



IRePSE

Fed 4129

Sciences de l'Environnement

Journée des Doctorants IRePSE 2014

19 juin 2014

CERLA - Cité Scientifique - Université Lille 1

9H00-9H30 ACCUEIL ET CAFE - AFFICHAGE DES POSTERS

9H30-9H50

Apport des méthodes de chimie quantique (DFT et TD-DFT) et spectroscopie électronique à l'étude de la complexation de Al (III) par des molécules modèles des substances humiques.

S. BOUMENDIL (LASIR)

9H50-10H10

Développement, validation et mise en œuvre en environnement intérieur d'un dispositif de mesures in-situ des paramètres de sorption.

M. Rizk (SAGE-Mines Douai)

10H10-10H30

Détermination des propriétés optiques des nuages de glace au-dessus de Lille à partir de données Lidar.

R. NOHRA (LOA)

10H30-11H00 POSTERS – CAFÉ (HALL CERLA)

11H00-11H20

Influence des modalités de gestion d'un technosol sur le maintien de communautés de collemboles
Expérimentations en microcosmes.

C. BURROW (LGCgE)

11H20-11H40

Processus de colonisation des friches industrielles par deux espèces d'amphibiens pionnières, le Pélodyte ponctué et le Crapaud calamite. Analyse comparative de la structuration génétique entre populations natives et populations plus récemment fondées dans le Nord-Pas de Calais.

L. FAUCHER (GEPV)

11H40-12H00

Changements climatiques et variabilités des comportements alimentaires au Paléolithique moyen en France septentrionale - Apports des études couplées archéozoologiques et biogéochimiques.

N. SEVEQUE (Géosystèmes)

12H00-13H30 BUFFET (HALL CERLA)**13H30-14H00 POSTERS – CAFÉ (HALL CERLA)****14H00-14H20**

Développement de méthodes optiques pour l'analyse de la phase de nucléation des particules de suie dans les flammes.

T. MOUTON (PC2A)

14H20-14H40

Characterization of Soot Particles by Laser Desorption Ionization and Secondary Ion Mass Spectrometry Techniques

Cornelia IRIMIEA (PhLAM-PC2A)

14H40-15H00

Utilisation des propriétés optiques de la matière organique dissoute pour la caractérisation de son origine et de son contenu en carbone

F.P. DANHIEZ, (LOG, ULCO)

15H00-15H30 POSTERS – CAFÉ (HALL CERLA)**15H30-15H50**

Dynamique haute fréquence du phytoplancton

J. DEROT. (LOG, ULCO)

15H50-16H10

DGT techniques: tools for measuring arsenic speciation in sediment?

J. Gorny (Géosystèmes)

16H10-16H30

Estimation des propriétés et de l'impact radiatif des aérosols au-dessus des nuages

F. PEERS (LOA)

16h45 Remise des prix - Fin de la journée des doctorants

Deux prix (meilleure présentation orale, meilleure affiche) seront remis à l'issue de la journée. Les directeurs de laboratoire ou leurs représentants (LOA, PC2A, GEPV, LOG, GEOSYSTEMES, LGCgE, PhLAM, SAGE, LASIR) constituent le jury.

RESUME DES PRESENTATIONS ORALES

Apport des méthodes de chimie quantique (DFT et TD-DFT) et spectroscopie électronique à l'étude de la complexation de Al (III) par des molécules modèles des substances humiques

Boumendil S.^{1,2}, Moncomble A.¹, Cornard J.P.¹, Sekkal M.²

(1) Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, Bâtiment C5 - UMR CNRS 8516 Université de Lille1, Sciences et Technologies - 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex FRANCE

(2) Laboratoire de spectroscopie électronique et modélisation moléculaire – université Djillal Liabes – Sidi Bel Abbes - ALGERIE

Résumé

Les substances humiques (SH) sont issues de la dégradation de résidus organiques et représentent la partie la plus importante de la matière organique des sols. Celles-ci sont capables de piéger de nombreux polluants comme les métaux et jouent donc un rôle majeur dans la rétention des ions métalliques. Cependant, les interactions régissant le phénomène reste encore mal connues.

Dans nos études, nous cherchons à mieux comprendre les mécanismes de complexation régissant le transport/transfert des polluants par les SH. Nous présenterons une partie de nos résultats concernant l'étude des mécanismes de complexation des métaux par des molécules modèles des SH.

Les propriétés complexantes des substances humiques sont dues principalement à certaines fonctions récurrentes : les groupements carboxyliques et phénoliques. La structure de ces macromolécules étant méconnue, une approche pour comprendre les interactions métallo-humiques consiste à étudier des molécules modèles plus simples, et qui possèdent les même groupements fonctionnels. Les acides caféique et dihydrocaféique présentent l'intérêt de mettre en compétition vis-à-vis de la complexation les fonctions acide carboxylique et catéchol. Les réactions de complexation de Al (III) par l'acide dihydrocaféique ont été suivies pour différents pH. Les méthodes de chimie quantique combinées à la spectroscopie électronique ont permis d'apporter des éléments de compréhension sur la nature des complexes en solution.

