WS}$ sources in winter and summer. $HULIS_{WS}$ are mainly primarily emitted by domestic wood burning in winter and secondary in summer produced from biogenic precursors. For unknown reason, the $HULIS_{WS}$ signal is found to be unusual in ice samples corresponding to World War II.

1. Introduction

Several recent studies have shown that over continents organic aerosols represent an important part of total atmospheric aerosol with a mass contribution close to 50% (see *Putaud et al.*, [2004]; *Pio et al.*, [2007] for Europe). Being mainly submicronic and hygroscopic, the organic aerosol is expected to play an important role in the radiative properties of the atmosphere [*Fuzzi et al.*, 2006; *Kanakidou et al.*, 2005].
Studies performed on the organic speciation assigned only a minor fraction of the organic carbon (OC) present in aerosol to individual organic compounds [*Turpin et al.*, 2000; *Goldstein and Galbally*, 2007]. However, a more significant fraction of OC may be present as oligomeric or polymeric matter. Aside from plant debris and fungal spores, the largest contribution to OC is from substances that have chemical and physical similarities with terrestrial and aquatic humic and fulvic acids [*Graber and Rudich*, 2006, and references therein]. These substances, commonly named HULIS (Humic Like Substances) are oligomeric material with strong polar, poly-acidic, and chromophoric properties. They consist mainly of aromatic compounds that have aliphatic chains with carboxyl, hydroxyl or carbonyl polar functional groups [*Decesari et al.*, 2000; *Kiss et al.*, 2002; *Krivácsy et al.*, 2000].
HULIS can be divided in two major fractions based on their solubility in water. Until now the water insoluble fraction did not get much attention except in the 2-year climatology obtained by *Feczko et al.* [2007] in western/central Europe for what these authors called the alkali soluble HULIS. The authors showed that water-soluble and alkali soluble HULIS are present

in similar proportion at all sites (in the boundary layer as well as in the free troposphere) and that the total of HULIS accounts for 15 to 30% of OC. More extensively investigated, water-soluble HULIS ($HULIS_{WS}$) were found to represent a significant fraction of the water-soluble organic carbon (WSOC) mass with up to 20-50% in rural, urban, marine, and biomass-burning aerosols (see [*Baduel et al.*, 2009, 2010] and references therein). It has been shown that $HULIS_{WS}$ might decrease the surface tension and affect the formation of cloud condensation nuclei [*Facchini et al.*, 2000; *Kiss et al.*, 2005]. $HULIS_{WS}$ represent a light absorbing material [*Dinar et al.*, 2008; *Hoffer et al.*, 2004].
The main primary source of $HULIS_{WS}$ is biomass burning [*Decesari et al.*, 2006; *Mayol-Bracero et al.*, 2002]. Several recent studies pointed out residential wood burning as a possible major source of $HULIS_{WS}$ during the winter season in Europe [*Baduel et al.*, 2010; *Feczko et al.*, 2007]. Secondary formation processes such as heterogenous reaction of dienes on sulfuric acid clusters [*Limbeck et al.*, 2003] or aerosol-phase polymerization of semi-volatile oxydation products [*Gelencsér et al.*, 2002; *Kalberer et al.*, 2004] can lead to $HULIS_{WS}$ formation. In summer, even though many secondary processes may contribute to the $HULIS_{WS}$ level, it is not yet known in which proportion their precursors originate from anthropogenic and biogenic sources.

The study of aerosols trapped in solid precipitation accumulated over the past on cold glaciers represents a unique and powerful way to reconstruct our changing atmosphere from the pre-industrial era to present-day (see *Legrand and Mayewski* [1997] for a review). In this way, the ice core record of $HULIS_{WS}$ may contain powerful information on their origins, in particular on the respective contribution of anthropogenic versus biogenic sources. Investigations on the overall potential of Alpine ice cores to derive information on past carbonaceous aerosol components were done by *Legrand et al.* [2007a]. With the objective to reconstruct the long-term trend of atmospheric OC over Europe, the authors analyzed an extended array of carbonaceous species including elemental carbon, water insoluble organic carbon as well as dissolved organic carbon, and single organic compounds such as carboxylic acids, and cellulose in Alpine ice cores. Some preliminary $HULIS_{WS}$ measurements were also done but no information about the carbon content of $HULIS_{WS}$ was derived due to the analytical method used. It also needs to be emphasized that this pioneering study focused on ice layers corresponding to the summer season.
The aim of our study is to obtain the first Alpine ice core record of $HULIS_{WS}$ in term of carbon content, as operationally defined by [*Baduel et al*, 2009]. Our measurements allow the recovery of seasonally resolved (winter and summer) long-term changes of $HULIS_{WS}$, a major contributor to atmospheric organic carbon. In this paper, results are discussed with respect to the atmospheric budget of $HULIS_{WS}$ and its change over most of the past century at the scale of the free troposphere over Europe. In addition, the data set allows to extend the chemical documentation of the dissolved organic carbon (DOC) fraction present in ice, which until now was restricted to mono- and di-carboxylic acids [*Legrand et al.*, this issue].

2. Experimental part

2.1. Extraction of the $HULIS_{WS}$ fraction

Several methods to extract HULIS are available and described in the literature. The two main methods used either a diethyaminoethyl resin (DEAE) or a C18 resin + a strong anion-exchanger (SAX) and were compared by *Baduel et al.* [2009]. The advantages of the DEAE method include a simple isolation of $HULIS_{WS}$ without pre-acidification and a high recovery. Its disadvantage lies in the high ionic strength solution used for the final $HULIS_{WS}$ extraction that makes the $HULIS_{WS}$ quantification less sensitive. We used here the method described by *Baduel et al.* [2009], which was initially developed for HULIS measurements in atmospheric samples. First developed by *Havers et al.* [1998], the method was modified by

Decesari et al. [2000] in order to separate water-soluble organic carbon (WSOC) aerosol into three classes of compounds: neutral and basics compounds, mono- and di-carboxylic acids, and polyacids ($HULIS_{WS}$).

Ice core samples are first decontaminated (see section 2.3), then melted and processed for $HULIS_{WS}$ extraction following the procedure described by *Baduel et al.* [2009]. The first step of this procedure is the concentration of $HULIS_{WS}$ on a DEAE-Sepharose resin (GE Healthcare®,HiTrap™ DEAE FF, 0.7 cm ID x 2.5 cm length). The sample is injected at a flow rate of 1 mL min^{-1} without any pre-treatment. The DEAE-Sepharose resin is a weak anion-exchanger with diethylaminoethyl functional groups bounded to an agarose insoluble matrix. At pH lower than the pKa value of 9.5, as commonly encountered in rain or melted ice samples, the diethylaminoethyl functional groups are mainly present in an acidic state (i.e. the resin is positive charged) and the strong negative polar species such as $HULIS_{WS}$ are retained in the resin (Figure 1). To have enough $HULIS_{WS}$ trapped on the resin for a reliable quantification of the $HULIS_{WS}$, the sample volume was chosen with regard to the determination of the dissolved organic carbon (DOC) content of the samples [*Legrand et al.*, this issue]. Typical melted ice sample volume (after the ice decontamination step, see section 2.3) is between 60 to 140 mL for summer samples and up to 180 mL for winter samples, compared to 2.5 mL for aerosol extracts. This much higher sample volume results in a much longer concentration step, which lies between 1 and 4 hours for ice samples against a few minutes for atmospheric sample, but concentrates HULIS carbon by a factor of 25 to 100 in the extract compared to the samples, thus allowing the determination of very low concentrations.

The second step is the elution of organic compounds trapped in the resin. The elution program is run in three steps: the organic matter is first washed with organic free ultrapure water (Elga®) in order to remove neutral compounds and hydrophobic bases. Then, 9 mL of a solution of 0.04M NaOH (J.T. Baker®, pro analysis) are injected to remove mono- and di-carboxylic acids and some inorganic anions from the resin. Finally, the $HULIS_{WS}$ fraction (polyacids) is eluted with 7 mL of 1 M NaCl solution (Normapur®) [*Baduel et al.*, 2009] (Figure 1). The $HULIS_{WS}$ fraction (2.3 mL) is collected between 11.5 and 13.8 min and immediately frozen until quantification. Melted ice sample and eluants are injected onto the resin with a high-performance liquid chromatography (HPLC) pump (Dionex® P680 HPLC Pump) and all eluted fractions flow through an online diode array UV/VIS detector (Dionex® UVD 170U/340U) placed after the resin. Complete extraction of the different fractions is controlled by the spectroscopic signal, which also provides information on the absorbance properties of the eluted fraction. Extraction yield is determined with a Suwannee River Fulvic Acid (SRFA) standard from the international humic substance society (IHSS, product number 1R101F) and tested for a large range of volume (between 20 and 200 mL) and concentrations (5 to 70 ppbC). The long concentration step results in lower extraction yields with slightly higher variability (89.3 ± 4.5 %) compared to *Baduel et al.* [2009], who obtained 93.0 ± 1.1% with the same method for atmospheric samples. To accurately determine the low concentrations of $HULIS_{WS}$, one or two washings of the resin and one blank measurement are done before each sample analysis to avoid memory effect on the resin (washings and blank are being run with the elution program above-described). The blank value accounts for organic carbon released during the entire experimental procedure (i.e. eluant, pump system and resin leak) and is subtracted from the measured carbon amount of the sample.

2.2. Quantification of the HULIS fraction

Two different methods are used in literature for quantifying the extracted $HULIS_{WS}$ fraction: a UV spectroscopic method and measurement of the organic carbon content with a Total Organic Carbon analyzer (TOC). UV spectroscopy needs a standard whose optical properties are close enough to the actual optical properties of the measured $HULIS_{WS}$. The most commonly used standard for UV spectroscopic method calibration, Suwannee River Fulvic Acid (SRFA), has optical properties that may differ largely from those of $HULIS_{WS}$ [*Graber and Rudich*, 2006]. The absorbance can indeed be affected by pH, aromaticity, total carbon content and molecular weight [*Chen et al.*, 1977]. Thus, quantifying aerosol HULIS using humic or fulvic standards can introduce large errors in the quantification of $HULIS_{WS}$ [*Baduel et al.*, 2009]. Therefore, in this study we directly quantify the carbon content of the extracted $HULIS_{WS}$ fraction with a TOC analyzer (Shimadzu® TOC-Vcsh). The extracted $HULIS_{WS}$ fraction is sampled with a Teflon® tube and sucked into a syringe. Then, a solution of acid is added in the syringe(10% 2M HCl, Sigma-Aldrich®, ACS reagent) and the inorganic carbon is removed by bubbling N_2 through it during 1.5 min. After that, 50 µL of the sample are injected in a combustion tube heated at 680°C. Here, the organic carbon of the $HULIS_{WS}$ fraction is oxidized into CO_2 on a platinum catalyst. A carrier gas pushes the combustion products into an electronic dehumidifier, where the gas is cooled and dehydrated, and then into a halogen scrubber. Finally the combusted sample is transported to a non-dispersive infrared (NDIR) gas analyzer, in order to quantify its CO_2 content. A calibration curve is performed with a sucrose solution (Merck®). Each sample is analyzed 3 times, and the first value is discarded since it is regularly influenced by the rising of the tubes. Because of the presence of salt in the $HULIS_{WS}$ extract, the TOC analyzer cannot be used in its high sensitivity mode. Under these conditions, the carbon detection limit is close to 100 ppbC. The blank value of the entire experimental process including the sample decontamination (see section 2.3), the concentration step, the extraction and the quantification is 200 ± 50 ppbC in the extract, well above the carbon detection limit. The determination of the carbon content in the $HULIS_{WS}$ extracted fraction is thus limited by blank variability. Thanks to the concentration factor introduced by the DEAE extraction (see section 2.1.), the ability to determine very low $HULIS_{WS}$ concentrations is limited only by the volume of ice used for the concentration step. This volume is chosen so that the expected carbon concentration in the $HULIS_{WS}$ fraction exceeds five times the carbon detection limit (500 ppbC). Because of this limit, there is no actual detection limit for HULIS in ice, the limiting factor being the available volume of sample.

2.3. Col du Dôme ice core

$HULIS_{WS}$ measurements were carried out on 250 ice core samples from a 124 m long ice core (denoted CDK) extracted at the Col du Dôme site located near the Mt Blanc summit. The dating of the CDK ice core is detailed by *Legrand et al.* [this issue]. Briefly, the upper 114 m of the core span the 1921-2004 time period. However, as detailed in Legrand et al. (this issue), the continuity of the ice core chronology was disturbed in ice corresponding to the 1951-1971 years, possibly due to the presence of a crevasse upstream to the borehole. 220 samples of ice were cut along the well-dated and seasonally resolved parts of the CDK ice core (i.e the 1921-1951 and 1971-1988 time periods). In order to investigate the 1955-1970 time period, we used additional ice samples from another Col du Dôme ice core (C11, 140 m long), drilled in 1994 virtually at the same place as CDK, and in which the 1925-1994 time period is well preserved [*Legrand et al.*, 2007a]. 26 additional ice samples from the C11 ice core were analysed to cover winters 1952, 53, 58, 60, and 63, and summers 1954, 60, 62, and 65. As detailed in *Legrand et al.* [this issue], the dating of CDK and C11 cores was estimated to be close to ± 2 years after 1954, ± 4 years in the 40's, and ± 6 years around 1920. Based on

examination of the ammonium profile, each annual layer was divided in two parts corresponding to winter and summer snow following the procedure detailed in *Preunkert et al.* [2000]. From that, the individual means of summer and winter half years were calculated for $HULIS_{WS}$.

Ice samples were cut with a band saw. For decontamination, the outer parts of the ice samples, which had been in contact with plastic bags during storage, were rinsed with carbon free ultrapure water (Elga®). Samples covering two years (1992 and 2000) in the firn part of the core, present from the surface down to 58 m depth, were also analyzed. Since firn is a porous material, the samples were not rinsed with water but decontaminated by shaving the external parts with a stainless steel lathe. Contamination tests made with frozen ultra pure water, showed that $HULIS_{WS}$ are rather insensitive to contamination during ice core storage in polyethylene bags and cutting. The contamination in $HULIS_{WS}$ is lower than 1 ppbC and below 0.4 ppbC without and with the decontamination procedure, respectively.

A total of 250 samples were analyzed with the aim to extract the reliable winter (50 samples) and summer (200 samples) long-term trends. The temporal resolution of the ice core sampling was adapted to preserve the amount needed for the analyses and to take into account the parameters inherent to the Col du Dôme ice archive (i.e. annual layer thinning with depth and better preservation of summer than winter snow, *Preunkert et al.* [2000]). Over the 1970-1988 time period, it was possible to analyze several samples per summer and 1 to 2 samples per winter. For the 1920-1950 years, winter samples were obtained by pooling successive winters, and the summer resolution was sometimes reduced to one sample per year.

3. Ancillary data set

For ice core data discussions, we used two sets of atmospheric aerosol data. First, archived fractions of 21 high volume filters collected during the CARBOSOL project (Present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe, *Legrand and Puxbaum,* [2007]) were used to measure $HULIS_{WS}$ with the same method used for our ice core samples. *Pio et al.* [2007] already characterized these filters for major ions, including sulfate and various organic fractions, including WSOC. The set of selected filters is well representative of winter and summer conditions at the different European sites as seen in Table 1 where the levels of key chemical components including WSOC, sulfate, and fine potassium are reported.

Second, we also used a set of daily filters collected over a week in June 2010 at the Puy de Dôme site (see analysis results in Table 2). The week's weather conditions at this site clearly favoured a strengthening of WSOC aerosol biogenic sources (see details in *Legrand et al.* [this issue]). This favourable situation helped us to apportion $HULIS_{WS}$ in terms of biogenic and fossil fuel sources in summer at a European mountain site.

4. Results and discussions

4.1. Seasonal variations

$HULIS_{WS}$ concentrations in the Col du Dôme firn and ice range between 4 and 250 ppbC (Figure 2). Over the entire studied time period, a well-marked seasonal cycle characterized by lower winter values (between 4 and 13 ppbC) and enhanced summer values (between 5 and 140 ppbC) is observed (Figure 3). Summer concentrations are 4.5 and 2.5 times higher than winter ones over the 1951-1988 and the 1920-1950 period, respectively (Table 3). Such seasonal changes with maxima in the ice layers are a common feature observed for various chemical species (see e.g. *Preunkert et al.* [2000]). For instance, along the CDK ice core the summer to winter ratio for sulfate is close to 5.4 and 4.0 for the 1970-1988 and 1920-1950 period, respectively [*Legrand et al.*, this issue]. Similar well marked summer maxima have

been observed in aerosol components at elevated alpine sites and result from a more efficient upward transport of the air masses from the boundary layer in summer than winter [*Baltensperger et al.*, 1997; *Hammer et al.*, 2007; *Pio et al.*, 2007]. This common driver for seasonal variation of $HULIS_{WS}$ and sulfate also results in summer to winter concentration ratios that are similar for sulfate and $HULIS_{WS}$ in the aerosol at the high-elevation alpine site of Sonnblick and in the ice at the Col du Dôme (Table 1).

Since this work reports the very first data on $HULIS_{WS}$ concentrations in ice, we will discuss here that the extent of the Col du Dôme ice results are consistent with concentrations of HULIS found in the atmosphere. As seen in Table 1, a typical present-day atmospheric $HULIS_{WS}$ concentration of 140 ngC m^{-3} is observed at the high-elevation Alpine site of Sonnblick in summer, and summer $HULIS_{WS}$ concentrations (in ngC m^{-3}) decrease with altitude (h in km) following an exponential function ($[HULIS_{WS}] = 1150\ e^{-0.65h}$ with $R^2 = 0.9$). Applying this exponential law to the Col du Dôme site (4250 m asl) we would expect an atmospheric $HULIS_{WS}$ level of 70 ngC m^{-3} in summer at this site. *Preunkert et al.* [2001] found under summer conditions at this site that atmospheric sulfate levels of 800 ng m^{-3} correspond to 650 ppb in corresponding snow layers. If we assume the same transfer of aerosols in firn for HULIS than for sulfate we would expect a $HULIS_{WS}$ level close to 50 ppbC in the Col du Dôme summer snow. This estimated value is very consistent with the range of values observed in ice layers corresponding to the recent summers (31 ± 11 ppbC over the 1951-1988, see Table 3) (see also the 2000 levels in Figure 2). It has to be emphasized that the sources of atmospheric aerosol that are trapped in the Col du Dôme ice cores differ from winter to summer. For instance, using the regional EMEP chemical transport model, *Fagerli et al.* [2007] performed source-receptor calculations for sulfate. It was shown that Spain, Italy, France and Germany are the main contributors at the Col du Dôme in summer, whereas in winter more European wide and trans-Atlantic contributions were found. Therefore, as done in previous Col du Dôme ice core studies, we examine separately winter and summer long-term trends.