Mots clefs : Acide dihydrocaféique, Acide caféique, TD-DFT, DFT, spectroscopie électronique, SH, Aluminium (III), complexation

Développement, validation et mise en œuvre en environnement intérieur d'un dispositif de mesures in-situ des paramètres de sorption.

RIZK M.¹, VERRIELE M.¹, DUSANTER S.¹, SCHOEMAECCKER C.², LE CALVÉ S.³, LOCOGE N.¹

(1) Mines Douai, Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE), F-59508 Douai Cedex, France

(2) Université de Lille 1, Laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A), F-59655, Villeneuve d'Ascq, France

(3) CNRS/Université de Strasbourg, Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), F-67084, Strasbourg, France

Résumé

La qualité de l'air intérieur (QAI) constitue une problématique de recherche en plein essor et son impact sur la santé environnementale pose aux pouvoirs publics une interrogation de plus en plus pesante. Outre la diversité des sources de polluants dans les espaces clos, de nombreux facteurs influencent significativement la QAI, tels que la nature du bâtiment, les phénomènes de réactivité chimique en phase homogène et hétérogène et les paramètres physico-chimiques qui comprennent les transferts aérauliques, les phénomènes d'émissions de polluants, de sorption (adsorption et désorption) à la surface des matériaux et de diffusion au sein des matériaux. Pour prédire l'évolution des concentrations de polluants, des modèles de prédiction de la QAI sont utilisés. Cependant, la plupart de ces modèles ne considèrent que les paramètres d'émissions et de transports aérauliques par les flux d'air. Pour combler le manque de renseignements concernant les autres paramètres d'influence sur la QAI, le projet MERMAID (*Mesure Expérimentale Représentative et Modélisation Air Intérieur Détaillée*) qui s'inscrit dans le cadre du Programme PRIMEQUAL, propose une étude expérimentale détaillée des différents paramètres d'intérêt. Les résultats obtenus seront incorporés dans un modèle développé en adéquation avec les données expérimentales disponibles, pour hiérarchiser l'ensemble des processus physico-chimiques et déterminer leurs impacts sur la QAI.

Dans le cadre de ce projet de grande ampleur, les mesures des paramètres d'adsorption et de désorption des Composés Organiques Volatils (COV) à la surface des matériaux de construction constituent un défi d'envergure. Ces paramètres ont souvent été estimés par des expériences réalisées en chambre d'essai d'émission de grand volume, dans lesquels le vieillissement et la mise en forme du matériau ainsi que la composition en COV de la phase gazeuse, peuvent être des biais. Ainsi, ce travail propose une méthodologie innovante de mesures *in-situ* des paramètres de sorption des COV aux différentes surfaces présentes dans des environnements intérieurs par un couplage d'une cellule FLEC (*Field and Laboratory Emission Cell*) à un PTR-MS (*Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometer*). Ce dispositif transportable et innovant, a été validé comme un outil adapté à la mesure de ces paramètres avec un coefficient de variation inférieure à 10 % et dans des délais de temps raisonnables (quelques heures). Le dispositif a été déployé lors d'une première campagne de mesures dans le cadre du projet MERMAID, dans un collège labélisé THEP (Très Haute Performance Energétique). Des constantes d'adsorption et de désorption de 13 COV d'intérêt en environnement intérieur, ont été mesurées sur plus de 10 surfaces différentes ainsi que les taux d'émissions de ces COV par ces surfaces. Les premiers résultats montrent que les 10 surfaces mesurées se répartissent en trois catégories de matériaux : (1) des matériaux émissifs mais non adsorbants (ex. revêtement de sol), (2) des matériaux peu émissifs mais adsorbants (ex. mur en plâtre peint) et (3) des matériaux émissifs et adsorbants (ex. Dalle de plafond). Les mesures ont été effectuées à l'échelle de quelques heures (< 10h par matériau), ce qui a un grand intérêt pour des applications terrain. Les valeurs obtenues serviront de données d'entrée pour un modèle de QAI.

La méthode développée dans ce travail de recherche, présente des avantages prometteurs au niveau de la métrologie en air intérieur en améliorant la compréhension et le renseignement des phénomènes de sorption des COV à la surface des matériaux. Il est envisagé dans une étape postérieure d'étudier les phénomènes de compétition entre des COV de différentes familles chimiques, pour mettre en évidence le comportement des COV à la surface des matériaux, en mélange simple ou complexe.

Mots clefs : Phénomènes de sorption, Composés Organiques Volatils, Matériaux de construction, FLEC, PTR-MS.

Détermination des propriétés optiques des nuages de glace au-dessus de Lille à partir de données Lidar.