4.2. Past changes of $HULIS_{WS}$ in winter

$HULIS_{WS}$ concentrations in winter layers remain unchanged (8.1 ± 3.8 ppbC) from the first half of the 20th century (1920-1950) to more recent time (6.5 ± 2.9 ppbC for 1951-1988, Table 3 and Figure 4). $HULIS_{WS}$ concentrations were twice higher than the 1920-1950 mean in two exceptional samples. The first (18.6 ppbC) pools together winters 1937-1938, 1938-1939 and 1939-1940, and the second (15.7 ppbC) represents winter 1940-1941 (Figure 4). These unusually high winter values corresponding to the Second World War will be discussed in section 4.4. Even excluding these two values (Table 3), there is no detectable trend in winter from 1920 to the 90's. However the carbon contribution of $HULIS_{WS}$ to the DOC concentration in ice was larger in the past (17 ± 6 %, Table 3) than for recent time (9 ± 3 %, Table 3). As discussed by *Legrand et al.* [this issue] this change results from increased concentrations of other DOC contributors over the recent decades.

In continental European regions, the most likely source of $HULIS_{WS}$ in winter is biomass combustion for space heating [*Baduel et al.*, 2010; *Feczko et al.*, 2007; *Krivácsy et al.*, 2008]. Some formation processes were proposed involving the incomplete breakdown of polymeric plant matter, or recombination and direct condensation of low-molecular-mass primary combustion products [*Mayol-Bracero et al.*, 2002; *Salma et al.*, 2010]. The primary origin of this source is consistent with the decrease of atmospheric concentrations with altitude reported in Table 1. Indeed, the $HULIS_{WS}$ decreased in winter by a factor of 200 between the surface site of K-Puszta and the high-elevated Alpine site of Sonnblick (Table 1). Such a high factor is similarly observed for the non-sea-salt-non-dust potassium fraction (a factor of 400, Table 1) that is used as a referent species for submicronic primary emissions of aerosol in Europe (see *Legrand et al.* [2007b]), note that the decrease of concentrations with altitude is far weaker for sulfate (a factor of 30) indicating a secondary production from sulfur dioxide (SO_2) still acting above the boundary layer.

Although wood burning is now well recognized as a large source of OC in winter, it is also the source with the highest uncertainty. Using the EMEP 3-D chemistry-transport model developed for elementary carbon (EC) and OC, *Simpson et al.* [2007] compared simulations with present-day observations in Europe. This exercise was done by comparing the model estimates for the different fractions of OC (primary versus secondary, fossil fuel versus biogenic) with values derived from observations that were apportioned by combining radiocarbon and levoglucosan data [*Gelencsér et al.*, 2007]. It was shown that present-day OC concentrations are underpredicted by a factor of 3 to 5 in winter, including at mountain sites like Puy de Dôme, and that this underprediction results mainly from too low wood burning emissions in the model. European scale wood burning emissions today are poorly known, particularly because many households use fuel wood that is not recorded in official statistics (right of estovers in rural zone).

The evolution of wood burning emissions over the 20th century is also poorly constrained. At the global scale, *Junker and Liousse* [2008] estimated that the biofuel consumption remained quasi constant from 1920 to 1960 and doubled from 1960 to 1990. For the northern hemisphere, *Ito and Penner* [2005] calculated that the particulate organic matter emissions from biofuel were stable from 1920 to 1965 (around 4 Tg yr^{-1}), and increased after 1965 to reach 7 Tg yr^{-1} in 1990. Yet, the ice core signal in winter has been showed (see section 4.1.) to result mainly from European wide emissions plus some trans-Atlantic contributions, and the comparison of our measurements to emission scenario should thus focus on these areas in winter. In Europe the global (annual) biofuel consumption is decreasing between 1920 to 1980, according to *Fernandes et al.* [2007]. The same decrease is observed in North America [*Fernandes et al.* 2007]. But, the inventories of biofuel consumption are different according to studies.

Emission inventories for wood burning at the scale of Europe remain however uncertain since many households use fuel wood that is not recorded in official statistics (right of estovers in rural zone). We thus argue that the absence of significant trend of $HULIS_{WS}$ in winter ice deposited over the 20th century suggests that primary OC emissions in winter from domestic wood burning remained unchanged in Europe over this time period.

4.3 Past change of $HULIS_{WS}$ in summer

$HULIS_{WS}$ concentrations in summer layers tend to increase over the last decades (Figure 5). The average concentration of HULIS was 18.5 ppbC from 1920 to 1950 (excluding the Second World War years) and reached 30.6 ppbC in recent times (1951-1988) (Table 3). The summers 1939 and 1940 reveal the same anomalies as in winter. As seen in Table 3, the summer ratio of $HULIS_{WS}$/DOC is higher in the past (21 ± 5 % for the 1920-1950 period, Table 3) than for recent time (17 ± 4 % for the 1951-1988 years, Table 3), as a result of a more pronounced increase over the recent decades of other DOC contributors including dicarboxylic acids [*Legrand et al.*, this issue]. In the following we discuss the possible causes for the increase by 40% of $HULIS_{WS}$ levels seen in summer ice deposited since 1920 in the Alps.

The presence of $HULIS_{WS}$ in the atmosphere in summer is very often attributed to secondary production. Laboratory studies have reported multiphase chemistry producing absorbing species of higher molecular weight or oligomers (e.g. *Limbeck et al.* [2003]; *Nozière et al.* [2007]; *El Haddad et al.* [2009]) that are assumed to be HULIS or to are able to produce HULIS through further ageing. Though the diverse pathways producing $HULIS_{WS}$ from biogenic and anthropogenic precursors are not yet quantified, some processes begin to emerge, as reviewed by *Ervens et al.* [2011] and by *Lim et al.* [2010] in the case of glyoxal. Some of these processes involve ionic mediated reactions such as aldol condensations, which can produce oligomers starting from any carbonyl compounds. Initially thought to be

restricted to acidic aerosol (see *Jang and Kamens* [2001]), they are now known to be also catalyzed by amino-acids [*Nozière et Cordova,* 2008] and more common ions such as ammonium and carbonate [*Nozière et al.,* 2010]. Moreover they have been especially studied for isoprene oxidation products such as glyoxal [*Nozière et al.,* 2009], methylglyoxal [*Sareen et al.,* 2009] and methylvinylketone [*Nozière et al.,* 2006]. Although important because of their ability to occur in dark conditions, these ionic mediated reactions appear less effective than photochemical reactions involving radicals. Such reactions, initiated by OH radicals in the aqueous phase, have been evidenced for glyoxal [*Carlton et al.,* 2007; *Tan et al.,* 2010], methylglyoxal [*Altieri et al.,* 2008; *Tan et al.,* 2010], and methylvinylketone [*Liu et al.,* 2012], which are all oxidation products of isoprene. Oligomer production was also observed in OH initiated aqueous phase reactions of phenolic compounds [*Sun et al.,* 2010; *Chang and Thompson,* 2010], indicating than non-biogenic precursors can also be involved in HULIS productions. At this time, several mechanisms able to produce $HULIS_{WS}$ have been suggested, but it is yet impossible to evaluate the respective contribution of anthropogenic versus biogenic precursors.

With the aim to apportion fossil fuel and biogenic sources of $HULIS_{WS}$, in the following we examine results of measurements made on atmospheric aerosol filters collected in June 2010 at the Puy de Dôme site including the ^{14}C signature of WSOC aerosol ($F^{14}C$, see Table 2). As discussed by *Legrand et al.* [this issue], though based on 3 sampling days, this study was conducted under typical summer conditions taking place at a mountain site. It can thus provide useful information on the source apportionment of $HULIS_{WS}$ (biogenic versus fossil fuel) in summer in Europe. As seen in Table 2, the regular increase of WSOC that took place from June 22nd to June 26th is almost exclusively from biogenic origin (0.85 x 2583 ngC m^{-3} - 0.74 x 1404 ngC m^{-3} = 1158 ngC m^{-3}). Actually, as seen in table 2, the anthropogenic WSOC concentration is almost constant during those 3 days, around 400 ngC.m^{-3}. Assuming that both the anthropogenic and biogenic fractions of WSOC keep a homogenous chemical composition over those 3 days, then the $HULIS_{WS}$ increase between day 1 and day 3 (470 ngC m^{-3}) has to be entirely biogenic, just as the increase in WSOC. This biogenic $HULIS_{WS}$ increase (470 ngC.m^{-3}) represents 40% of the observed biogenic WSOC increase (1179 ngC.m^{-3}). As we assume this ratio to be constant over the 3 days, we can use it to estimate the biogenic $HULIS_{WS}$ concentration from the measured biogenic WSOC: 999*0.4 = 398 ngC.m^{-3} on day 1; 537 ngC.m^{-3} on day 2; 842 ngC.m^{-3} on day 3. These concentrations represent respectively 86%, 89% and 90% of the total $HULIS_{WS}$ concentration. $HULIS_{WS}$ in summer are thus mainly produced from the oxidation of biogenic precursors emitted by the living biosphere, which we will assume in the following also holds for the past.

Among numerous environmental parameters, the strength of biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions is strongly dependent on light, temperature, and atmospheric CO_2 concentration [Guenther, 1997; Liao et al., 2006]. Increase in CO_2 concentration causes plants to grow [Ainsworth and Long, 2005] and increases the leaf area index (LAI) [Constable et al., 1999]. Isoprene is the most important BVOC, with a mass contribution between 30 and 50% of total BVOC emissions [Arneth et al., 2008; Guenther et al., 1995]. Isoprene emissions are affected by the same parameters as BVOC but recent studies revealed a more complex situation for this particular BVOC with the existence of a direct effect of emission inhibition by CO_2 [Arneth et al., 2007; Pacifico et al., 2011; Young et al., 2009]. The two opposite effects of increasing CO_2 concentration are currently the most important uncertainty about present and past isoprene emission inventories. The last and possibly the most important parameter for BVOC emissions is land use change. It is established that the forest area in Europe and particulary in France has increased since the beginning of the 20th century. In France, the area increased from 9×10^4 km^2 in 1850 to 15×10^4 km^2 in 1990 with a sharp increase between 1950 (11×10^4 km^2) and 1990 (15×10^4 km^2) [Cinotti, 1996]. This increase

of the forested region area combined with the increasing CO_2 concentration and the rise of temperature over the last century might lead to enhanced BVOC emissions [Schurgers et al., 2009].

Finally, the enhanced oxidative properties of the European summer atmosphere over the 20th century may also have contributed to enhanced secondary $HULIS_{WS}$ production, as it was more generally proposed for secondary organic aerosol production by *Kanakidou et al.* [2000] that it increased from 17-28 Tg yr^{-1} for preindustrial times to 61-79 Tg yr^{-1} at present.

4.4. HULIS during the Second World War

As mentioned above, $HULIS_{WS}$ measurements show unexpected high values at the beginning of the Second World War (i.e. in samples pooling together winters 1937-1938, 1938-1939, 1939-1940 and 1940-1941; and in samples corresponding to summers 1940 and 1941). Seven samples are concerned: two for winter and five for summer. These years are characterized by enhanced $HULIS_{WS}$ concentrations as well as a $HULIS_{WS}$/DOC ratio twice higher than the average values over the 1920-1950 time period (Table 3). An experimental error or a contamination problem can be excluded since the 7 corresponding samples were not analyzed at the same time. Interestingly, though the method used was very different, *Legrand et al.* [2007a] also reported unusually high values for the World War II period, 510 ppb over the 1939-1947 years against 183 ppb over 1952-1957 and 139 ppb over 1925-1936.

No anomaly is detected in the record of other organic species or fractions including DOC [*Legrand et al.*, this issue]. Figure 6 compares the extraction chromatograms of two ice samples containing similar amount of $HULIS_{WS}$, a regular one and one of the samples corresponding to World War II. In the World War II sample, additional species are eluated at the same time as the mono- and di- carboxylic acids and a small hump is detected on the tail of the $HULIS_{WS}$ peak (at 14 min).

Examination of other ice archives from the Northern hemisphere including those extracted at other Alpine sites and in Greenland may help here to highlight the origin of this possible additional (or unusual) source of HULIS that seems to have acted both in summer and winter at least over Europe during the beginning of World War II.

5. Conclusions

This work represents the first attempt to quantify $HULIS_{WS}$ on a carbon mass basis in Alpine ice cores. The $HULIS_{WS}$ ice core record shows a well-preserved seasonality over the 20th century, in agreement with corresponding atmospheric studies conducted at high-elevated European stations. The $HULIS_{WS}$ ice record is characterized by winter minima remaining close to 7 ppbC over most of the last century. Moreover an absence of a winter trend in Col du Dôme ice layers suggests that emissions from domestic wood combustion remained rather unchanged over the course of last century. The ice summer trend reveals an increase by 40 % from 1920 to the recent decades (from an average of 18 ppbC over the 1920-1950 period to 30 ppbC over 1951-1988). Additional atmospheric measurements made at the mountain site of Puy de Dôme (centre of France) strongly support the hypothesis of a dominant secondary production of $HULIS_{WS}$ from biogenic precursors in summer. The summer trend extracted from summer ice layers may reflect either enhanced emissions of biogenic precursors or an effect of stronger oxidative capacity for the European atmosphere including an ozone increase. Furthermore, many environmental parameters may have contributed to a change of the strength of biogenic emissions including the changing use of land as well as the increase of temperature and CO_2 concentrations. Given the large existing uncertainties in emission inventories of the source of $HULIS_{WS}$ (domestic wood burning in winter, secondary biogenic production in summer) our data extracted from high-elevated Alpine ice cores should be useful to better constrain them.

Acknowledgments. The drilling operation to extract the CDK ice cores at Col du Dôme was supported by the EU CARBOSOL project (contract EVK2 CT2001-00113). The study of ice cores was funded by the CNRS-DFR bilateral project entitled "Secondary organic aerosol production in the lower free troposphere over western Europe".

Table 1. Summer and winter $HULIS_{WS}$ atmospheric concentrations measured on filters collected at various European sites during the CARBOSOL project. N refers to the number of filters on which $HULIS_{WS}$ measurements were done by using our DEAE method (see section 3). The levels of water-soluble organic carbon (WSOC), sulfate (its non-sea-salt and non-dust fraction), and fine potassium (i.e. its non-sea-salt and non-dust fraction) on these filters are compared to the corresponding values observed over the entire 2-years climatology gained during the CARBOSOL project (values under parenthesis) [*Pio et al.*, 2007].

Site (N)	Elevation (m asl)	WSOC[a] (ngC m^{-3})	Sulfate[a] (ng m^{-3})	Fine K[a] (ng m^{-3})	$HULIS_{WS}$ [b] (ngC m^{-3})
SUMMER					
K-Puszta (3)	130	3260 (3490)	3910 (3974)	101 (107)	890
Schauinsland (2)	1205	2850 (3040)	3380 (3460)	62 (85)	770
Puy de Dôme (8)	1450	1890 (2020)	2152 (2050)	51 (43)	390
Sonnblick (3)	3106	1190 (990)	1624 (1040)	< 23	142
WINTER					
K-Puszta (2)	130	10220 (7400)	5461 (6060)	548 (380)	2145
Schauinsland (2)	1205	515 (780)	400 (1030)	12.5 (35)	55
Sonnblick (1)	3106	105 (140)	103 (212)	<1	10

[a] Data are from *Pio et al.* [2007]
[b] This work

Table 2. Aerosol composition at Puy de Dôme from June 22nd to June 26th 2010. The increase of the WSOC level (denoted Δ (Day 3 - Day 1)) and of its ^{14}C signature indicates an increase of predominantly biogenic origin (see section 4.3). We also report the WSOC fossil fuel fraction of Day 1, 2 and 3. The fossil fuel and anthropogenic fractions of WSOC have been calculated assuming a two-source mix of biogenic ($F^{14}C$ = 1.04) and fossil ($F^{14}C$ = 0) contributions. The biogenic HULIS concentration is calculated as 40% of the biogenic WSOC (see text). In parenthesis is indicated the contribution of biogenic HULIS to the total HULIS, and the contribution of anthropogenic HULIS to anthropogenic WSOC.

	Day 1 (22/06 18:00 to 23/06 18:00)	Day 2 (23/06 18:00 to 24/06 18:00)	Day 3 (24/06 18:00 to 25/06 18:00)	Day 3 – Day 1
WSOC[a] ($ngC.m^{-3}$)	1404	1730	2583	1179
$F^{14}C$[b]	0.74	0.81	0.85	
HULIS[a] ($ngC.m^{-3}$)	465	606	935	470
Biogenic WSOC ($ngC.m^{-3}$)	999	1347	2111	1112
Anthropogenic WSOC ($ngC.m^{-3}$)	405	383	472	
Biogenic HULIS ($ngC.m^{-3}$)[c]	398 (86%)	537 (89%)	842 (90%)	470
Anthropogenic HULIS ($ngC.m^{-3}$)[d]	67 (16%)	69 (18%)	93 (20%)	

[a] Data are from *Legrand et al.* [this issue]
[b] This work
[c] Data available at http://wwwobs.univ-bpclermont.fr/SO/mesures/pdd.php

Table 3. DOC and $HULIS_{WS}$ concentrations in winter and summer ice layers deposited over recent (1951-1988) and older (1920-1950) time periods.

	Winter		Summer	
Time Period	DOC[a], ppbC	$HULIS_{WS}$, ppbC	DOC[a], ppbC	$HULIS_{WS}$, ppbC
1951-1988	83.6 ± 26.7	6.5 ± 2.9	188.0 ± 28.1	30.6 ± 10.7
1920-1950	43.3 ± 12.9 (42.3 ± 13.6)*	8.1 ± 3.8 (6.8 ± 1.9)*	92.5 ± 7.5 (90.8 ± 27.4)*	21.2 ± 9.9 (18.5 ± 6.5)*
WWII	46.7 ± 1.8	17.6 ± 1.5	104.7 ± 5.8	47.2 ± 1.2

* denoted values when samples from the beginning of World War II were not considered (see section 4). [a] data are from *Legrand et al.* [this issue].