NOHRA R.¹, PAROL F.¹, DUBUISSON P.¹

- (1) Laboratoire d'Optique Atmosphérique (LOA), Université Lille 1, 59655 Villeneuve D'Ascq Cedex, France.

Résumé

Un des phénomènes atmosphériques les plus évidents pour tout observateur du climat est la présence, ou l'absence, de nuages. Les cirrus constituent un groupe particulier de nuages et ils recouvrent en permanence environ 30% du globe terrestre. Étant situés à haute altitude, au-dessus de 6 km aux latitudes moyennes, ils sont majoritairement composés de cristaux de glace de formes et de dimensions très variées. Néanmoins, de nombreuses caractéristiques essentielles de ces nuages restent mal connues : couverture spatiale et temporelle, propriétés optiques et physiques, évolution dynamique. Une meilleure connaissance de ces caractéristiques reste toutefois primordiale afin de mieux quantifier l'impact de ces nuages sur le bilan radiatif de l'atmosphère (IPCC, 2014).

Diverses techniques destinées à l'observation des propriétés des cirrus ont donc été mises au point, utilisant les mesures de nombreux instruments soit de télédétection passive, soit de télédétection active. Depuis 2007 le LOA possède une station d'observation atmosphérique équipée d'un lidar à 532 nm (laser pour le sondage vertical) et complétée par divers instruments de détection passive.

Dans ce contexte, nous avons développé un algorithme pour le traitement des données lidar qui a pour but la détection des cirrus et la détermination de leurs propriétés: limites verticales du cirrus (altitude de la base et du sommet), épaisseur géométrique, épaisseur optique, rapport Lidar, coefficients d'extinction et de rétrodiffusion.

Lors de cet exposé, nous présentons tout d'abord les principales caractéristiques du Lidar du LOA et son principe de fonctionnement. La méthodologie utilisée pour le traitement des données Lidar afin de déterminer les propriétés optiques des cirrus est ensuite détaillée. Enfin, les premiers résultats et statistiques sont présentés pour une série de mesures acquises entre 2008 et 2013.

Mots clefs : Télédétection active par lidar, inversion des propriétés optiques et physiques des cirrus.

Influence des modalités de gestion d'un technosol sur le maintien de communautés de collemboles. Expérimentations en microcosmes

Coralie BURROW, Céline PERNIN, Alain LEPRETRE

Université Lille 1, Équipe Écologie Numérique et Écotoxicologie, Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE), Lille Nord de France (EA 4515), 59655 VILLENEUVE D'ASCQ
* coralie.burrow@ed.univ-lille1.fr

Résumé

L'un des enjeux environnementaux majeurs à l'heure actuelle est la réduction de l'artificialisation des sols et de l'étalement urbain [1]. Une densification de l'habitat se révèle indispensable et passe notamment par la requalification de délaissés urbains au cœur des villes. Ainsi, de nombreux projets d'aménagement durable se développent sur des friches industrielles ce qui nécessite la prise en charge de sols souvent très pollués. C'est le cas de l'écoquartier de l'Union, ancien site industriel de 80 hectares à cheval sur les communes de Roubaix, Tourcoing et Wattrelos (59). La création de technosols [2] à partir des couches pédologiques peu contaminées y est prévue dans les zones qui hébergeront les futurs espaces verts et constitue une alternative intéressante à l'importation de terre agricole.

On se propose ici d'étudier les modalités de gestion des horizons de surface des technosols les plus favorables à leur recolonisation par la faune du sol. Ce suivi a été réalisé via des expérimentations en microcosmes visant à analyser les préférences, en termes d'habitat, d'une communauté de collemboles composée de 3 espèces occupant des niches écologiques différentes [3]. Le choix de ce taxon a été dicté par le fait que les collemboles constituent un bon indicateur de la qualité et du fonctionnement d'un sol [4] puisque ce sont des organismes jouant un rôle non négligeable dans la micro-fragmentation et la décomposition de la matière organique [5].

Outre le témoin, trois modalités de gestion ont ainsi été testées : BRF, paillis et semis. Après 1, 2 et 3 mois, les microcosmes sont sacrifiés afin de dénombrer et d'identifier les collemboles présents. Ce suivi permet d'évaluer l'évolution des populations des trois espèces et donc leurs préférences en termes de gestion du substrat. Des échantillons de sol sont également conservés pour déterminer différents paramètres pédologiques (granulométrie, pH, C/N, etc.) ainsi que les concentrations en polluants (HAP et métaux lourds) et l'activité bactérienne et fongique (respirométrie).

Les résultats montrent une réponse spécifique des collemboles puisque les différentes espèces ne répondent pas de la même façon aux différents traitements, que ce soient en termes de dynamique de population ou de survie et de reproduction.

D'autre part, les résultats montrent que l'application de bois raméaux fragmentés (BRF) ou d'un paillis à la surface d'un technosol se révèle particulièrement favorable aux collemboles puisque la survie et la reproduction de ces derniers y sont meilleures que pour le témoin (mélange limon-compost). Cet impact positif de l'application de BRF et de paillis pourrait s'expliquer par une quantité de nourriture disponible plus importante, notamment via le relargage d'éléments nutritifs dans le sol et le développement de communautés fongiques et bactériennes (analyses en cours), par le maintien d'une humidité optimale et/ou par davantage d'abris pour les collemboles.

Une telle gestion des horizons de surface du technosol pourrait ainsi permettre une recolonisation plus rapide par la mésofaune et donc contribuer à enrichir le sol et à le rendre plus accueillant pour d'autres organismes de la faune du sol et notamment de la macrofaune tels que les lombricidés.

Mots clefs : Restauration de sols pollués, technosols, biodiversité fonctionnelle, collemboles, mésofaune, microcosmes.

Références :

- [1] Luginbühl, Y. (2002). Occupation du sol et paysages, Étude rétrospective et prospective des évolutions de la société française (1950-2030). *Futuribles*, 49: 82-89.
- [2] Séré, G., Schwartz, C., Ouvrard, S., Sauvage, C., Renat, J.C. et Morel, J.L. (2008). Soil construction : a step for ecological reclamation of derelict lands. *Journal of Soils and Sediments*, 8(2), 130-136.
- [3] Pernin, C., Ambrosi J.P., Cortet, J., Joffre, R., Le Petit, J., Tabone, E., Torre, F., Krogh, P.H. (2006). Effects of sewage sludge and copper enrichment on both soil mesofauna community and decomposition of oak leaves in a mesocosm. *Biology and Fertility of Soils*, 43(1), 39-50.
- [4] Cortet, J., Gomot-De Vaufleury, A., Poinsot-Balaguer, N., Gomot, L., Texier, C. et Cluzeau, D. (1999). The use of invertebrate soil fauna in monitoring pollutant effects. *European Journal of Soil Biology*, 35, 115-134.
- [5] Seastedt, T.R. (1984). The role of microarthropods in decomposition and mineralization processes. *Annual Review of Entomology*, 29, p 25 - 46.

Processus de colonisation des friches industrielles par deux espèces d'amphibiens pionnières, le Pélodyte ponctué et le Crapaud calamite. Analyse comparative de la structuration génétique entre populations natives et populations plus récemment fondées dans le Nord-Pas de Calais

Thèse de Leslie FAUCHER, financée par la région Nord Pas de Calais, encadrée par Jean-François ARNAUD dans le cadre du projet AMPHIDIV.

Université Lille 1 Sciences et Technologies 59655 Villeneuve d'Ascq, France –UMR CNRS 8198

Résumé

Les zones littorales du Nord-Pas de Calais sont constituées d'une mosaïque de milieux naturels très variés mais fortement soumis à des perturbations liées aux activités humaines, provoquant une forte fragmentation des habitats naturels. Ces milieux hébergent néanmoins une fraction des populations de deux espèces d'amphibiens pionnières emblématiques du Nord-Pas de Calais : le Crapaud calamite (*Bufo calamita*) et le Pélodyte ponctué (*Pelodytes punctatus*) qui y trouvent leur habitat originel. Paradoxalement, l'anthropisation croissante a également créé de nouveaux habitats propices à la colonisation par des espèces pionnières, dans une certaine mesure lors de l'exploitation industrielle, mais de façon beaucoup plus intense après son abandon. L'exemple du bassin houiller est frappant : les activités minières et connexes ont conduit à la mise en place d'habitats secondaires d'origine purement anthropique mais fournissant un ensemble de conditions favorables à la reproduction d'espèces d'amphibiens. Parmi eux le Crapaud calamite et le Pélodyte ponctué qui, initialement localisés au sein d'habitats originels littoraux et prairiaux, ont progressivement colonisé les « habitats industriels » du bassin minier du nord de la France, laissés à l'abandon après l'arrêt des activités minières. Ce projet de recherche vise donc (i) à évaluer et contraster les niveaux de diversité et de différenciation génétique neutre et adaptative des populations natives et des populations ayant récemment colonisé les sites du bassin minier, et (ii) s'attache à comprendre comment s'établissent les flux géniques entre populations chez ces deux espèces d'amphibiens. Ces analyses permettront d'évaluer les tailles efficaces, les niveaux de consanguinité locale, les patrons de différenciation génétique ainsi que l'histoire évolutive et l'historique de colonisation des zones littorales et du bassin minier.

Mots clés : amphibiens ; structure génétique ; fragmentation du paysage ; biologie de la conservation

Changements climatiques et variabilités des comportements alimentaires au Paléolithique moyen en France septentrionale - Apports des études couplées archéozoologiques et biogéochimiques.