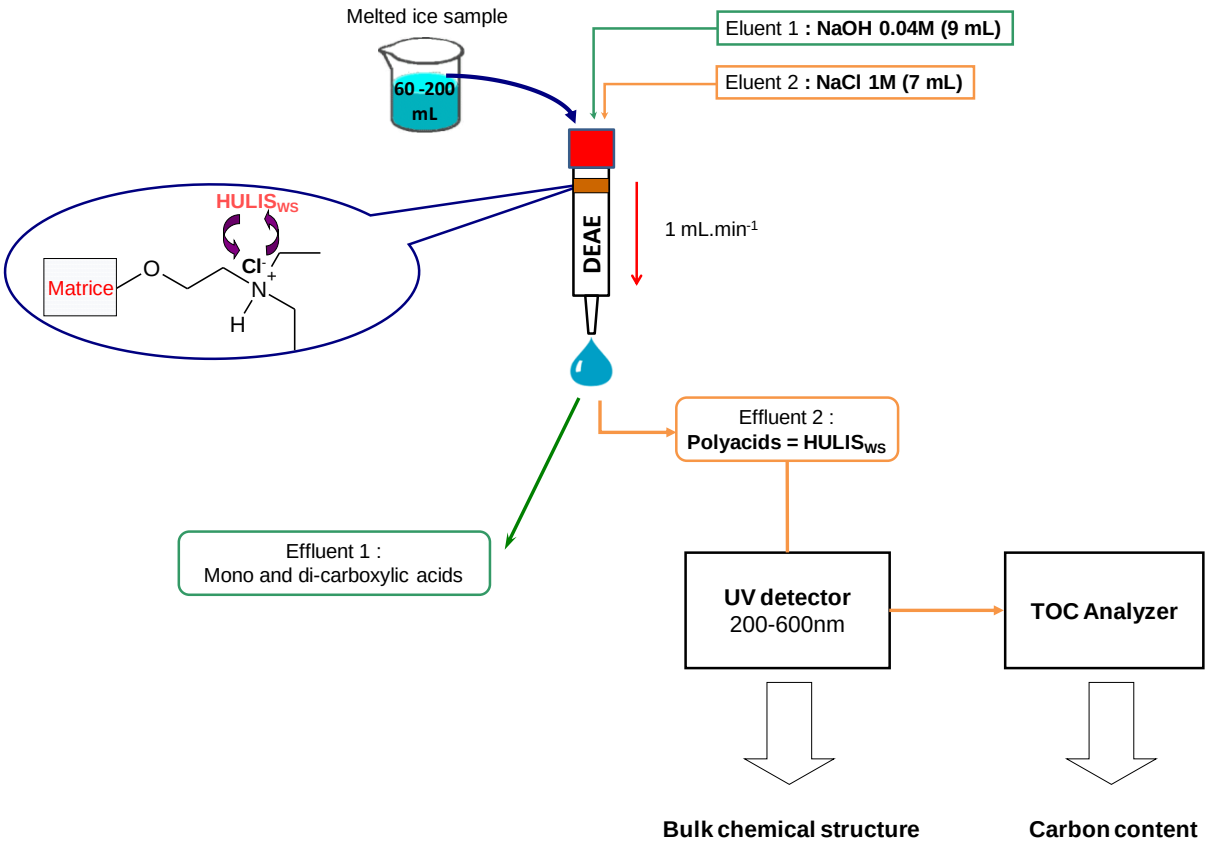


Figure 1. Scheme of the extraction procedure deployed for the isolation of $HULIS_{WS}$ from ice samples.

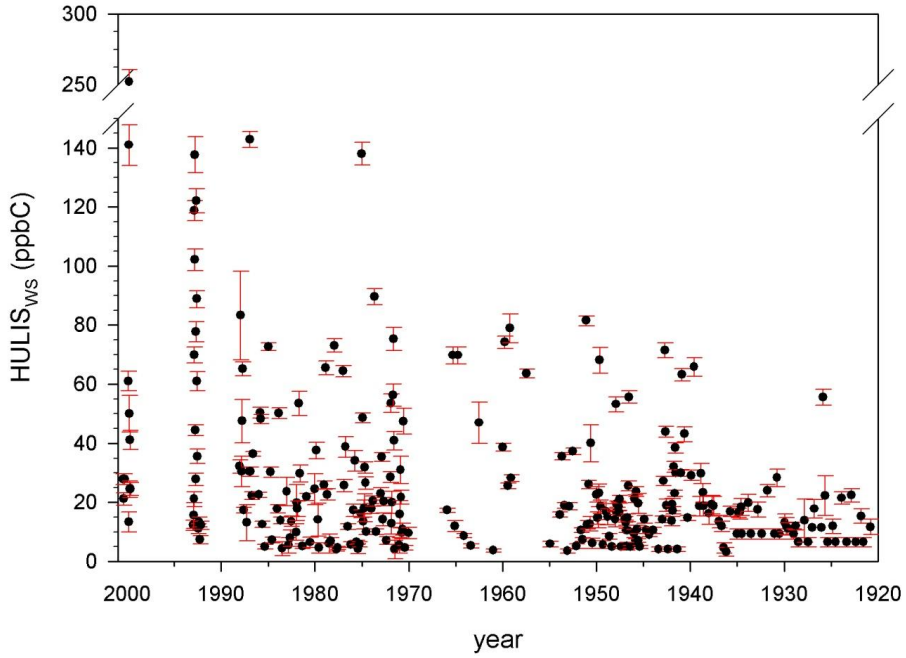


Figure 2. Temporal change of $HULIS_{WS}$ concentrations in ice and firn covering the 1920-2000 time period. Vertical bars denote the analytical errors of measurements.

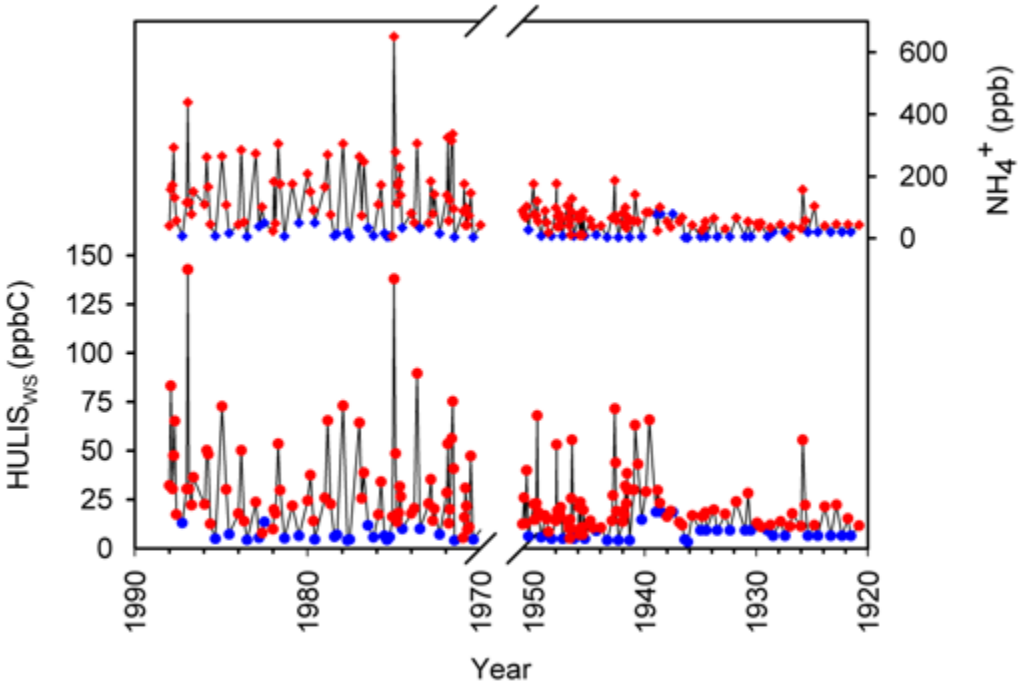


Figure 3. Temporal changes of $HULIS_{WS}$ and ammonium concentrations in ice layers corresponding to the 1920-1988 years. Red and blues dots represent $HULIS_{WS}$ concentrations in summer and winter samples, respectively. Grey dots are ammonium concentrations (see details in *Legrand et al.* [this issue] for the seasonal dissection).

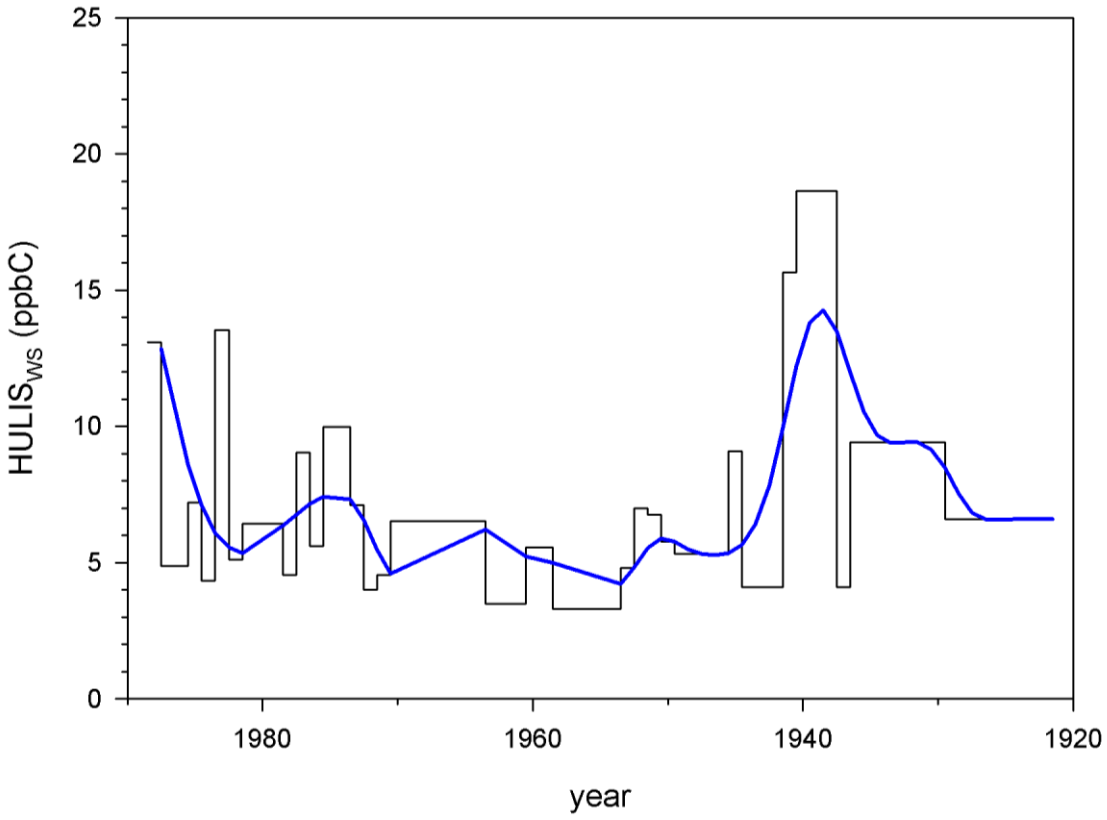


Figure 4. Winter half years HULIS$_{WS}$ concentrations from 1920 to 1988.

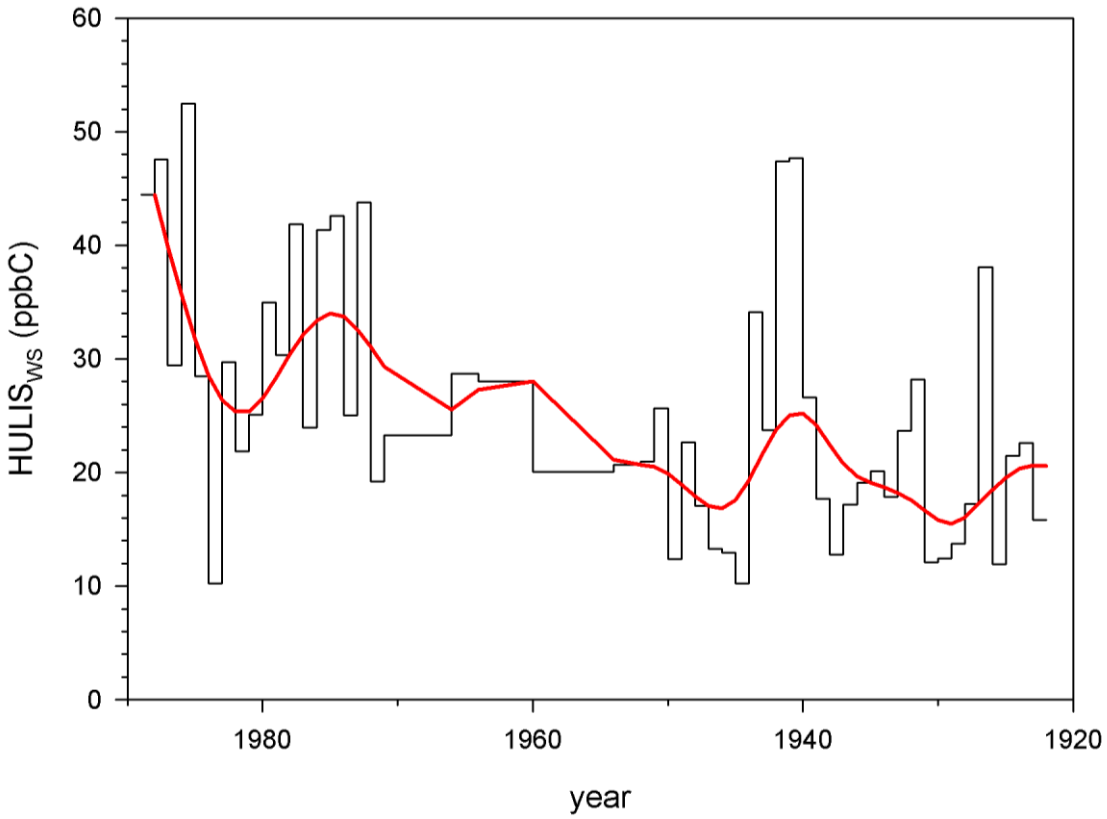


Figure 5. Summer half years HULIS$_{WS}$ concentrations from 1920 to 1988.

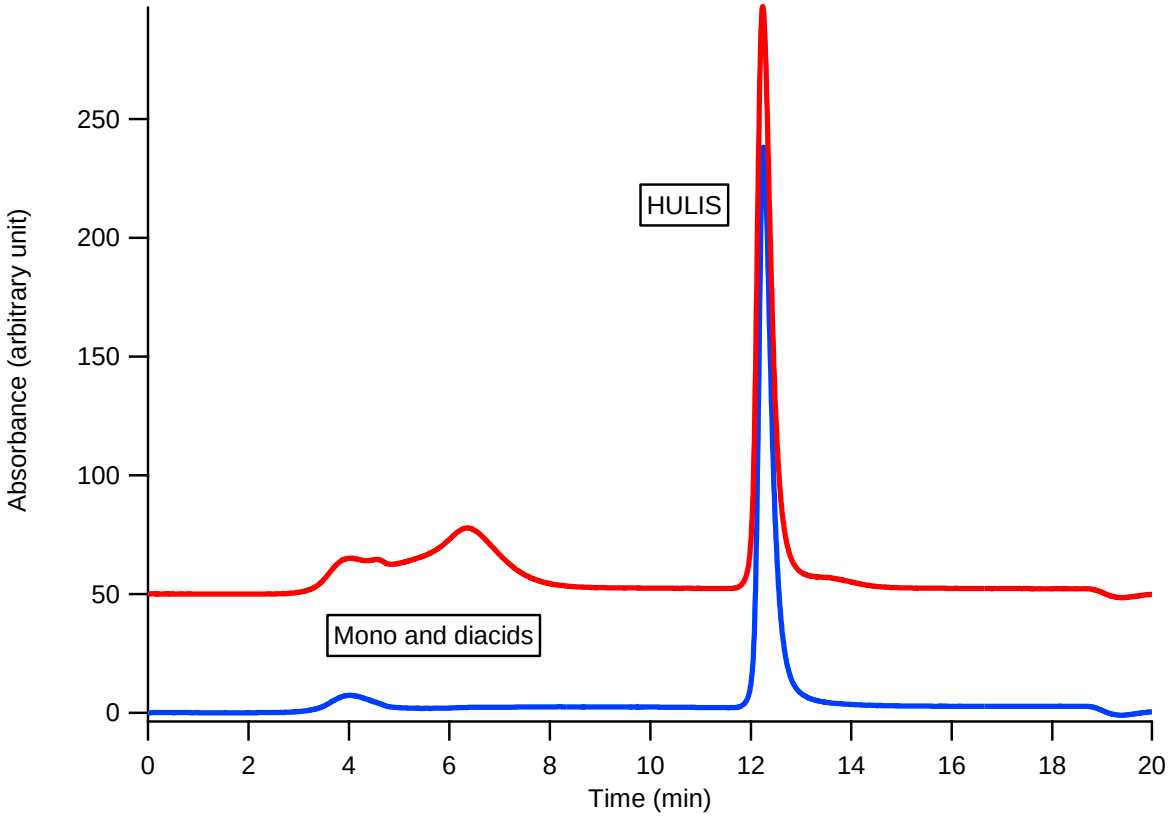


Figure 6. Extraction spectrograms of two different ice samples: in blue a normal sample and in red a sample with an unusually $HULIS_{WS}$ content corresponding to the beginning of the World War II.

References :

Ainsworth, E. A., and S. P. Long (2005), What have we learned from 15 years of free-air CO_2 enrichment (FACE)? A meta-analytic review of the responses of photosynthesis, canopy, *New Phytol.*, *165*(2), 351-371, doi:10.1111/j.1469-8137.2004.01224.x.

Altieri, K. E., S. P. Seitzinger, A. G. Carlton, B. J. Turpin, G. C. Klein, and A. G. Marshall (2008), Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, *42*(7), 1476-1490, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.11.015.

Arneth, A., P. A. Miller, M. Scholze, T. Hickler, G. Schurgers, B. Smith, and I. C. Prentice (2007), CO_2 inhibition of global terrestrial isoprene emissions: Potential implications for atmospheric chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, *34*, doi:200710.1029/2007GL030615.

Arneth, A., R. K. Monson, G. Schurgers, Ü. Niinemets, and P. I. Palmer (2008), Why are estimates of global terrestrial isoprene emissions so similar (and why is this not so for monoterpenes)?, *Atmos. Chem. Phys.*, *8*(16), 4605-4620, doi:10.5194/acp-8-4605-2008.

Baduel, C., D. Voisin, and J. L. Jaffrezo (2009), Comparison of analytical methods for Humic Like Substances (HULIS) measurements in atmospheric particles, *Atmos. Chem. Phys.*, *9*(16), 5949-5962, doi:10.5194/acp-9-5949-2009.

Baduel, C., D. Voisin, and J. L. Jaffrezo (2010), Seasonal variations of concentrations and optical properties of water soluble HULIS collected in urban environments, *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(9), 4085-4095, doi:10.5194/acp-10-4085-2010.

Baltensperger, U., H. W. Gaggeler, D. T. Jost, M. Lugauer, M. Schwikowski, E. Weingartner, and P. Seibert (1997), Aerosol climatology at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland, *J. Geophys. Res.*, *102*(D16), 19707-19715, doi:10.1029/97JD00928.

Bloomfield, P., and W. L. Steiger (1983), *Last Absolute Deviations: Theory, Applications and Algorithms*, Birkhäuser Boston, Cambridge, Mass.

Carlton, A. G., B. J. Turpin, K. E. Altieri, S. Seitzinger, A. Reff, H.-J. Lim, and B. Ervens (2007), Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments, *Atmos. Environ.*, *41*(35), 7588-7602, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.035.

Chang, J. L., and J. E. Thompson (2010), Characterization of colored products formed during irradiation of aqueous solutions containing H_2O_2 and phenolic compounds, *Atmos. Environ.*, *44*(4), 541-551, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.10.042.

Chen, Y., N. Senesi, and M. Schnitzer (1977), Information Provided on Humic Substances by E4-E6 Ratios, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, *41*(2), 352-358.

Cinotti, B. (1996), Trends in forested surface areas in France: a suggested reconstitution of developments since the beginning of the 19th century, Available from: http://hdl.handle.net/2042/26776.