Noémie SEVEQUE¹ – Patrick AUGUSTE² – Anne LEHOERFF³

¹ : UMR 8164 CNRS-Université Lille 3, laboratoire HALMA-IPEL / UMR 8217 CNRS-Université Lille 1, laboratoire Géosystèmes

² : UMR 8217 CNRS-Université Lille 1, laboratoire Géosystèmes

³ : UMR 8164 CNRS-Université Lille 3, laboratoire HALMA-IPEL

Résumé

Le complexe archéologique du Paléolithique moyen est caractérisé par l'occupation en Europe et au Proche-Orient de Néandertal. Le Nord-Ouest de l'Europe, et particulièrement de la France, correspond à une zone carrefour où les gisements découverts, tous de plein air, sont de plus en plus nombreux. Si les témoignages des occupations néandertaliennes sont multiples durant les périodes glaciaires (Mutzig, Le Rozel, Havrincourt,...), le gisement de Caours (Somme) est le tout premier à témoigner d'une occupation durant le Dernier Interglaciaire, l'Eemien, il y a 125 000 années.

Associés au matériel lithique, les ossements de grands mammifères peuvent être conservés et apportent de nombreuses informations sur le mode de vie quotidien de nos cousins Néandertaliens. L'archéozoologie est la discipline qui étudie ce matériel.

Cette thèse a pour but l'étude des ossements de grands mammifères d'une dizaine de gisements pléistocènes à occupation humaine, répartie dans le Nord-Ouest de la France, au sens biogéographique du terme, et prenant place aussi bien durant des périodes glaciaires que des interglaciaires. Grâce à une combinaison de méthodes d'étude dites classiques à des études de biogéochimie isotopique. La problématique principale est de comprendre les modalités d'occupation du territoire des Néandertaliens dans nos régions septentrionales, en fonction des différents et nombreux changements climatiques qui se sont produit durant tout le Pléistocène moyen et supérieur.

Les méthodes dites classiques sont déjà en cours d'utilisation. Il s'agit dans un premier temps, après avoir déterminé le matériel issu des fouilles archéologiques, d'étudier le spectre faunique – les proportions des différents taxa les uns par rapport aux autres, la répartition anatomique chez tous les taxa et le sexe-ratio –, de déterminer des classes d'âge grâce à l'éruption et l'usure du matériel dentaire des herbivores, de créer des courbes de mortalité, et enfin de déterminer les saisons d'occupation de chaque site. Plusieurs collaborations sont en cours pour réaliser les études de biogéochimie isotopique. Les isotopes concernés sont le carbone, l'azote, le strontium et l'oxygène et vont permettre de déterminer la saisonnalité d'abattage des animaux au mois, voire à la semaine près, de mettre en évidence d'éventuelles migrations des populations, de déterminer le régime alimentaires des populations étudiées. Le matériel sera envoyé dans les prochains mois.

Mots-clés: Paléolithique moyen, changements climatiques, archéozoologie, grands mammifères, saisonnalité, biogéochimie isotopique, comportement alimentaire.

Développement de méthodes optiques pour l'analyse de la phase de nucléation des particules de suie dans les flammes

Mouton T.^{1,2}, Mercier X.^{1,2}, Desgroux P.^{1,2}

¹Université Lille Nord de France, F-59000, Lille, France

²Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A), UMR CNRS 8522,

F-59655, Villeneuve d'Ascq, France

Résumé

Le mécanisme de formation des particules de suie en condition de flamme reste toujours, à l'heure actuelle, matière à de nombreuses interrogations. Bien que trois principales étapes soient clairement identifiées au sein de ce processus (phase de nucléation, croissance par coagulation/réactions de surface et agrégation), cette première reste la moins comprise. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) sont considérés comme les précurseurs en phase gazeuse des premières particules. Cependant la phase critique de formation des premiers nucléis reste sujette à questions et requiert encore des données expérimentales afin d'aboutir à une compréhension précise de ces processus.

Dans ce contexte, l'étude de la formation des suies en condition de basse pression s'avère attractive. La propension de la flamme à générer des suies est très dépendante des conditions expérimentales de richesse et de pression. De plus s'ajoute l'avantage d'une zone réactionnelle dilatée offrant ainsi une grande résolution spatiale pour les mesures expérimentales. En contrepartie, dans ces conditions de travail, la quantité d'aromatiques et de suies formées chute drastiquement, ce qui implique l'emploi de techniques très sensibles comme les diagnostics laser. Dans notre cas, deux techniques optiques sont utilisées, à savoir la Fluorescence Induite par Laser en Jet Froid (JC-LIF) adaptée à la mesure sélective et quantitative de HAPs légers voire mi-lourd (naphtalène, pyrène et fluoranthène) ainsi que l'Incandescence Induite par Laser (LII), appropriée à la mesure de fractions volumiques de suies.

Ainsi ce travail a permis l'analyse de diverses flammes basse pression de prémélange de méthane/oxygène/azote stabilisées à une pression de 200 torr pour diverses richesses ($1.95 < \Phi < 2.32$), où le processus de nucléation et de croissance de suies montrent de fortes variations. En particulier, nous avons réussi à mettre en évidence des conditions de flamme ($\Phi=1,95$ et $P=200$ torr) pour lesquelles seul le processus de nucléation a lieu (absence de croissance en taille des particules).

Mots clés : hydrocarbure aromatique polycyclique, suie, combustion, flamme, méthode optique.

Characterization of Soot Particles by Laser Desorption Ionization and Secondary Ion Mass Spectrometry Techniques

Cornelia Irimiea^{1,2}, Yvain Carpentier¹, Ismael K. Ortega¹, Cristian Focsa¹

Alessandro Faccineto², Pascale Desgroux², Eric Therssen²

¹Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM, UMR8523)

²Laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A, UMR8522)

The soot emissions raise serious concern because of their impact on human health (carcinogenic potential of adsorbed molecules) and climate (cloud formation, radiative forcing). For instance, aircraft generated soot can contribute to initiating contrails and cirrus clouds. The ability of soot particles to act as cloud condensation nuclei is affected by their physico-chemical properties. The presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at the soot surface decreases its ice nucleation potential, but can also increase it by undergoing oxidation reactions. Therefore, there is currently a great scientific interest in the characterization of the soot adsorbed phase composition, with possible implications in better understanding the elementary mechanisms involved in particles formation.

In the present work, two experimental techniques were used to analyze the surface chemical composition of the soot particles (with special focus on PAHs). The first technique (PhLAM Laboratory) relies on the coupling of three stages: laser desorption, laser ionization and time-of-flight mass spectrometry (L2MS – two-step laser mass spectrometry). The samples are irradiated by a 10 ns laser pulse at 532 nm or 266 nm wavelength. The energy delivered to the sample causes the desorption of neutral molecules from the sample surface, which form a plume expanding in the high-vacuum of the mass spectrometer. This plume is irradiated orthogonally by a second laser pulse at 266 nm wavelength, which promotes the ionization of the neutral molecules, and the so-produced ions are detected by time-of-flight mass spectrometry. The L2MS technique is especially suited for the PAH detection (resonant ionization at 266 nm), with detection limits as low as 10 attomol per laser pulse. The second technique employed was the Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) available at the Regional Platform of Surface Analysis (PRAS, UCCS). This technique provides complementary high-resolution information about classes of compounds identified onto the samples, as organosulfates or oxygenated hydrocarbons.

Soot samples from three different sources have been studied: airplane soot (collected on a SNECMA Sam146 TurboFan in the framework of the MERMOSE project), CAST soot (standard generator for combustion aerosols) and kerosene soot produced by a laboratory diffusion flame (PC2A). In the case of airplane soot four engine regimes were chosen (30 %, 70 %, 85 %, 100 %). For the CAST soot four samples were collected using various equivalence ratios for propane burned fuel. Kerosene soot was sampled from a laboratory flame at different heights above the burner (HAB), but with the same combustion conditions (ignition flat flame: Methane 1.14 sLm, air 10.9 sLm; diffusion flame: nitrogen 0.32 sLm, kerosene 180 g/h).

For the airplane samples, the L2MS technique evidenced a different distribution of the PAHs between the working regimes. A good agreement was obtained between the two techniques for the total PAH content: the 30 % engine regime (incipient working conditions for airplane engine) soot presented a high concentration of PAHs, while the three other regimes (normal running mode for the engine) gave a relatively low content of PAHs.

A PAH-rich mass spectrum was obtained for the CAST soot sampled in fuel-rich conditions (three samples). The identified PAH masses are in the 102 - 500 amu range. An important observation is that low molecular weight PAHs identified from the first regime of CAST generator (equivalent ratio = 1) are similar to those found in the airplane engine for 70 %, 85 % and 100 % regimes. Finally, the kerosene laboratory flame soot shows PAH mass sequences similar to those given by CAST in a fuel-rich flame.

Acknowledgments: This work has been supported by the LABEX CaPPA (ANR-10-LABX-0005) and the MERMOSE project (DGAC).

Keywords: soot, PAH, aviation, laser desorption/ionization, SIMS

Utilisation des propriétés optiques de la matière organique marine dissoute pour la caractérisation de son origine et de son contenu en carbone.

Danhiez F.P.¹, Vantrepotte.V.¹, Cauvin.A.¹, Meriaux.X.¹, Loisel.H.^{1,2,3}.