Constable, J. V. H., A. B. Guenther, D. S. Schimel, and R. K. Monson (1999), Modelling changes in VOC emission in response to climate change in the continental United States, *Glob. Change Biol.*, *5*(7), 791-806, doi:10.1046/j.1365-2486.1999.00273.x.

Decesari, S., M. C. Facchini, S. Fuzzi, and E. Tagliavini (2000), Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach, *J. Geophys. Res.*, *105*(D1), doi:200010.1029/1999JD900950.

Decesari, S. et al. (2006), Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*(2), 375-402, doi:10.5194/acp-6-375-2006.

Dinar, E., A. Abo Riziq, C. Spindler, C. Erlick, G. Kiss, and Y. Rudich (2008), The complex refractive index of atmospheric and model humic-like substances (HULIS) retrieved by a cavity ring down aerosol spectrometer (CRD-AS), *Faraday Discuss.*, *137*, 279, doi:10.1039/b703111d.

El Haddad, I. and al. (2009), Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France, *Atmos. Environ.*, *43*(39), 6190-6198, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.001.

Ervens, B., B. J. Turpin, and R. J. Weber (2011), Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies, *Atmos. Chem. Phys.*, *11*(21), 11069-11102, doi:10.5194/acp-11-11069-2011.

Facchini, M. C., S. Decesari, M. Mircea, S. Fuzzi, and G. Loglio (2000), Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition, *Atmos. Environ.*, *34*(28), 4853-4857, doi:10.1016/S1352-2310(00)00237-5.

Fagerli, H., M. Legrand, S. Preunkert, V. Vestreng, D. Simpson, and M. Cerqueira (2007), Modeling historical long-term trends of sulfate, ammonium, and elemental carbon over Europe: A comparison with ice core records in the Alps, *J. Geophys. Res.*, *112*, D23S13, doi:10.1029/2006JD008044.

Feczko, T., H. Puxbaum, A. Kasper-Giebl, M. Handler, A. Limbeck, A. Gelencsér, C. Pio, S. Preunkert, and M. Legrand (2007), Determination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in Europe, *J. Geophys. Res.*, *112*, doi:200710.1029/2006JD008331.

Fernandes, S. D., N. M. Trautmann, D. G. Streets, C. A. Roden, and T. C. Bond (2007), Global biofuel use, 1850-2000, *Glob. Biogeochem. Cycle*, *21*(2), doi:10.1029/2006GB002836.

Fuzzi, S. et al. (2006), Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*, 2017-2038.

Gelencsér, A., A. Hoffer, Z. Krivácsy, G. Kiss, A. Molnár, and E. Mészáros (2002), On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol, *J. Geophys. Res.*, *107*, doi:200210.1029/2001JD001299.

Gelencsér, A., B. May, D. Simpson, A. Sanchez-Ochoa, A. Kasper-Giebl, H. Puxbaum, A. Caseiro, C. Pio, and M. Legrand (2007), Source apportionment of PM2.5 organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, *112*(D23), doi:10.1029/2006JD008094.

Goldstein, A. H., and I. E. Galbally (2007), Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, *41*(5), 1514–1521, doi:10.1021/es072476p.

Graber, E. R., and Y. Rudich (2006), Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review, *Atmos. Chem. Phys.*, *6*(3), 729-753, doi:10.5194/acp-6-729-2006.

Guenther, A. et al. (1995), A Global-Model of Natural Volatile Organic-Compound Emissions, *J. Geophys. Res.*, *100*(D5), 8873-8892, doi:10.1029/94JD02950.

Guenther, A. (1997), Seasonal and spatial variations in natural volatile organic compound emissions, *Ecol. Appl.*, *7*(1), 34-45, doi:10.2307/2269405.

Hammer, S., D. Wagenbach, S. Preunkert, C. Pio, C. Schlosser, and F. Meinhardt (2007), Lead-210 observations within CARBOSOL: A diagnostic tool for assessing the spatiotemporal variability of related chemical aerosol species?, *J. Geophys. Res.*, *112*(D23), doi:10.1029/2006JD008065.

Havers, N., P. Burba, J. Lambert, and D. Klockow (1998), Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter, *J. Atmos. Chem.*, *29*(1), 45-54, doi:10.1023/A:1005875225800.

Hoffer, A., G. Kiss, M. Blazsó, and A. Gelencsér (2004), Chemical characterization of humic-like substances (HULIS) formed from a lignin-type precursor in model cloud water, *Geophys. Res. Lett.*, *31*, doi:200410.1029/2003GL018962.

Ito, A., and J. E. Penner (2005), Historical emissions of carbonaceous aerosols from biomass and fossil fuel burning for the period 1870-2000, *Glob. Biogeochem. Cycle*, *19*(2), doi:10.1029/2004GB002374.

Jang, M. S., and R. M. Kamens (2001), Atmospheric secondary aerosol formation by heterogeneous reactions of aldehydes in the presence of a sulfuric acid aerosol catalyst, *Environ. Sci. Technol.*, *35*(24), 4758-4766, doi:10.1021/es010790s.

Junker, C., and C. Liousse (2008), A global emission inventory of carbonaceous aerosol from historic records of fossil fuel and biofuel consumption for the period 1860–1997, *Atmos. Chem. Phys.*, *8*(5), 1195-1207, doi:10.5194/acp-8-1195-2008.

Kalberer, M. et al. (2004), Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols, *Science*, *303*(5664), 1659-1662, doi:10.1126/science.1092185.

Kanakidou, M., K. Tsigaridis, F. J. Dentener, and P. J. Crutzen (2000), Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation, *J. Geophys. Res.*, *105*(D7), 9243-9354, doi:10.1029/1999JD901148.

Kanakidou, M. et al. (2005), Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, *5*(4), 1053-1123, doi:10.5194/acp-5-1053-2005.

Kiss, G., E. Tombácz, and H.-C. Hansson (2005), Surface Tension Effects of Humic-Like Substances in the Aqueous Extract of Tropospheric Fine Aerosol, *J. Atmos. Chem.*, *50*(3), 279-294, doi:10.1007/s10874-005-5079-5.

Kiss, G., B. Varga, I. Galambos, and I. Ganszky (2002), Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol, *J. Geophys. Res.*, *107*, doi:200210.1029/2001JD000603.

Krivácsy, Z. et al. (2000), Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis, *Atmos. Environ.*, *34*(25), 4273-4281, doi:10.1016/S1352-2310(00)00211-9.

Krivácsy, Z., G. Kiss, D. Ceburnis, G. Jennings, W. Maenhaut, I. Salma, and D. Shooter (2008), Study of water-soluble atmospheric humic matter in urban and marine environments, *Atmos. Res.*, *87*(1), 1-12, doi:10.1016/j.atmosres.2007.04.005.

Legrand, M., and P. Mayewski (1997), Glaciochemistry of polar ice cores: A review, *Reviews of Geophysics*, *35*, 219-243.

Legrand, M., S. Preunkert, D. Wagenbach, H. Cachier, and H. Puxbaum (2003), A historical record of formate and acetate from a high-elevation Alpine glacier: Implications for their

natural versus anthropogenic budgets at the European scale, *J. Geophys. Res.*, *108*(D24), doi:10.1029/2003JD003594.

Legrand, M., S. Preunkert, M. Schock, M. Cerqueira, A. Kasper-Giebl, J. Afonso, C. Pio, A. Gelencsér, and I. Dombrowski-Etchevers (2007a), Major 20th century changes of carbonaceous aerosol components (EC, WinOC, DOC, HULIS, carboxylic acids, and cellulose) derived from Alpine ice cores, *J. Geophys. Res.*, *112*, doi:200710.1029/2006JD008080.

Legrand, M., S. Preunkert, T. Oliveira, C. A. Pio, S. Hammer, A. Gelencsér, A. Kasper-Giebl, and P. Laj (2007b), Origin of C2–C5 dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect, *J. Geophys. Res.*, *112*, doi:200710.1029/2006JD008019.

Legrand, M., and H. Puxbaum (2007), Summary of the CARBOSOL project: Present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe, *J. Geophys. Res.*, *112*(D23), doi:10.1029/2006JD008271.

Legrand, M., S. Preunkert, B. May, J. Guilhermet, H. Hoffmann and D. Wagenbach, Major 20th century changes of the content and chemical speciation of organic carbon archived in Alpine ice cores: implications for the long-term change of organic aerosol over Europe, this issue.

Liao, H., W.-T. Chen, and J. H. Seinfeld (2006), Role of climate change in global predictions of future tropospheric ozone and aerosols, *J. Geophys. Res.*, *111*, doi:200610.1029/2005JD006852.

Lim, Y. B., Y. Tan, M. J. Perri, S. P. Seitzinger, and B. J. Turpin (2010), Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(21), 10521-10539, doi:10.5194/acp-10-10521-2010.

Limbeck, A., M. Kulmala, and H. Puxbaum (2003), Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles, *Geophys. Res. Lett.*, *30*, doi:200310.1029/2003GL017738.

Liu, Y., A. Monod, T. Tritscher, A. P. Praplan, P. F. DeCarlo, B. Temime-Roussel, E. Quivet, N. Marchand, J. Dommen, eand U. Baltensperger (2012), Aqueous phase processing of secondary organic aerosol from isoprene photooxidation, *Atmos. Chem. Phys.*, *12*(13), 5879-5895, doi:10.5194/acp-12-5879-2012.

Mayol-Bracero, O. L., P. Guyon, B. Graham, G. Roberts, M. O. Andreae, S. Decesari, M. C. Facchini, S. Fuzzi, and P. Artaxo (2002), Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction, *J. Geophys. Res.*, *107*, doi:200210.1029/2001JD000522.

Nozière, B., and A. Córdova (2008), A Kinetic and Mechanistic Study of the Amino Acid Catalyzed Aldol Condensation of Acetaldehyde in Aqueous and Salt Solutions, *J. Phys. Chem. A*, *112*(13), 2827–2837, doi:10.1021/jp7096845.

Nozière, B., D. Voisin, C. A. Longfellow, H. Friedli, B. E. Henry, and D. R. Hanson (2006), The uptake of methyl vinyl ketone, methacrolein, and 2-methyl-3-butene-2-ol onto sulfuric acid solutions, *J. Phys. Chem. A*, *110*(7), 2387-2395, doi:10.1021/jp055899.

Nozière, B., P. Dziedzic, and A. Cordova (2007), Formation of secondary light-absorbing "fulvic-like'' oligomers: A common process in aqueous and ionic atmospheric particles?, *Geophys. Res. Lett.*, *34*(21), doi:10.1029/2007GL031300.

Nozière, B., P. Dziedzic, and A. Cordova (2009), Products and Kinetics of the Liquid-Phase Reaction of Glyoxal Catalyzed by Ammonium Ions (NH_4^+), *J. Phys. Chem. A*, *113*(1), 231-237, doi:10.1021/jp8078293.

Nozière, B., P. Dziedzic, and A. Cordova (2010), Inorganic ammonium salts and carbonate salts are efficient catalysts for aldol condensation in atmospheric aerosols, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *12*(15), 3864-3872, doi:10.1039/b924443c.

Pacifico, F. et al. (2011), Evaluation of a photosynthesis-based biogenic isoprene emission scheme in JULES and simulation of isoprene emissions under present-day climate conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, *11*(9), 4371-4389, doi:10.5194/acp-11-4371-2011.

Pio, C. A. et al. (2007), Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe, *J. Geophys. Res.*, *112*, doi:200710.1029/2006JD008038.

Preunkert, S., M. Legrand, and D. Wagenbach (2001), Sulfate trends in a Col du Dôme (French Alps) ice core: A record of anthropogenic sulfate levels in the European midtroposphere over the twentieth century, *J. Geophys. Res.*, *106*(D23), 31991-32004, doi:10.1029/2001JD000792.

Preunkert, S., D. Wagenbach, M. Legrand, and C. Vincent (2000), Col du Dôme (Mt Blanc Massif, French Alps) suitability for ice-core studies in relation with past atmospheric chemistry over Europe, *Tellus B*, *52*(3), 993-1012, doi:10.1034/j.1600-0889.2000.d01-8.x.

Putaud, J.-P. et al. (2004), A European aerosol phenomenology--2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.*, *38*(16), 2579-2595, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.01.041.

Salma, I., T. Mészáros, W. Maenhaut, E. Vass, and Z. Majer (2010), Chirality and the origin of atmospheric humic-like substances, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *10*(3), 1315-1327, doi:10.5194/acp-10-1315-2010.

Sareen, N., A. N. Schwier, E. L. Shapiro, D. Mitroo, and V. F. McNeill (2010), Secondary organic material formed by methylglyoxal in aqueous aerosol mimics, *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(3), 997-1016.

Schurgers, G., T. Hickler, P. A. Miller, and A. Arneth (2009), European emissions of isoprene and monoterpenes from the Last Glacial Maximum to present, *Biogeosciences*, *6*(12), 2779-2797, doi:10.5194/bg-6-2779-2009.

Simpson, D., K. E. Yttri, Z. Klimont, K. Kupiainen, A. Caseiro, A. Gelencsèr, C. Pio, H. Puxbaum, and M. Legrand (2007), Modeling carbonaceous aerosol over Europe: Analysis of

the CARBOSOL and EMEP EC/OC campaigns, *J. Geophys. Res.*, *112*(D23), doi:10.1029/2006JD008158.

Sun, Y. L., Q. Zhang, C. Anastasio, and J. Sun (2010), Insights into secondary organic aerosol formed via aqueous-phase reactions of phenolic compounds based on high resolution mass spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(10), 4809-4822, doi:10.5194/acp-10-4809-2010.

Tan, Y., A. G. Carlton, S. P. Seitzinger, and B. J. Turpin (2010), SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: Measurement and prediction of key products, *Atmos. Environ.*, *44*(39), 5218-5226, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.045.

Turpin, B. J., P. Saxena, and E. Andrews (2000), Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmos. Environ.*, *34*(18), 2983-3013, doi:10.1016/S1352-2310(99)00501-4.

Young, P. J., A. Arneth, G. Schurgers, G. Zeng, and J. A. Pyle (2009), The CO_2 inhibition of terrestrial isoprene emission significantly affects future ozone projections, *Atmos. Chem. Phys.*, *9*(8), 2793-2803, doi:10.5194/acp-9-2793-2009.

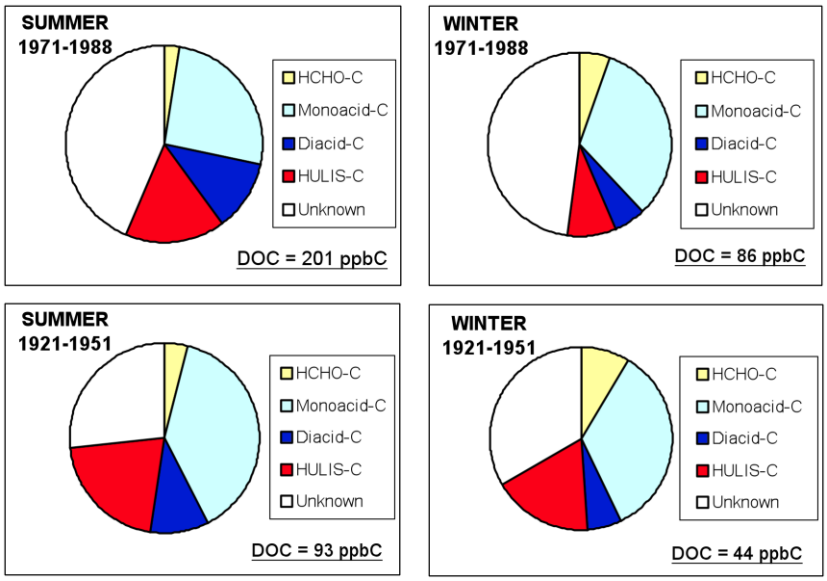
Annexe D : Implication des $HULIS_{WS}$ dans la compréhension du signal en DOC au cours du XXème siècle.

La mesure des $HULIS_{WS}$ dans la carotte de glace du col du Dôme était inscrite dans un projet plus large d'étude du carbone organique dissous (DOC), de l'évolution de sa charge et de sa spéciation, dans la glace Alpine. L'objectif in fine était ici de remonter à la fraction de DOC de la glace Alpine attribuable à l'aérosol atmosphérique organique soluble dans l'eau (WSOC) (l'autre fraction étant liée à des gaz organiques solubles dans l'eau), et d'en examiner leur tendance au cours du XXème siècle. Nos travaux sur les $HULIS_{WS}$ ont de fait contribué à cette étude du DOC dont j'en résume ici les principales conclusions.

⇒ Nos mesures de $HULIS_{WS}$, réalisées pour la première fois dans la glace en termes de masse de carbone, sont venues compléter avantageusement la spéciation chimique qui ne concernait jusqu'ici que les acides monocarboxyliques en C1-C3 et dicarboxyliques en C2-C5 ainsi que le formaldéhyde.

⇒ Comme résumé sur la Figure ci-dessous, la spéciation chimique ainsi obtenue couvre 53-57% du contenu en DOC des couches de glace correspondantes aux années 1971-1988. Ce pourcentage devient plus élevé encore (67 à 73%) pour la glace datant de la première partie du XXème siècle. La fraction chimiquement identifiée dans cette étude est beaucoup plus importante que celles obtenues dans les études antérieures du contenu en DOC d'hydrométéores (précipitation, eau de nuage).

⇒ Les $HULIS_{WS}$ ont une contribution comprise entre 10 et 20 % au DOC suivant la période et la saison considérée, cette contribution étant plus forte en été qu'en hiver. Ils représentent, devant les diacides en C2-C5, la fraction chimiquement identifiée la plus abondante du WSOC.



Budget et évolution du DOC dans la glace de glace du col du Dôme. Adapté de Legrand et al. soumis.

⇒ Cette spéciation assez large du DOC de la glace a permis d'estimer la partie de celui-ci lié à la présence de WSOC. *Legrand et al.* ont ainsi pu montré que cette fraction (appelée WSOC*) inclue les diacides, les HULIS et l'essentiel de la fraction non identifiée (voir la Figure ci-dessus).

⇒ Cette fraction WSOC* du DOC lié à l'aérosol atmosphérique augmente d'un facteur 3 (en été) et 2 (en hiver) entre 1920 et 1990.

⇒ Concernant la tendance d'été, les mesures de ^{14}C réalisées sur le DOC de la glace (companion paper de *May et al.* [this issue]) suggèrent que seulement 15% de l'augmentation du WSOC* sont dus aux combustions de combustibles fossiles, 85% étant du à une augmentation d'espèces issues de la biosphère vivante (*Legrand et al.*, soumis).

⇒ L'absence de mesure de ^{14}C dans la glace d'hiver restreint la discussion aux composés chimiquement identifiés comme les HULIS et les diacides. Nos conclusions sur la stabilité des émissions liées au chauffage au bois au cours des 80 dernières années en Europe sont cohérentes avec la faible tendance des diacides également observée en hiver par *Legrand et al.*.

Annexe E : Major 20th century changes of the content and chemical speciation of organic carbon archived in Alpine ice cores: implications for the long-term change of organic aerosol over Europe.