(1) Université Lille Nord de France, ULCO, LOG, CNRS-UMR8187, F-62930 Wimereux, France

(2) Space Technology Institute (STI), Vietnam Academy of Science & Technology (VAST), Hanoi, Vietnam

(3) Institut de Recherche pour le Développement (IRD), Université de Toulouse, UMR5566-LEGOS, F-31400 Toulouse, France

Résumé

Le carbone organique dissous (DOC « Dissolved Organic Carbon ») représente le plus grand réservoir de carbone océanique à l'échelle globale (~700 PgC, Laruelle et al., 2010) et intervient dans divers cycles biogéochimiques mettant en jeu plusieurs niveaux du réseau trophique océanique. L'importance d'intégrer dans les bilans globaux de carbone les flux de DOC agissant dans les écosystèmes côtiers est désormais clairement établie. Cependant, les origines de la matière organique dissoute (MOD) dans ces milieux sont multiples. Elle provient majoritairement des apports fluviaux parvenant aux écosystèmes côtiers, mais peut être également issue, de manière ponctuelle, de la dégradation de la matière organique marine produite *in situ* notamment en fin de bloom phytoplanctonique (Vodacek et al., 1997, Vantrepotte et al., 2007). L'importance relative de cette source autochtone de DOC ainsi que sa cinétique restent cependant à être précisées. Ces diverses origines de la MOD ainsi que la forte dynamique prévalant de manière générale dans les milieux côtiers rendent difficile la caractérisation de la variabilité spatiale et temporelle du DOC dans ces milieux. Cette dernière est cependant essentielle pour améliorer notre compréhension du cycle du carbone dans l'océan. Dans ce contexte, l'outil satellitaire est parfaitement adapté pour l'étude de la dynamique du DOC dans les eaux côtières puisqu'il permet désormais d'obtenir des mesures à haute résolution spatiale et à haute fréquence temporelle. Cependant, seule une partie de la matière organique dissoute est colorée (i.e. « Colored Dissolved Organic Matter » ou CDOM) et donc détectable depuis l'espace. L'estimation des contenus en DOC depuis la télédétection spatiale nécessite par conséquent l'établissement au préalable de relations empiriques entre les propriétés optiques de la CDOM et le DOC. Bien que ces relations soient hautement significatives, en particulier dans les eaux côtières influencées par les apports fluviaux, elles sont également susceptibles de varier significativement à l'échelle saisonnière (Del Castillo et al., 2008, Mannino et al., 2008). Cette variabilité dans la relation CDOM-DOC est en particulier due d'une part aux variations saisonnières des nombreux forçages qui s'exercent sur les zones côtières mais aussi à des variations en termes de composition chimique, elle peut également résulter d'une hétérogénéité dans la cinétique de production biologique de ces composés.

Une nouvelle méthodologie proposée par Fichot et Benner en 2011 moins sensible à ces variations saisonnières et basée sur l'emploi de la pente spectrale de la CDOM entre 275 et 295 nm ($S_{275-295}$) a permis de définir ce domaine spectral comme caractéristique d'un marquage de la nature terrigène de la CDOM, mais aussi que la valeur de ce paramètre était également caractéristique d'un contenu en DOC.

Toutefois, cette approche montre de fortes limitations dans le cadre d'une production autochtone de MOD limitant son emploi à un contexte d'étude où les apports terrigènes sont prévalants. De ce fait par le biais d'études en milieu contrôlé croisées à des observations *in situ* pendant le bloom printanier de *Phaeocystis globosa* caractéristique de la Manche, nous avons pu définir que, comme pour la MOD d'origine terrigène, la MOD autochtone possédait une signature

spectrale spécifique et qu'elle était porteuse d'informations sur le contenu en DOC en période de bloom phytoplanctonique.

Mots clefs : Océanologie, cycle du carbone, télédétection, matière organique dissoute colorée, carbone organique dissous, bloom phytoplanctonique, optique marine.

Références :

Del Castillo C.E. and Miller R.L (2008). Determination of dissolved organic carbon fluxes in the Mississippi River Plume using remote sensing of ocean color. *Remote Sensing of the Environment*. doi: 10.1016/J.rse.2007.06.015

Fichot C.G and Benner R (2011). A novel method to estimate DOC concentration from CDOM absorption coefficients in coastal waters. *Geophysical Research Letters*. 38. L03610. doi:10.1029/2010GL046152.

Laruelle G.G, H. Dürr H, C. Slomp P, and Borges A.V (2010). Evaluation of sinks and sources of CO₂ in the global coastal ocean using a spatially-explicit typology of estuaries and continental shelves. *Geophysical Research Letters*. 37. L15607. doi:10.1029/2010GL043691.

Mannino A, Russ M.E., and Hooker S.B (2008). Algorithm development and validation for satellite-derived distributions of DOC and CDOM in the U.S. Middle Atlantic Bight. *Journal of Geophysical Research*. 113. C07051. doi:10.1029/2007JC004493.

Vodacek A, DeGrandpre M.D, Peltzer E.T, Nelson R.K, and Blough N.V (1997). Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: Terrestrial inputs and photooxidation. *Limnology Oceanography*. 42:674-686.