Major 20th century changes of the content and chemical speciation of organic carbon archived in Alpine ice cores: implications for the long-term change of organic aerosol over Europe.

M. Legrand[1], S. Preunkert[1], B. May[2], J. Guilhermet[1], H. Hoffman[2], and D. Wagenbach[2]

[1] UJF-Grenoble 1/CNRS, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) UMR 5183, Grenoble, F-38041, France

[2] Institut für Umweltphysik, Ruprecht Karls-Universitat Heidelberg, Heidelberg, Germany

Abstract.
Dissolved organic carbon (DOC) and an extended array of organic compounds were investigated in an Alpine ice core covering the 1920-1988 time period. Based on this, a reconstruction was made of the long-term trends of water-soluble organic carbon (WSOC) aerosol in the European atmosphere. It is shown that light mono- and di-carboxylates, HULIS (HUmic LIke Substances), and formaldehyde, account together for more than half of the DOC content of ice. This extended chemical speciation of DOC is used to estimate the DOC fraction present in ice that is related to water-soluble organic carbon aerosol and its change over the past. It is suggested that after World War II the WSOC levels have been enhanced by a factor of 2 and 3 in winter and summer, respectively. In summer, the fossil fuel contribution to the enhancement is estimated to be rather small, suggesting that it arises mainly from an increase in biogenic sources of WSOC.

ANNEXE E

1. Introduction.

The reconstruction of the changing atmospheric aerosol load and composition from the present polluted atmosphere back to preindustrial times, and the evaluation of the subsequent radiative impact are strongly needed to improve our understanding and to forecast future climate, particularly at regional scales. Although carbonaceous matter is recognized as a major constituent of present-day atmospheric aerosol over continents, nearby the surface as well as in the free troposphere (see *Putaud et al.* [2004] and *Pio et al.* [2007] for Europe), there are still major deficits in knowledge with respect to its sources. For instance, the relative contribution of natural and anthropogenic sources to the present-day organic carbon (OC) aerosol as well as the variability of natural sources over the past is not well known. That contrasts with inorganic aerosol like sulfate for which source apportionment (natural versus anthropogenic) has been established and past anthropogenic emission inventories exist (see *Mylona* [1996] for Europe).

The study of chemical impurities trapped in solid precipitation accumulated over the past on cold glaciers represents a unique and powerful way to reconstruct our changing atmosphere from the pre-industrial era to present-day (see *Legrand and Mayewski* [1997] for a review). The potential of high-elevation glaciers present in the Alps in Europe above 4000 m elevation (Mt Rosa and Mt Blanc glaciers) to provide relevant aerosol records was previously evaluated [*Preunkert et al.*, 2000]. On the basis of sulfate, which shows a dramatic post-1950 increase at the scale of Western/Central Europe, the significance of these proxy atmospheric records was assessed [*Preunkert et al.*, 2001] using ice cores extracted nearby the Mt Blanc summit. Furthermore, it was shown that a regional chemistry-transport model, using past emission inventories of SO_2 in Europe, reproduces fairly well the long-term trends of sulfate extracted from Alpine ice cores characterized by an increase between 1920 and 1950, and then a significant decrease over the last decades [*Fagerli et al.*, 2007], suggesting that these archives can indeed help to reduce uncertainties in past emission inventories.

In contrast to inorganic aerosol, information on the load and composition of carbonaceous aerosol archived in ice is still very limited. Focusing on the Alps, several studies have already investigated the long-term trend of the elemental carbon (EC) or black carbon (BC) fraction in ice extracted at different glaciers from Switzerland (Mt Rosa glacier [*Lavanchy et al.*, 1999] and Fiescherhorn glacier [*Jenk et al.*, 2006]) and France (Mt Blanc [*Legrand et al.*, 2007a]). The reconstruction of past changes of OC preserved in ice is a challenge since only the water insoluble organic carbon (WinOC) fraction can be measured directly in ice, while the dissolved organic carbon (DOC) content measured in ice represents both the water-soluble organic carbon (WSOC) aerosol and water-soluble organic gases. It has to be emphasized that in the European atmosphere WSOC aerosol generally dominates WinOC aerosol [*Pio et al.*, 2007]. In spite of these difficulties, the pioneer study from *Legrand et al.* [2007a] suggested that in the Alps the DOC ice record together with the one of light carboxylates might allow reconstruction of past WSOC changes over Europe. Though preliminary, this first attempt achieved on a discontinuous selection of summer samples suggested that the levels of OC aerosol have been enhanced by a factor of 2 to 3 after 1950 [*Legrand et al.*, 2007a]. In this study only a small fraction of organic carbon aerosol was identified, namely C_2-C_5 dicarboxylic acids that represent less than 10% of the DOC content of ice. HUmic LIke Substances (HULIS) were also measured in ice but with a method that does not allow an accurate evaluation of their contribution in terms of carbon mass.

With the aim to reconstruct past changes of atmospheric WSOC aerosols over Europe, an extended array of organic species were investigated in ice cores drilled at the Mt Blanc site. This includes continuous records of dissolved organic carbon (DOC), C_1-C_3 monocarboxylates, C_2-C_5 dicarboxylates, formaldehyde, and for the first time HULIS, that were measured on a carbon mass basis. Furthermore, an innovative approach based on ^{14}C

measurements in DOC was deployed to investigate the cause of past DOC changes. Data are discussed in 3 companion papers of which this is one. The present paper reports on the chemical speciation of DOC present in ice. From that, the fraction of DOC present in ice that is related to water-soluble organic carbon aerosol is estimated and its change over the past is discussed. The second paper discusses the ^{14}C signature of the DOC present in ice deposited over the 1945-1990 time period in order to quantify fossil fuel versus biogenic fractions and also to distinguish between biomass burning and living biosphere emissions [*May et al.*, this issue]. The third paper examines changes of the most abundant chemically identified WSOC aerosol fraction contributing to the DOC ice content, namely HULIS. Data are discussed in terms of atmospheric HULIS budget over Europe that remains still poorly understood [*Guilhermet et al.*, this issue].

2. Ice Core Dating

A 124 m long ice core (hereafter denoted CDK) was drilled in 2004 at the Col du Dôme (4250 m asl), located nearby the Mont Blanc summit (French Alps). The CDK ice core was drilled at virtually the same place as the C10 ice core (126 m long) extracted in 1994. The overall glacio-chemical setting of the Col du Dôme site and the accurate dating of the C10 ice core are described in *Preunkert et al.* [2000]. The C10 ice core was already successfully used to investigate the long-term trends of various atmospheric species (see e.g. *Preunkert et al.* [2001] for sulfate, *Preunkert et al.* [2003] for nitrate). In a first step, the dating of the CDK ice core was attempted by counting annual layers along the ammonium depth profile as done for the C10 ice core and by comparing the depth stratigraphies of major ions (e.g. sulfate and nitrate) with the ones of the well dated C10 ice core. Based on examination of the ammonium profile, each annual layer was divided into two parts corresponding to winter and summer snow deposition following the procedure detailed in *Preunkert et al.* [2000]. From that, the individual means of summer and winter half years were calculated for major ions. As seen in Figure 1, from the surface down to 65.5 meters water equivalent (mwe) the annual layer thickness of the CDK ice core decreases from 3 to 1 mwe (i.e. a factor of 3) similarly to what was observed at corresponding depths along the C10 ice core. Along this upper part of the CDK ice core summer half year means of sulfate and nitrate are in very good agreement with the ones of the C10 ice core over the overlapping time period (1970-1994) (Figure 1).

However, at 65.5 mwe the ammonium seasonal cycle suddenly vanishes and sulfate and nitrate exhibit unexpected low values (70 and 35 ppb, respectively) (not shown). These values are closer to typical winter values in the 60's (75 ppb for sulfate [*Preunkert et al.*, 2001], and 37 ppb for nitrate [*Preunkert et al.*, 2003]) than to summer values (400 ppb for sulfate and 150 ppb for nitrate, Figure 1). At ~68 mwe the seasonal signature of ammonium recovers and remains easily detectable down to 91.5 mwe. As seen in Figure 1 the summer half year means of sulfate and nitrate at ~68 mwe are significantly lower than those observed at 65.5 mwe and are similar to those found around 1950-1955 in the C10 ice core, respectively.

To obtain further information on the age of CDK ice layers we measured tritium, a species commonly used to identify the 1963 and 1954 time horizons corresponding to atmospheric nuclear tests. CDK tritium data are compared in Figure 1 with the tritium record of a well-dated ice core from the Fiescherhorn glacier Swiss Alps [*Schotterer et al.*, 1997]. The CDK ice located below 67.5 mwe contains less than 1 TU tritium, confirming that it was deposited prior to 1954. Between 65.5 and 67.5 mwe tritium levels remained close to 30 TU suggesting that these layers are younger than 1954 and older than 1970, but that ice layers corresponding to the main bomb peak were definitely missing (Figure 1). In addition, the expected annual layer thickness close to 0.7 mwe between 1954 and 1970 (as seen in the C10 ice core, Figure 1) is found to be some 4 times lower in the CDK core (0.16 mwe calculated if 16 years have been stored between 65.5 mwe and 68 mwe). Therefore, it seems that the

continuity of the ice layer chronology is disturbed in the CDK ice core between 65.5 and 68 mwe. That is also supported by comparison of the ^{210}Pb inventory of CDK (personal communication A. Waldner, 2011) with the one of C10 [*Vincent et al.*, 1997]. To conclude, the detailed ion profiles as well as the ^{210}Pb inventories suggest in combination with glaciological evidence [*Vincent et al.*, 1997] that a crevasse system might have recently developed or changed upstream of the borehole, having caused a hiatus in the stratigraphy of the CDK ice core which does not exist in the C10 ice core drilled 10 years before.

As stated above, CDK ice located below 67.5 mwe was deposited prior to 1954 and shows annual variations down to 91.5 mwe. To achieve the dating for this part of the CDK core, the stratigraphies of various species (raw as well as smoothed data of ammonium, nitrate, sulfate, calcium, and others) were compared those of the C10 core. In this way, several common features in the shape of the seasonal signals and the appearance of Saharan dust events were recognized in the two cores permitting to scale down the CDK depth profile on the well-dated C10 one. It is found that the CDK layers deposited between 86.0 and 67.5 mwe cover the 1925-1954 time period with an uncertainty of ± 3 years. It has to be emphasized that we can exclude the occurrence of another hiatus over this time period. Indeed, examination of fluoride in the CDK layers indicates a rapid increase of levels between 1930 and 1940 as already seen in the C10 core following the growing release of fluoride by aluminium smelters [*Preunkert et al.* , 2001].

The DOC content and its chemically identified fractions (HCHO, mono- and dicarboxylates, and HULIS) were investigated along the well-dated (from around 1920 to the recent decades) and seasonally resolved parts of the CDK ice core. As discussed in the next section, cleaning of samples for DOC determinations can only be applied to ice material but not to firn, a porous material, present from the surface down to 58 m depth (i.e. 38.5 mwe).

In order to investigate the 1955-1970 time period that is not well preserved in the CDK core, additional ice samples from the C11 core (140 m long), of which discontinuous sections are still available, were used to investigate the different organic species and DOC as well as for ^{14}C investigations around the 1963 bomb peak [*May et al.*, this issue]. Drilled in 1994 as twin ice core of C10 less than 50 m away from the latter one, the C11 ice core was found as C10 to have well recorded the 1925-1994 years [*Legrand et al.*, 2007a]. For CDK as well as C11, the dating accuracy depends on depth and to the proximity of identified time markers. The dating of both ice cores is estimated to be better than ± 2 years after 1954, ± 4 years in the 1940's, and ± 6 years around 1920.

3. Methods

3.1. Ice core samplings and analytical methods

The dissolved organic content (DOC) of ice samples was determined by using a commercial Phoenix 8000 device (Teledyne Tekmar company), which was modified by *Preunkert et al.* [2011] to allow DOC determinations at the level of a few ppbC. In brief, the liquid sample is first mixed with phosphoric acid and sparged to drive off inorganic carbon. Next, the sample is transferred to a reactor where an UV lamp together with the use of synthetic air as a carrier gas oxidizes organic carbon into CO_2 hereafter quantified in a Non-Dispersive Infrared (NDIR) detector. At least 3 to 5 device blanks were made per day showing typical mean (± 1 σ) of 25 ± 1.5 ppbC. This mean blank value was subtracted from sample values. Taken as twice the variability of the blanks made over a day, the detection limit is ~ 5 ppbC. The typical uncertainty of the DOC determination calculated by considering uncertainty of the calibration curve and variability of the blank value is less than 10% for summer samples that contain more than 50 ppbC of DOC. Due to the blank variability the uncertainty of winter samples reaches 20% in samples containing around 20 ppbC of DOC.

ANNEXE E

To remove contamination from ice prior to DOC analysis, we applied the procedure from *Preunkert et al.* [2011] who developed a special glass device in which pieces of ice are washed with ultrapure water and kept melting. During sample melting an inert gas atmosphere is maintained inside the glass receptacle to prevent contact of sample with ambient air of the lab. DOC determinations were made on 524 pieces of ice covering winter (125 samples) and summer (396 samples) ice layers deposited over the two well dated ice parts of the CDK core (i.e. from 1921 to 1951 and from 1971 to 1988). The length of individual pieces of ice range from 20 to 30 cm over the 1971-1988 time period and 4 to 6 cm over the 1921-1951 one. 26 additional ice samples from the C11 ice core were analyzed to cover winters 1952, 53, 58, 60, and 63, and summers 1954, 60, 62, and 65.

For cations a Dionex ICS 1000 chromatograph equipped with a CS12 separator column was used. Anions were quantified with a Dionex DX600 chromatograph equipped with an AS11 separator column and a gradient pump system allowing the determination of inorganic species such as sulfate and nitrate as well as short-chain carboxylates. Determined monocarboxylates include formate ($HCOO^-$), lactate ($CH_3CHOHCOO^-$), acetate (CH_3COO^-), glycolate (CH_2OHCOO^-), and glyoxylate ($CHOCOO^-$). Investigated dicarboxylates are oxalate ($^-OOCCOO^-$), malate ($^-OOCCH_2CHOHCOO^-$), malonate ($^-OOCCH_2COO^-$), succinate ($^-OOC(CH_2)_2COO^-$), and glutarate ($^-OOC(CH_2)_3COO^-$). Detection limits are close to 0.1 ppb for most carboxylates. The blank of the ice decontamination procedure was less than 0.5 ppb for all carboxylates. The detection limits for major ions like ammonium, nitrate, and sulfate are close to 1 ppb. Ions were determined on 8-10 cm long pieces of snow and ice from the surface down to 83 m depth (i.e. the 1971-2004 time period). Further down, the length of ice pieces was reduced from 5 to 2.5 cm. A total of 1800 samples were analyzed among which 800 samples cover the two well-dated ice parts of the core (1921-1951 and 1971-1988) were cleaned under a clean air bench located in a cold room (-15°C) using an electric plane device. 90 additional ice samples from the C11 ice core were analyzed to cover winters 1952, 53, 58, 60, and 63, and summers 1954, 60, 62, and 65.

Water-soluble HULIS were extracted by using a DEAE (Diethylaminoethyl) resin and the quantification of the organic carbon content of the HULIS fraction was made with a Shimadzu TOC analyzer. As detailed by *Guilhermert et al.* [this issue], the required sample volume ranges between 60 and 140 mL for summer and up to 180 mL for winter, respectively. Pieces of ice dedicated to HULIS determination were decontaminated in a clean room by washing them in three successive baths of ultrapure water produced by a Maxima HPLC system (Elga, High Wycome Bucks, England) that was fed with ultrapure water from a Milli-Q 10 TS system (Millipore, Bedford, MA). During the cleaning procedure around 20% of the outer ice layer was removed. With a total of 220 samples the resolution of the HULIS profile is lower than the ones of ions and DOC but still high enough to allow seasonal dissection. As for DOC, additional ice samples from the C11 ice core were analyzed to cover winters 1952, 53, 58, 60, and 63, and summers 1954, 60, 62, and 65.

HCHO was measured by a fluorimetric method based on the liquid phase reaction of formaldehyde with acetyl acetone and a CH_3COONH_4-CH_3COOH mixture (Hantzsch reagent). The analyzer (Aerolaser AL4021) has a detection limit of 0.1 ppb. Blank values of the decontamination procedure were below 1 ppb. In contrast to all other investigated species no seasonality was detected for HCHO, likely due to post-depositional diffusion of this volatile species. Therefore HCHO was measured in a very low time resolution. The two well-dated ice parts of the core (1921-1951 and 1971-1988)) were covered by 60 HCHO determinations in pooled aliquots of remaining sample liquid from ion chromatography analysis.

3.2. Ancillary data set

Within the discussion of ice core data, we will refer to two sets of atmospheric aerosol data. First, with the aim to relate the obtained chemical speciation of DOC present in ice with the one of atmospheric organic carbon aerosol, we examined the chemical composition of WSOC aerosol on a selected set of 21 high volume filters collected in Europe during the CARBOSOL project [*Legrand and Puxbaum*, 2007] (Table 1). The filters were already well characterized by *Pio et al.* [2007] for WSOC and inorganic ions, and by *Legrand et al.* [2007b] for C2-C5 diacids. Furthermore, water soluble HULIS were measured on these filters with the same method (DEAE) as the one used to measure water soluble HULIS in the ice core (see section 3.1). This will allow comparing the chemical speciation of atmospheric WSOC over Europe directly with the one of the DOC content of Alpine ice.

Second, we will use data from high volume aerosol filters (circular quartz filters, Gelman Pallflex Tissuquartz 2500QAT-UP, 15 cm diameter) collected in June 2010 at the Puy de Dôme (1450 m asl, centre of France) site. The sampling was achieved continuously with a flow rate of 1.1 m^3 min^{-1} during 3 days and 3 nights from the 22nd of June 17:00 to the 25th of June 19:00. Weather conditions remained unusually cold and wet in France from 15th June to 21st June and the recovery of fine (sunny) weather conditions coincided with the start of the sampling period. As seen in Figure 2, the sampling period started with air masses arriving at the Puy de Dôme coming from the high latitudes of the North Atlantic Ocean rapidly replaced by air masses coming from Scandinavia/Denmark through Germany. At the same time mid-day temperatures regularly rose in France, for instance from 18°C June 22nd to 27°C June 26th at Clermont-Ferrand located in the centre of France, 5 km from the Puy de Dôme site. The filters were analyzed for sulfate, WSOC and its ^{14}C content (after removing the inorganic carbon fraction), C2-C5 diacids, and water soluble HULIS (Table 2). As discussed in section 7.1, data clearly reveal that encountered weather conditions have favored a strengthening of WSOC aerosol biogenic sources. That permits to highlight the chemical composition of a pure biogenic WSOC aerosol present in the atmosphere in summer at a European mountain site.

4. Data presentation

For interpreting long-term chemical records extracted from a small-scale glacier like the Col du Dome in terms of past atmospheric chemistry, special caution has to be paid to systematic changes in the snow deposition characteristics upstream to the drill site. As shown by *Preunkert et al.* [2000] along the C10 ice core for instance, the ratio of winter to summer net snow accumulation is decreasing from 1 near the surface to 0.5 at 74 mwe. This effect is due to the systematic change of the surface topography upstream to the borehole. Thus, and since numerous atmospheric studies carried out at elevated sites in Europe have revealed a well-marked summer maximum of concentrations of various species in relation to a more efficient upward advection of air masses from the boundary layer in summer than in winter [*Legrand et al.*, 2005; *Pio et al., 2007*; *Hammer et al.*, 2007], such a glaciological forcing would induce a non-atmospheric effect in ice core records there. Therefore, and taking advantage of a good preservation of the seasonal signal down the length of the ice core, we will try to examine separately winter and summer long term trends, as done in previous studies dealing with the long-term trends of inorganic species.

Figure 3 compares the CDK record of ammonium, i.e. the reference species of seasonal cycle, and those of organics. It appears that the DOC signal, as well as its different sub-fractions defined section 5, remain seasonally resolved back to ~ 1920 (except, as discussed in section 2, between 1955 and 1970). Therefore data were dissected in summer and winter snow sections and averaged in half-year means (Figure 4) on the basis of the ammonium record.

As seen in Figure 4, investigated ice core samples cover the key periods of the history of the inorganic pollution over Europe. As already discussed by *Preunkert et al.* [2001], the regular increase of both summer and winter sulfate levels from 1925 to 1980 followed by a decrease resulting from improvement in the quality of fuel and emission abatements [*Mylona*, 1996] can be seen in the Col du Dôme ice archives. Conversely, as discussed by *Preunkert et al.* [2003], the nitrate levels show a persistent increase until 1995. Interestingly, the CDK ice core data, which enlarge the covered time period with respect to the previous Col du Dôme ice core studies, indicate that sulfate continues to decrease from 1995 to 2004 in agreement with a lasting reduction of SO_2 in Western Europe until the beginning of the 20th century whereas nitrate started to decrease after 1995 consistently with the decrease of NO emissions from vehicles [*Vestreng and Klein*, 2002].

5. The Chemical Speciation of the Organic Carbon in Ice

From our extended investigation of organic compounds, including for the first time water-soluble HULIS measurements, we first examine the contribution of these different organic compounds to the DOC amount present in the ice.

As mentioned in section 4 the DOC content and the different organic fractions that were investigated exhibit a clear seasonal cycle (Figure 3). That is true for the sum of C1-C3 monocarboxylates, the sum of C2-C5 dicarboxylates, and HULIS. The only identified organic species that reveals no seasonal cycle is formaldehyde but, as discussed later, the contribution of this species to the DOC content remains among the weakest. The unidentified fraction of DOC, hereafter denoted "unknown", calculated by subtracting from the DOC content the carbon levels corresponding to monoacids, diacids, and HULIS, also exhibits a seasonal cycle. The respective contribution of the different organic fractions to the DOC content is reported on a seasonal basis in Figure 5 for the 1921-1951 and 1971-1988 time periods.

Though HULIS are a class of compounds rather than a single species, to our knowledge, the chemical speciation of the DOC content in ice we report in Figure 5 represents the unique case for which more than half of the DOC content in a hydrometeor is chemically identified. Indeed, light mono- and di-carboxylates, HULIS, and formaldehyde, account together for 53-57% of the DOC content in ice corresponding to 1971-1988. This percentage becomes even higher (67 to 73%) in ice corresponding to the first part of the 20th century (1921-1951).

Monoacids together with diacids contribute 38% and 44% of the DOC in ice corresponding to the 1971-1988 and 1921-1951 years (annual mean values), respectively. The contribution of monocarboxylic acids is three times larger than that of dicarboxylic acids, formic acid alone representing on average half of monocarboxylic acids (i.e. 15% of DOC). As already pointed out by *Legrand et al.* [2007a] the contribution of these organic acids to the DOC content of ice is relatively large compared to what is generally seen in precipitation at lower-elevation sites in Europe. For example in cloud water samples monocarboxylates and dicarboxylates account together for 10% of DOC at Puy de Dôme [*Marinoni et al.*, 2004] located at 1450 m elevation and at Mount Rax (70 km southwest of Vienna, 2000 m asl, Austria) [*Löflund et al.*, 2002]. *Legrand et al.* [2007b] showed that the atmospheric abundance of C-diacids relative to WSOC aerosol increases from 4% in summer at surface continental sites to 12% at the Vallot Observatory (4360 m asl) located nearby the Col du Dôme site. In addition, gas phase samplings achieved at this site in summer 2004 indicate a mixing ratio of formic acid close to 0.3 ppbv [*Preunkert et al.*, 2007]. Compared to levels observed by *Puxbaum et al.* [1988] at a semirural surface site in eastern Austria (~1 ppbv) the decrease of this species with elevation is far weaker than that of WSOC aerosol (~2500 ng m^{-3} STP in summer at surface sites [*Pio et al.*, 2007] compared to 150 ng m^{-3} STP at Vallot [*Legrand et al.*, 2007b]). Thus the weaker decrease with elevation of both diacid aerosols and gaseous HCOOH with respect to the WSOC aerosol may account for the rather high contribution of

carboxylic acids to the DOC content of ice at the Col du Dôme compared to those in precipitation at lower-elevation sites. Of course the high fraction of identified species in the DOC of ice is also due to the fact that our study includes water-soluble HULIS, which represent from 9 to 21% of the DOC ice content (Figure 5), and which were rarely analyzed in European precipitation until now (see for instance *Cerqueira et al.* [2010]).

6. The fraction of DOC related to WSOC

As schematized in Figure 6, the DOC content of ice is related to WSOC aerosols as well as organic gases that have been solubilized in precipitation. In order to reconstruct relevant information on the long-term trend of WSOC, we examine in the following which fraction of DOC in ice can be attributed to atmospheric WSOC aerosol.

Among identified species that contribute to the DOC ice content (Figure 5), formaldehyde and C1-C3 mono-carboxylic acids are organic gases that have been solubilised in precipitation, whereas C2-C5 dicarboxylic acids and HULIS represent a part of WSOC aerosol. Among short-chain organic gases present in the atmosphere, those having a polar character like monocarboxylic acids, alcohols, aldehydes and ketones can be incorporated in snow and ice and contribute to the DOC level in ice. Given their atmospheric abundance and solubility in water, formic and acetic acids and to a lesser extent formaldehyde and methanol may significantly contribute to the DOC content of ice. Ketones and aldehydes others than HCHO, with effective Henry's law constants far below the one of HCHO (30 M atm^{-1} for acetone and 14 M atm^{-1} for acetaldehyde against 3200 M atm^{-1} for HCHO, *Staudinger and Roberts* [1996]) would not be trapped significantly by precipitation. Methanol (not measured in this study) is still relatively abundant (a few ppbv, *Jacob et al.* [2005]) in the atmosphere. With a Henry's law constant of 220 M atm^{-1} [*Meylan and Howard*, 1991], this organic gas is still relatively soluble in water and its contribution to the DOC of precipitation can be questioned. Investigations of methanol in hydrometeors are very rare, especially those permitting to evaluate its contribution to the DOC content. With this respect, the study from *Felix* [2008] (available at http://libres.uncg.edu/ir/uncw/f/felixj2008-1.pdf) on rains collected in North Carolina is rather unique. The latter author reports a contribution of methanol to DOC of 1.5% compared to 2% for HCHO, 0.2 % for acetaldehyde, and 8% for formic acid. *Snider and Dawson* [1985] reported an even lower abundance of methanol compared to that of formaldehyde in rains collected at the Santa Rita mountain (1300 m asl, southwestern United States). It is therefore very likely that the determination of light monocarboxylic acids together with that of HCHO in ice permits to quantify most water soluble organic gases contributing to the DOC content of ice, and that the unknown fraction of the DOC is mainly related to atmospheric WSOC aerosol.

If the preceding assumption is correct (i.e. the unknown fraction of DOC in ice is related to atmospheric aerosol), the quantity WSOC* calculated as the sum of HULIS, diacids and unknown in ice would correspond to WSOC atmospheric aerosol. As discussed later in section 7, WSOC* values remain close to 150 ppbC in summer ice layers corresponding to the 1960-1990 time period, while *Legrand et al.* [2007a] reported a mean concentration of 50 ppbC of water insoluble OC (WinOC) in summer ice layers covering the same period. This relative abundance of WSOC* and WinOC in ice (75% and 25%, respectively) can be compared to the relative abundance of water-soluble and water insoluble organic aerosol present in the atmosphere in summer. At the high elevation site of Sonnblick (3106 m asl) *Pio et al.* [2007] found that 40% of atmospheric OC is water insoluble. Comparing air and snow precipitation at that site *Cerqueira et al.* [2010] showed that WSOC is twice more efficiently removed from the atmosphere than WinOC. Given the affinity of species to water, it is legitimate to assume that WSOC is also twice more efficiently scavenged by precipitation than WinOC. If so, the contribution of WinOC to OC (40%) in the atmosphere would be

reduced to 25% in ice by the scavenging process. This excellent consistency between the relative abundance of WSOC and WinOC in air and ice strongly supports our preceding conclusion that the WSOC* quantity corresponds to WSOC atmospheric aerosol and that the contribution of organic gases to the DOC content of ice mainly comes from monocarboxylic acids together with HCHO.

The assumption that the unknown fraction of DOC in ice is related to atmospheric aerosol makes the unknown fraction the dominant part of WSOC* in ice. That is also seen in the atmospheric WSOC aerosol. The chemical speciation of WSOC aerosol in the present-day European atmosphere is reported in Table 1, showing that whatever the site, a very large fraction of WSOC remains chemically unidentified (from 68 to 82 % in summer, and 78 to 88% in winter). Note that the percentage of the unidentified fraction in the present-day WSOC aerosol at Sonnblick is higher (80% in summer 2003, for instance) than the one of the unknown DOC fraction related to WSOC in recent ice (60% in summer 1971-1988, see Table 3). However, as discussed in section 7, the increase in DOC between 1921 and 1988 is mainly due to the increase in the unknown fraction of DOC rather than to diacids and HULIS. If continuing after 1988, this feature of the DOC trend may increase the contribution of the unknown fraction to WSOC* in 2003 ice to become closer to that of the unknown fraction in atmospheric WSOC in 2003.

In view to reconstruct the long-term change of atmospheric WSOC aerosol, we examine in section 7 the long-term winter and summer trends of WSOC*. While the preceding discussion suggests that WSOC* may be related to WSOC atmospheric aerosol, it is possible that it slightly overestimates the importance of the unknown fraction.

7. Long term trends of WSOC inferred from DOC ice core trends

In Table 4 we report the change of the different fractions of DOC including WSOC* from the 1921-1951 to the 1971-1988 time period. Changes are examined separately for winter and summer. Figure 7 shows the summer and winter long-term trend of WSOC* from 1921 to 1988 with the apportionment between the two identified fractions (C2-C5 diacids and HULIS) and the unknown fraction.

In summer, the DOC levels increased from 86 ± 15 ppbC over the 1921-1951 years to 201 ± 57 ppbC over the 1971-1988 years. These values are consistent with the ones reported by *Legrand et al.* [2007a]. Indeed this previous discontinuous study covering ~ 50% of the summer time, reported blank corrected values of 100 ± 15 ppbC and 290 ± 106 ppbC over the 1925-1936 and 1970-1976 years, respectively. Summer WSOC* levels ranging between 30 and 80 ppbC prior to 1950, rapidly increased by a factor of 3 from 1950 to 1960 and then remained close to 150 ppbC in recent times (Table 4).

In winter, DOC levels increased from 26 ± 12 ppbC over the 1921-1951 years to 54 ± 14 ppbC over the 1971-1988 years. As reported in Figure 7, the WSOC* increase mainly resulted from an increase of the unknown fraction, to a lesser extent to diacids and HULIS. Winter WSOC* levels were enhanced by a factor of 2 between the two time periods. At that season the increase was only due to the unknown fraction whereas interestingly no clear trend is detected for diacids and HULIS.

7.1. Origins of the WSOC* summer increase over the 20th century

Possible causes for the DOC increase by some 110 ppbC (with WSOC* accounting for 94 ppbC) seen in the summer CDK ice between the 20's and the late 80's are highlighted by the ^{14}C signature of the DOC ice content investigated by *May et al.* [this issue]. Indeed, taking advantage of the strong variation of atmospheric $^{14}CO_2$ following the bomb peak in 1963, it is possible to investigate potential changes of the sources contributing to the DOC level by distinguishing between fossil fuel combustion, living biosphere or biomass burning [*May et*

al., 2009]. Though it is not straightforward to separate living biosphere from biomass burning or soils, *May et al.* [this issue] clearly concluded by examining the time lag of the $DO^{14}C$ in ice with the $^{14}CO_2$ around the bomb peak that the main biogenic source contributing to the DOC in ice in summer is the living biosphere, while biomass burning represents a very weak source. Furthermore, the 8 summer ice samples investigated for ^{14}C in DOC showed a mean $DO^{14}C$ depletion relative to the atmospheric $^{14}CO_2$ value of 25 ± 9% attributed to fossil fuel sources, deviation being slightly lower (12-19%) in the two summer samples corresponding to the late 40's compared to those in the two more recent summers (24-31% in 1975 and 1990). Though based on a limited number of samples, this might suggest a slight increase of the DOC fossil fuel fraction from the late 40's to the early 90's.

To relate these $DO^{14}C$ data to relevant information for discussing the long-term trend of WSOC*, we need to make assumptions on the sources (i.e. on the ^{14}C signature) of organic gases which also contribute to the DOC in ice. More than 75% of organic gases contributing to DOC in ice are related to the presence of formic and acetic acids. The present-day budgets of these two acids were recently established by *Paulot et al.* [2011], who pointed out the importance of secondary productions from biogenic volatile organic compounds (BVOCs). From the analysis of ^{14}C content of formic and acetic acids in the atmospheric boundary layer at various European sites in 1997-1999, *Glasius et al.* [2001] suggested that more than 80% of these species originate from recent biogenic sources at semi-urban and semi-rural sites. Consistent with that, examining the record of formate and acetate in the C10 ice core, *Legrand et al.* [2003] concluded that prior to 1950 and during the 90's the main origins of formate and acetate are natural. The same authors suggested that a different picture took place between 1965 and 1975 when anthropogenic sources became significant with respect to natural sources likely in relation with increased vehicle emissions of reactive VOCs (carboxylic acids and alkenes). The authors found that the acetate content of ice changed from 15 ppb (i.e. 6 ppbC) to 30 ppb (i.e. 12 ppbC) from 1921-1951 to 1971-1988. For formic acid, they showed that between 1971-1988 around a quarter to a third of formic acid present in the European atmosphere would have had a fossil fuel origin although the increase was not detected in ice in relation with the concomitant increase of the acidity of precipitation. From that, we estimate that of the 98 ppb of formate observed in ice deposited between 1971 and 1988 around 24-33 ppb (i.e. around 8 ppbC) would have a fossil fuel origin. Thus, as seen in Table 5, the fraction of fossil fuel WSOC* for the 1971-1988 time period was calculated by subtraction 14 ppbC (6 ppbC representing the change in acetate between 1921-1951 and 1971-1988, plus 8 ppbC representing the estimate of the fossil fuel contribution to formate) related to fossil fuel emissions of mono-carboxylic acids) from the total fossil fuel DOC fraction. The biogenic fraction of WSOC* was then calculated as the difference between total and fossil fuel WSOC* for the 1921-1951 and 1971-1988 time periods (Table 5). One of the major results derived from these estimates is that of the 94 ppbC WSOC* increase between the two time periods only 15% of the WSOC* increase are related to enhanced fossil fuel emissions whereas 85% of the increase relates to biogenic emissions. Note that the 15% of the WSOC* increase attributed to fossil fuel may be an upper limit since the $DO^{14}C$ depletion relative to the atmospheric $^{14}CO_2$ range of 12-19 % applied for estimates over the 1921-1951 time period is an upper limit since it has been measured in ice deposited at the end of this period (in the late 1940's).

In the following we make an attempt to apportion fossil fuel versus biogenic sources of the three WSOC* fractions (HULIS, diacids, and the unknown fraction) from 1921 to 1988. To do so, some assumptions need to be made on the partitioning (fossil fuel and biogenic) of each fraction. As discussed by *Guilhermet et al.* [this issue], HULIS essentially originate from biogenic emissions in summer. For C2-C5 diacids, *Legrand et al.* [2007b] concluded on the basis of a 2 years aerosol climatology gained at several sites in Europe that,

although a significant contribution of fossil fuel exists (e.g. through the formation of oxalic acid from aldehydes produced from toluene emitted by cars), the major contributions in summer seem to be of biogenic origin (i.e. isoprene and/or others precursors). In their modeling study of oxalate, *Myriokefalitakis et al.* [2011] concluded that the isoprene oxidation accounts for 80% of the budget of oxalate, the left part being related to anthropogenic precursors including toluene. Since the partitioning (fossil fuel/biogenic) of atmospheric WSOC aerosol is not documented yet, measurements were made on aerosol filters collected in June 2010 at the Puy de Dôme site (see section 3.2.) including analyses of C2-C5 diacids, water soluble HULIS, WSOC and of its ^{14}C signature. Over the sampling period of 3 days the recovery of sunny conditions was accompanied by a regular increase of ozone (Table 2) and of temperature (see section 3.2). As expected for a species mainly related to anthropogenic sources, the level of sulfate showed no systematic change over the three days. Note also that the 3-day averaged sulfate value (1530 ng m^{-3}) is close to the typical summer value reported for that site (1530 ng m^{-3} over summers 2003 and 2004) by *Pio et al.* [2007]. Similarly, the level of WSOC over the three days (1900 ngC m^{-3}) is also very consistent with that observed in summer 2003 and 2004 (1540 ngC m^{-3}, *Pio et al.* [2007]). Finally, the dominant biogenic signature of WSOC suggested by radiocarbon measurements (Table 2) is expected given the previous studies from *May et al.* [2009] and *Gelencser et al.* [2007] showing that around 3 quarters of OC aerosol originate from biogenic sources at that site in summer. Whereas no systematic change of the sulfate level is observed, a regular increase of the WSOC concentrations took place. Interestingly the increase of WSOC is accompanied by an increase of the percentage of modern carbon. Indeed, calculations indicate that the additional amount of WSOC present at the end with respect to the beginning of the period (1179 ngC m^{-3}) is almost exclusively of biogenic origin (0.85 x 2583 ngC m^{-3} - 0.74 x 1404 ngC m^{-3} = 1158 ngC m^{-3}). The composition of this biogenic fraction with respect to C2-C5 diacids, HULIS and the unidentified fraction is reported also in Table 2 (denoted Δ (Day 3 - Day 1)). Assuming that this chemical composition of the biogenic WSOC fraction remained unchanged over the three days of sampling and using the ^{14}C signature we can also calculate the composition of the fossil fuel fraction of WSOC for each day (see Table 2). For HULIS it clearly appears that they are mainly biogenic in origin (see details in *Guilhermet et al.* [this issue]). Table 2 confirms the existence of a fossil fuel contribution for diacids although the biogenic contribution still dominates. Though based on a limited number of sampling days, this study, conducted at a mountain site under typical summer conditions, permits to conclude that the unknown fraction of WSOC appears to be significantly present in both the fossil fuel and the biogenic fraction, accounting for half of the biogenic fraction and dominating the fossil fuel fraction (70%) of WSOC well above HULIS and diacids.

On the basis of the above discussions, we assume for the WSOC* in ice that (1) HULIS are only biogenic in origin, (2) around two thirds of diacids are biogenic and one third fossil fuel in origin. As a consequence (see Table 5), the increase of WSOC* related to biogenic sources, which represents 75% of the total increase of WSOC*, is made up to 70% by the unknown fraction, to 19% by HULIS and by 9% by diacids. Though uncertain, the assumption we made on the partitioning of diacids between biogenic and anthropogenic sources does not significantly impact our major conclusion, namely that most the WSOC* increase is related to enhanced biogenic emissions and primarily of the unknown fraction. The small increase of WSOC* that is related to fossil fuel is dominated by the unidentified fraction and the diacids.

Several environmental factors may have modified biogenic emissions including summer temperatures and CO_2 atmospheric levels [*Guenther*, 1997]. Furthermore, the production of organic aerosol from biogenic precursors may have been enhanced following the change of the oxidative capacity of the atmosphere as previously suggested by model

simulations [*Kanakidou et al.*, 2000]. Thought that among others, the oxidation of terpenes by ozone may represent an important source of WSOC, any further discussions are limited by the fact that a large part of the biogenic summer increase of WSOC* from 1921 to 1988 is related to its unknown fraction.

7.2. The WSOC* Winter Trend

In winter the WSOC* levels increased by a factor of 2 between 1921-1951 and 1971-1988. While the winter levels of HULIS and dicarboxylates remain rather constant, those of the unknown fraction increase by a factor of 2.5 (Table 4). The absence of a winter trend for HULIS has been attributed by *Guilhermet et al.* [this issue] to rather unchanged wood burning emissions in Europe since 1920. Note that the absence of a winter trend for diacids (see Figure 7) is also consistent with the fact that these species mainly originate from wood burning in winter in Europe as discussed by *Legrand et al.* [2007b].

Since only one $DO^{14}C$ value is available for winter ice [*May et al.*, this issue] and due to the potential significant role of domestic wood burning on the OC level over Europe at that season [*Gelencser et al.*, 2007; *May et al.*, 2009], it is not possible to discuss the origin of the winter trend of WSOC* by interpreting the $DO^{14}C$ depletion relative to the atmospheric $^{14}CO_2$ value in terms of fossil fuel versus wood burning sources. Note also that the nature of the unknown fraction is not necessarily the same as the summer one.

8. Conclusions

The investigation of the content and chemical speciation of DOC present in Alpine ice layers is powerful to reconstruct past water-soluble organic aerosol changes over Europe since 1920. It is shown that light mono- and di-carboxylates, HULIS (HUmic LIke Substances), and formaldehyde, account together for 55% of the DOC content of ice layers corresponding to the recent decades (1971-1988). This percentage becomes even higher (70%) in ice corresponding to the first part of the 20^{th} century (1921-1951). The extended knowledge of the chemical speciation of DOC was successfully used to estimate the fraction that can be attributed to atmospheric WSOC aerosol. This fraction (WSOC*) was found to increase by a factor of 3 and 2 from 1920 to 1990 in summer and winter, respectively. Concerning the summer trend, the results are highlighted by the ^{14}C signature of the DOC content of ice presented in the companion paper from *May et al.* [this issue]. One of the major derived results is that only 15% of the WSOC* increase is related to enhanced fossil fuel emissions whereas 85% of the increase relate to the living biosphere. There are many possible causes that may have strengthened either biogenic precursors of WSOC or the gas-particle conversion rate. However, since a large part of the increase of WSOC* in summer is found to be related to the chemically unidentified fraction, it remains difficult to discuss this summer trend in terms of possible involved precursors (isoprene, monoterpenes). The winter trend of WSOC* is discussed in less detail since no information on the ^{14}C signature of the DOC content in winter is yet available.

Acknowledgments. The drilling operation to extract the CDK ice cores at Col du Dôme was supported by the EU CARBOSOL project (contract EVK2 CT2001-00113). The study of ice cores was funded by the CNRS-DFG bilateral project entitled "Secondary organic aerosol production in the lower free troposphere over western Europe". We thank collegues from LaMP (Laboratoire de Météorologie Physique, UMR 6016 CNRS/UBP, Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand (OPGC)) for their help during the sampling campaign at Puy de Dôme. We would like to thank the three anonymous reviewers for their helpful comments on the manuscript.

References

References

Bloomfield, P., and W. L. Steiger (1983), *Last Absolute Deviations: Theory, Applications and Algorithms*, Birkhäuser Boston, Cambridge, Mass.

Cerqueira M., C. Pio, M. Legrand, H. Puxbaum, A. Kasper-Giebl, J. Afonso, S. Preunkert, A. Gelencsér, and P. Fialho (2010), Particulate carbon in precipitation at European background sites, *J. of Aerosol Science*, *41*, 51-61, doi:10.1016/j.jaerosci.2009.08.002.

Fagerli, H., M. Legrand, S. Preunkert, V. Vestreng, D. Simpson, and M. Cerqueira (2007), Modeling historical long-term trends of sulfate, ammonium, and elemental carbon over Europe: A comparison with ice core records in the Alps, *J. Geophys. Res.*, *112*, D23S13, doi:10.1029/2006JD008044.

Gelencsér, A., B. May, D. Simpson, A. Sánchez-Ochoa, A. Kasper-Giebl, H. Puxbaum, A. Caseiro, C. Pio, and M. Legrand (2007), Source apportionment of PM2.5 organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin, *J. Geophys. Res.*, *112*, D23S04, doi:10.1029/2006JD008094.

Glasius, M., et al. (2001), Relative contribution of biogenic and anthropogenic sources of formic and acetic acids in the atmospheric boundary layer, *J. Geophys. Res.*, *106*, 7415-7426.

Guilhermet, J., S. Preunkert, D. Voisin, C. Baduel, and M. Legrand, Major 20th century changes of water-soluble HUmic LIke Substances ($HULIS_{WS}$) over Europe inferred from Alpine ice cores, this issue.

Hammer, S., D. Wagenbach, S. Preunkert, C. Pio, C. Schlosser, and F. Meinhardt (2007), Lead-210 observations within CARBOSOL: A diagnostic tool for assessing the spatiotemporal variability of related chemical aerosol species ? (2007), *J. Geophys. Res.*, *112*, D23S03, doi:10.1029/2006JD008065.

Jacob, D.J., B.D. Field, Q. Li, D.R. Blake, J. de Gouw, C. Warneke, A. Hansel, A. Wisthaler, H.B. Singh, and A. Guenther (2005), Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations, *J. Geophys. Res.*, *110*, D08303, doi:10.1029/2004JD005172.

Jenk, T. M., S. Szidat, M. Schwikowski, H. W. Gäggeler, S. Brütsch, L. Wacker, H. A. Synal, and M. Saurer (2006), Radiocarbon analysis in an Alpine ice: Record of anthropogenic and

biogenic contributions to carbonaceous aerosols in the past (1650-1940), *Atmos. Chem. Phys.*, *6*, 5381-5390.

Lavanchy, V.M.H., H.W. Gäggeler, U. Schotterer, M. Schwikowski, and U. Baltensperger (1999), Historical record of carbonaceous particle concentrations from a European high-alpine glacier (Colle Gnifetti, Switzerland), *J. Geophys. Res.*, *104*, 21,227-21,236.

Legrand, M., and P. Mayewski (1997), Glaciochemistry of polar ice cores: A review, *Reviews of Geophysics*, *35*, 219-243.

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

Legrand, M., S. Preunkert, C. Galy-Lacaux, C. Liousse, and D. Wagenbach (2005), Atmospheric year-round records of dicarboxylic acids and sulfate at three French sites located between 630 and 4360 m elevation (2005), *J. Geophys. Res.*, *110*, doi:10.1029/2004JD005515.

Legrand, M., and H. Puxbaum (2007), Summary of the CARBOSOL project: Present and Retrospective State of Organic versus Inorganic Aerosol over Europe, *J. Geophys. Res.*, *112*, doi:10.1029/2006JD008271.

Legrand, M., S. Preunkert, M. Schock, M. Cerqueira, A. Kasper-Giebl, J. Afonso, C. Pio, A. Gelencsér, and I. Dombrowski-Etchevers (2007a), Major 20th century changes of carbonaceous aerosol components (EC, WinOC, DOC, HULIS, carboxylic acids, and cellulose) derived from Alpine ice cores, *J. Geophys. Res.*, *112*, D23S11, doi:10.1029/2006JD008080.

Legrand, M., S. Preunkert, T. Oliveira, C. A. Pio, S. Hammer, A. Gelencsér, A. Kasper-Giebl, and P. Laj (2007b), Origin of C_2–C_5 dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect, *J. Geophys. Res.*, *112*, D23S07, doi:10.1029/2006JD008019.

Levin, I., and 9 others (2010), Observations and modelling of the global distribution and long-term trend of atmospheric $^{14}CO_2$, *Tellus*, *62B*, 26-46, DOI: 10.1111/j.1600-0889.2008.00379.x.

Löflund, M., A. Kasper-Giebl, B. Schuster, H. Giebl, R. Hitzenberger, and H. Puxbaum (2002), Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water, *Atmos. Environ.*, *36*, 1553-1558.

Marinoni, A., P. Laj, K. Sellegri, and G. Mailhot (2004), Cloud chemistry at Puy de Dôme: Variability and relationships with environmental factors, *Atmos. Chem. Phys.*, *4*, 715-728.

May, B., D. Wagenbach, S. Hammer, P. Steier, H. Puxbaum, and C. Pio, (2009), The anthropogenic influence on carbonaceous aerosol in the European background, *Tellus B, 61* (2), doi:10.1111/j.1600-0889.2008.00379.x.

May, B., D. Wagenbach, H. Hoffmann, M. Legrand, S. Preunkert, and P. Steier, Constraints on the major sources of dissolved organic carbon in Alpine ice cores from radiocarbon analysis over the bomb peak signal, this issue.

Meylan, W. M. and P. H. Howard (1991), Bond contribution method for estimating Henry's law constants, *Environ. Toxicol. Chem., 10*, 1283-1291.

Mylona, S. (1996), Sulfur dioxide emissions in Europe 1880-1991, and their effect on sulphur concentrations and deposition, *Tellus, Ser. B, 48*, 662-689.

Myriokefalitakis, S., K. Tsigaridis, N. Mihalopoulos, J. Sciare, A. Nenes, K. Kawamura, A. Segers, and M. Kanakidou (2011), In-cloud oxalate formation in the global troposphere: a 3-D modeling study, *Atmos. Chem. Phys., 11*, 5761-5782, doi:10.5194/acp-11-5761-2011.

Paulot, F., and 19 others (2011), Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids, *Atmos. Chem. Phys., 11*, 1989-2013, doi:10.5194/acp-11-1989-2011.

Pio, C. A., M. Legrand, T. Oliveira, J. Afonso, C. Santos, A. Caseiro, P. Fialho, F. Barata, H. Puxbaum, A. Sanchez-Ochao, A. Kasper-Giebl, A. Gelencsér, S. Preunkert, and M. Schock (2007), Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at non-urban sites on a west-east transect across Europe, *J. Geophys. Res., 112*, D23S02, doi:10.1029/2006JD008038.

Preunkert, S., D. Wagenbach, M. Legrand, and C. Vincent (2000), Col du Dôme (Mt Blanc Massif, French Alps) suitability for ice core studies in relation with past atmospheric chemistry over Europe, *Tellus, 59*, 993-1012.

Preunkert, S., M. Legrand, and D. Wagenbach (2001), Sulfate trends in a Col du Dôme (French Alps) ice core: A record of anthropogenic sulfate levels in the European mid-troposphere over the 20th century, *J. Geophys. Res., 106*, 31,991-32,004.

Preunkert, S., Legrand, M., and D. Wagenbach, Causes of Enhanced Fluoride Levels in Alpine Ice Cores over the Last 75 years: Implications for the Atmospheric Fluoride Budget, *J. Geophys. Res.*, 106, 12619-12632, 2001.

Preunkert, S., D. Wagenbach, and M. Legrand (2003), A seasonally resolved Alpine ice core record of nitrate: Comparison with anthropogenic inventories and estimation of pre-industrial emissions of NO from Europe, *J. Geophys. Res.*, *108*(D21), 4681, doi:10.1029/2003JD003475.

Preunkert, S., M. Legrand, P. Stricker, S. Bulat, I. Alekhina, J.R. Petit, H. Hoffmann, B. May, and B. Jourdain (2011), Quantification of Dissolved Organic Carbon at very low levels in natural ice samples by a UV induced oxidation method, *Environ. Sci. Technol., 45*, 673–678.

Preunkert, S., M. Legrand, B. Jourdain, and I. Dombrowski-Etchevers (2007), Acidic gases (HCOOH, CH_3COOH, HNO_3, HCl, and SO_2) and related aerosol species at a high mountain Alpine site (4360 m elevation) in Europe (2007), *J. Geophys. Res., 112*, D23S12, doi:10.1029/2006JD008225.

Putaud, J.-P., et al. (2004), A European aerosol phenomenology-2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Environ.*, *38*, 2579-2595.

Puxbaum, H., C. Rosenberg, M. Gregori, C. Lanzerstorfer, E. Ober, and W. Winiwarter (1988), Atmospheric concentrations of formic and acetic acid and related compounds in eastern and northern Austria, *Atmos. Environ., 22*, 2841-2850.

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

Stuiver, M., and P.D. Quay (1981), Reporting on ^{14}C data, *Earth and Planetary Science Letters*, *53*, 349-362.

Schotterer, U., P. Schwarz, and V. Rajner (2007), From Pre-Bomb Levels to industrial times, a complete tritium record from an alpine ice core and its relevance for environmental studies, Proceedings, Isotope Techniques in the Study of Environmental Change, IAEA, Vienna, IAEASM - 349, 581-590, April 1997.

Vestreng, V., and H. Klein (2002), Emission data reported to UNECE/EMEP: Quality assurance and trend analysis and presentation of WebDab, EMEP/MSC-W Note 1/2002, Meteorol. Syn. Cent. West, Norw. Meteorol. Inst., Oslo.

Vincent, C., M. Vallon, J. F. Pinglot, M. Funk, and L. Reynaud (1997), Snow accumulation and ice flow at Dôme du Goûter (4300 m), Mont Blanc, French Alps, *J. Glaciol.*, *43*, 513-521, (Erratum, *J. Glaciol.*, *44*, 194, 1998.)

ANNEXE E

Table 1. Summer and winter atmospheric levels of WSOC, diacids, and $HULIS_{WS}$ at various European sites. N refers to the number of filters collected during the CARBOSOL project on which HULIS were measured by *Guilhermet et al.* [this issue]. The WSOC and diacid levels of these filters are compared to the ones observed over the entire 2-years climatology gained during CARBOSOL (values reported under parenthesis, [*Pio et al.*, 2007]). The notation "Unknown" refers to the part of WSOC that remains chemically unidentified (see text).

Site (N)	Elevation (m asl)	WSOC[a] (ngC m^{-3})	Diacids[a] (ngC m^{-3})	HULIS[b] (ngC m^{-3})	Unknown (ngC m^{-3})
SUMMER					
K-Puszta (3)	130	3260 (3490)	125 (134)	890	2226
Schauinsland (2)	1205	2850 (3040)	119 (194)	770	1960
Puy de Dôme (8)	1450	1890 (2020)	111 (115)	390	1500
Sonnblick (3)	3106	1190 (990)	76 (51)	142	972
WINTER					
K-Puszta (2)	130	10,220 (7400)	98 (149)	2145	8,000
Schauinsland (2)	1205	515 (780)	10 (31)	55	450
Sonnblick (1)	3106	105 (140)	2.3 (4)	10	93

[a] Data are from *Pio et al.* [2007]
[b] *Guilhermet et al.* [this issue]

Table 2. Ozone mixing ratio and aerosol composition at Puy de Dôme from June 22nd to June 26th 2010. For aerosol, the increase of the WSOC level (denoted Δ (Day 3 - Day 1)) and of its ^{14}C signature indicates an increase of pre-dominantly biogenic origin (see section 6.1). We also report the change in the composition of the WSOC fossil fuel fraction from Day 1 to Day 3. The fossil fuel fraction of WSOC is hereby calculated assuming a two-source mix of biogenic ($F^{14}C$ = 1.04 at the European background station of Jungfraujoch; personal communication I. Levin 2011) and fossil ($F^{14}C$ = 0) contributions. Numbers under parenthesis refer to the respective contribution of diacids, HULIS, and unknown to the WSOC amount.

Date	O_3[c] (ppbv)	Sulfate[b] (ng m^{-3})	WSOC[a] (ngC m^{-3})	$F^{14}C$[b]	Diacids[b] (ngC m^{-3})	HULIS[a] (ngC m^{-3})	Unknown (ngC m^{-3})
Day 1 22/06 17:20 23/06 17:45	53.0	1567	1404	0.74 ± 0.03	99.6	465	840
Day 2 23/06 17:45 24/06 20:06	63.6	1280	1730	0.81 ± 0.02	129.0	606	995
Day 3 24/06 20:06 25/06 18:46	70.0	1750	2583	0.85 ± 0.02	163.0	935	1485
Δ (Day 3 - Day 1)			1179		63.4 (5%)	470 (40%)	645 (55%)
Day 1 (fossil fuel)			405	0	44 (11%)	51 (13%)	272 (67%)
Day 2 (fossil fuel)			383	0	54 (14%)	51 (13%)	232 (61%)
Day 3 (fossil fuel)			472	0	45 (10%)	60 (13%)	285 (60%)

[a] Data are from *Guilhermet et al.* [this issue]
[b] This work
[c] Data available at http://wwwobs.univ-bpclermont.fr/SO/mesures/pdd.php

Table 3. Relative Contributions of the chemically unidentified organic species to the WSOC aerosol levels observed at Sonnblick (calculated from data reported in Table 1) and of the unknown fraction (see section 5) to the total DOC content in the CDD ice.

	WSOC Aerosol Sonnblick (2002-2003)	DOC Ice (1971-1988)	DOC Ice (1921-1951)
Summer	82%	62%	49%
Winter	88%	76%	61%

Table 4. Concentrations of dissolved organic carbon (DOC), formaldehyde (HCHO), sum of monocarboxylates (Monoacids) and dicarboxylates (Diacids), $HULIS_{WS}$, the unidentified organic carbon fraction (denoted Unknown, see section 5), and sulfate in summer (S) and winter (W) ice layers covering two different time periods of the 20th century. The last line refers to the fraction of DOC estimated to be related to WSOC aerosol (WSOC*, taken as the sum of diacids, HULIS, and the unknown fraction, see section 6). All concentrations are in ppbC. The third column indicates the enhancement factor of concentrations between the first and the second period.

Time Period	1921-1951	1971-1988	Enhancement Factor
DOC W	44 ± 12	86 ± 15	1.95
DOC S	91 ± 28	201 ± 57	2.2
HCHO W	3.5 ± 1.6	4.4 ± 0.8	1.25
HCHO S	3.2 ± 1.2	5.0 ± 1.2	1.55
Monoacids W	14 ± 4	28 ± 8	2.0
Monoacids S	33.4 ± 9.2	49 ± 13	1.5
Diacids W	2.7 ± 1.3	4.8 ± 2.6	1.8
Diacids S	9.0 ± 2.9	22.9 ± 6.5	2.55
$HULIS_{WS}$ W	6.8 ± 1.9	7.7 ± 3.4	1.1
$HULIS_{WS}$ S	18.4 ± 6.4	33.0 ± 11.0	1.8
Unknown W	16.7 ± 11	41 ± 10.5	2.45
Unknown S	26.5 ± 18.7	91 ± 38	3.4
WSOC* W	26 ± 12	53.5 ± 14	2.06
WSOC* S	53 ± 23	147 ± 51	2.8
Sulfate W	37 ± 19	126 ± 67	3.4
Sulfate S	145 ± 62	683 ± 176	4.7

Table 5. Apportionment (fossil fuel versus biogenic) of the content of DOC, WSOC* and its three sub-fractions in ice for two time periods. The fossil fuel contribution to DOC is calculated from the amount of DOC and its biogenic fraction given as $f_{bio} = F^{14}C/F^{14}C(CO_2)$ (for $F^{14}C(CO_2)$ since 1940 see *Stuiver and Quay* [1981] and *Levin et al.* [2010]). The fossil fuel contribution to WSOC* is calculated by assuming that 14 ppbC of monocarboxylic acids of fossil fuel origin contributed as organic gases to the DOC content of ice over the 1971-1988 time period (see section 6.1).

Time Period	DOC (ppbC)	f_{bio} DOC (%)	Fossil fuel DOC (ppbC)	WSOC* (ppbC)	WSOC* (Fossil fuel /Biogenic)	HULIS	Diacids	Unknown
1971-88	201	75-83	34-50	147	Fossil fuel WSOC*			
					20-36	0	7	13-29
					Biogenic WSOC*			
					111-127	33	16	62-78
1921-51	91	81-88	11-17	53	Fossil fuel WSOC*			
					11-17	0	0	11-17
					Biogenic WSOC*			
					36-42	18	9	9-15

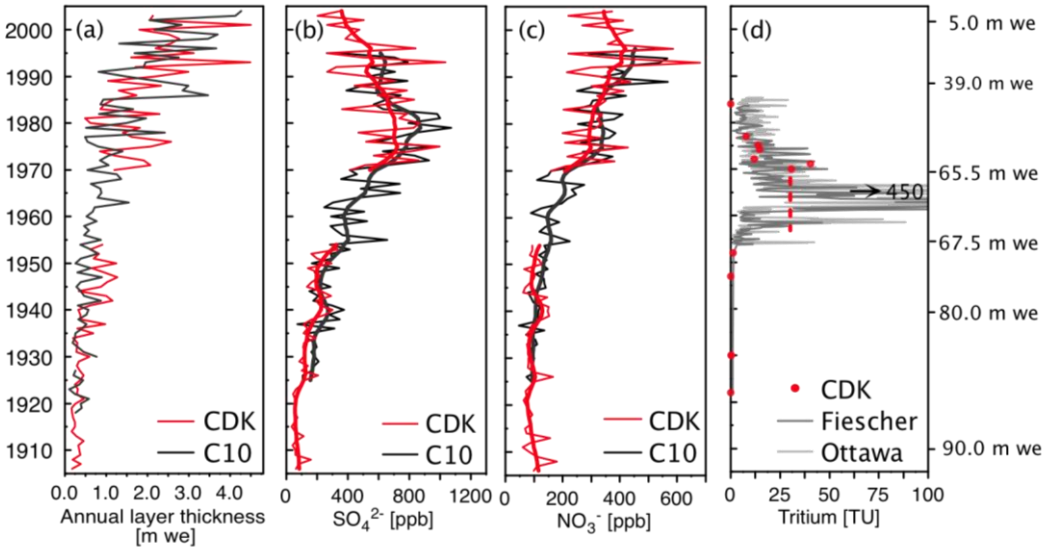


Figure 1. Dating of the CDK ice core: (a) Annual layer thickness estimated via the ammonium stratigraphy along the CDK ice core and comparison with the C10 ice core previously studied by *Preunkert et al.* [2000], (b) comparison of sulfate half-summer levels along the CDK (red) and the C10 (black) ice cores, the thin solid line refers to individual summer means, and the thick solid line refers to the smoothed profile with a 5 year time window, (c) same as (b) for nitrate, and (d) tritium measurements made on CDK ice core samples (red dots and dashed line) compared to the tritium profiles from Ottawa rain samples and an ice core from the Fiescherhorn glacier (Swiss Alps). All tritium data were converted to 2009 with regard to the half live time of tritium ($T_{1/2}$ = 12.32 year).

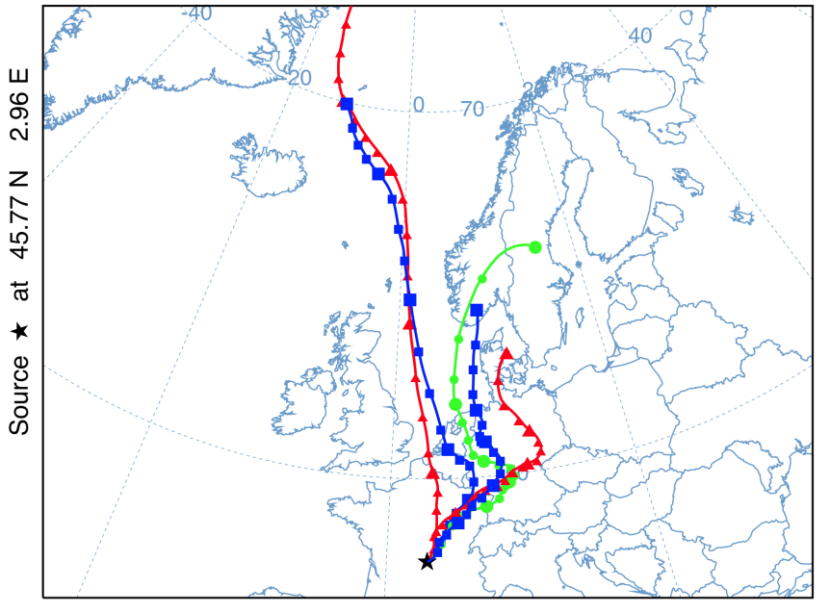


Figure 2. Five-day backward trajectories arriving at Puy de Dôme from June 22nd and June 26th 2010 computed with the HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model (R. R. Draxler and G. D. Rolph, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, Maryland, 2003, available at http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html).

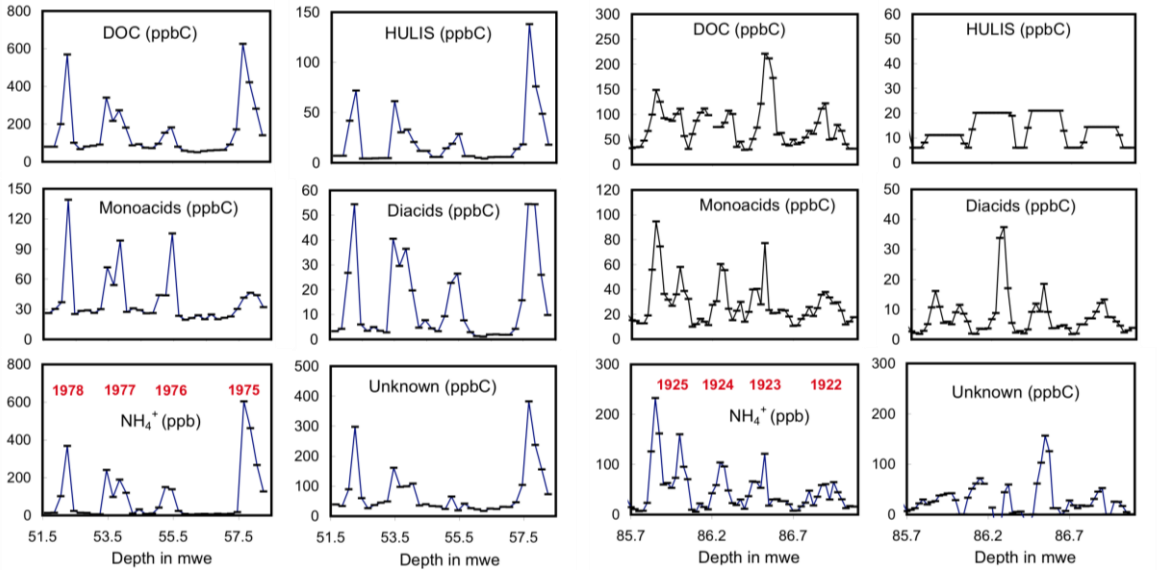


Figure 3. High-resolution depth profiles of ammonium and organic fractions in the CDK ice core over a recent (right) and a prior World War II time period (left). The DOC fraction is reported along its three chemically identified fractions (denoted monoacids, diacids, and HULIS) and the chemically unidentified (denoted Unknown) one (see section 5). Note that the HCHO fraction that exhibits no seasonality and weakly contributes to the DOC content (a few ppbC) is not reported.

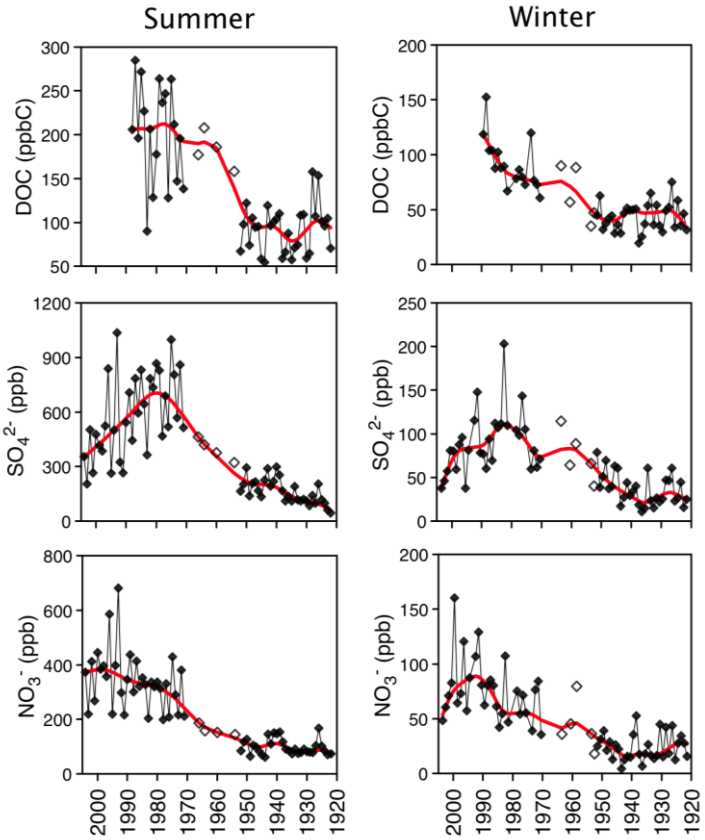


Figure 4. Summer (left) and winter half year means of DOC (top), sulfate (middle), and nitrate (bottom) along the well-dated part of the CDK ice core (solid points). The open points correspond to samples from the C11 ice core (see section 3.1). The red lines are robust spline smoothing [*Bloomfield and Steiger*, 1983].

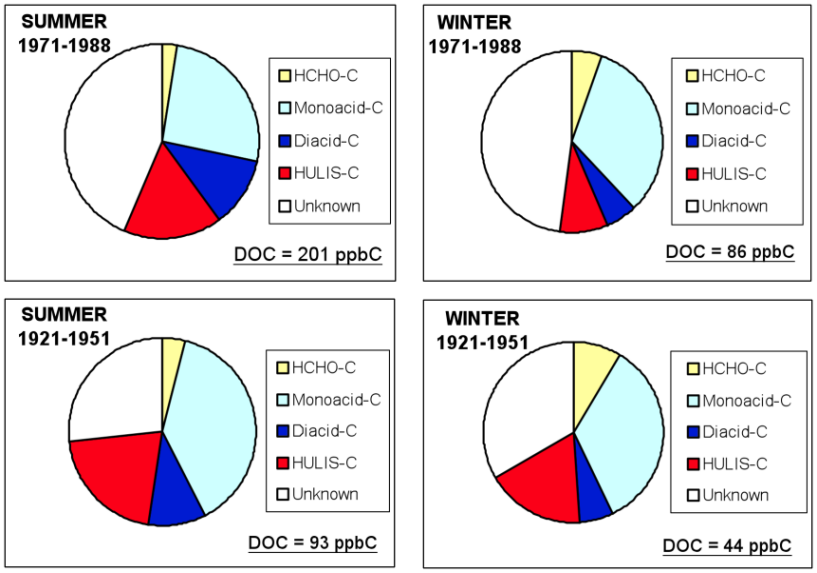


Figure 5. Chemical composition of DOC present in winter and summer ice layers corresponding to the first (1921-1951) and second half (1971-1988) of the 20th century. The identified organic species include formaldehyde, C1-C3 monocarboxylic (formic, lactic, acetic, glycolic, and glyoxylic) acids, C2-C5 dicarboxylic (oxalic, malic, malonic, succinic, and glutaric) acids, HULIS, and the unidentified fraction of DOC (see section 5).

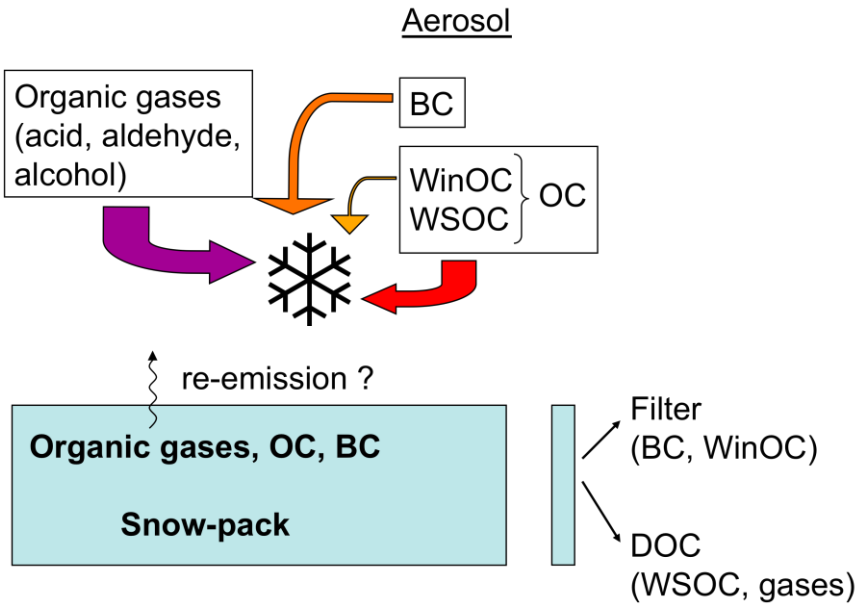


Figure 6. Scheme showing the different organic fractions that are present in the atmosphere and trapped by wet deposition in ice and which fractions are concerned when processing a melted ice sample (see section 6). The scheme only shows the wet deposition, the dry deposition of aerosols and gases that also contributes to the snow-pack content is not schematized.

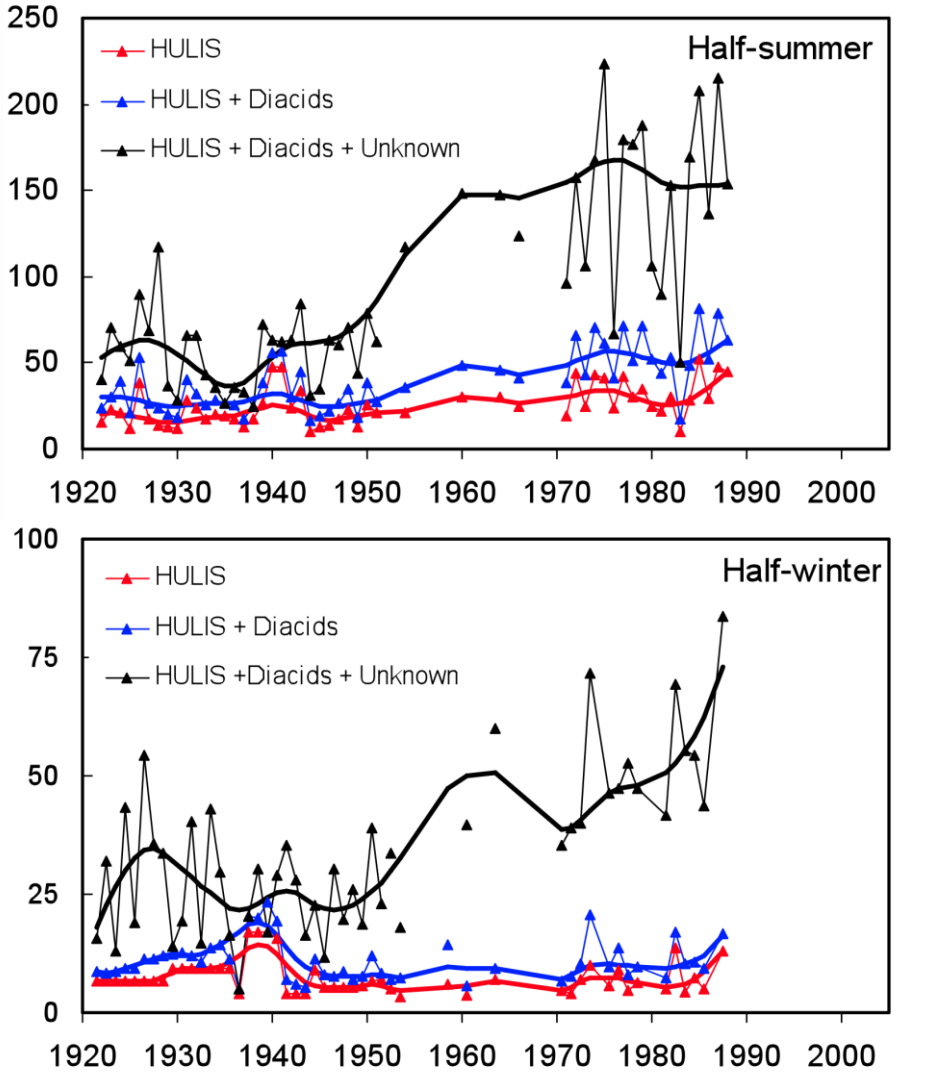


Figure 7. Long-term summer (top) and winter (bottom) trends in ice for WSOC* and its three sub-fractions. Triangles refer individual means, lines to robust spline smoothings.