Analyse de la dynamique du bloom en milieu côtier et de son invariance d'échelle, par l'intermédiaire du système automatisé haute fréquence MAREL Carnot

J. Derot^{1,2}, F.G. Schmitt², V. Gentilhomme³

(1) Université du Littoral Côte d'Opale, Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences, UMR LOG 8187, 32 av. Foch, 62930 Wimereux, France

(2) CNRS, Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences, UMR LOG 8187, 28 av. Foch, 62930 Wimereux, France

(3) Université de Lille 1, Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences, UMR LOG 8187, 28 av. Foch, 62930 Wimereux, France

Le phytoplancton joue un rôle important dans les écosystèmes marins, et aussi dans la dynamique du carbone. Fortement influencé par la température et demandant de la lumière pour sa croissance, son développement a une forte composante saisonnière. L'objectif de notre étude est ici d'analyser la dynamique non-linéaire et multi-échelles des blooms printaniers de phytoplancton en manche orientale. La base de données utilisée dans cette étude provient du système automatisé MAREL Carnot, qui est géré par IFREMER. Ce système, localisé à la sortie de la rade du port de Boulogne-sur-Mer, enregistre plus de 15 paramètres physico-chimiques avec une périodicité de 20 minutes. Nous utilisons ici les données enregistrées entre 2004 et 2011.

Différents résultats sont obtenus concernant la dynamique et les statistiques des blooms. D'un côté, la fonction de densité de probabilités (pdf) réalisée sur l'ensemble des données de fluorescence obéit à une loi de puissance de pente -2. En considérant les pdf année par année, on met en évidence une relation de la pente hyperbolique avec les températures moyennes annuelles. En ce qui concerne la dynamique, nous utilisons la méthode EMD (Empirical Mode Decomposition) pour estimer des spectres de puissance, et étudier la dynamique multi-échelle via des lois d'échelle. On met en évidence des relations entre les pentes issues de ces spectres et la fluorescence. La méthode EMD est également utilisée pour mettre en évidence les fortes oscillations existant en période de bloom.

Mots clés : Manche ; Système automatisé ; Spectre de puissance ; Méthode EMD ; Densité de probabilité ; Lois de puissances.

DGT techniques: tools for measuring arsenic speciation in sediment?

Josselin Gorny¹, Ludovic Lesven¹, David Dumoulin¹, Catherine Noiriel²,

Benoit Madé³ and Gabriel Billon¹

¹ Laboratory Géosystèmes; UMR 8217 CNRS-Université Lille 1

² Géosciences Environnement Toulouse, Observatoire Midi Pyrénées, Université de Toulouse, CNRS, IRD, 14 avenue E. Belin, F-31400 Toulouse, France

³ Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs, 92298 Châtenay Malabry, France

Arsenic toxicity and bioavailability are significantly influenced by its chemical speciation, which must be closely considered when studying contamination of surface waters and sediments. Additionally, the different As species have different physical and chemical characteristics, resulting in various degrees of mobility according to the properties of the matrix. In sediments, where a redox potential gradient is commonly observed within the first centimeters, the behaviour of arsenic is particularly complex, and several biogeochemical aspects are still not well understood.

A common approach used to determine concentrations and speciation of arsenic in sediment pore waters consists in several steps: (i) sediment core sampling, (ii) *on site* core cutting under nitrogen atmosphere, (iii) centrifugation of the cuttings, (iv) filtering the supernatants, and (v) analyses of pore water. However, the spatial resolution achieved by this approach is limited, as the cuttings could not really be thinner than 1 cm, and the perturbation of the sediment sample may induce artifacts, *e.g.* partial reoxidation of Fe(II) into Fe(III).

Diffusive Gradient in Thin film (DGT) technique appears to be an interesting alternative in order to determine *in situ* speciation of arsenic. The method relies on establishing a linear diffusion gradient of species through a gel while it is deployed. In the present study, we have first tested several resins in the laboratory to evidence their selectivity and their sorption capacity. The effect of pH and competing ions was also carefully studied. In conclusion and perspective, we will present an application of DGT deployment in sediments to show that this technique should be soon fully operational.

Estimation des propriétés et de l'impact radiatif des aérosols au-dessus des nuages

Peers F., Waquet F., Goloub P., Cornet C., Ducos. F., Labonnote L., Riédi J., Tanré D., Thieuleux F.

Laboratoire d'Optique Atmosphérique

Résumé

Les modèles numériques ont montré qu'une grande quantité d'aérosols est transportée au dessus des nuages. Ces aérosols proviennent de source à la fois naturelle (poussières minérales) et anthropogénique (aérosols de pollution urbaine et industrielle, particules provenant des feux de biomasse d'origine humaine). La diversité des sources et des processus de formation de ces aérosols se traduit par une grande variabilité de leurs propriétés microphysiques et donc, de leur impact climatique. Lorsque la couche d'aérosols située au dessus du nuage est caractérisée par une forte absorption, elle peut entraîner une diminution de l'albédo local conduisant à un réchauffement. Le signe de cette perturbation, appelé effet direct des aérosols, dépend de la capacité des aérosols à diffuser et absorber le rayonnement et de l'albédo du nuage sous-jacent.

Aujourd'hui encore, l'estimation de l'impact radiatif des aérosols dans les scènes nuageuses est très incertaine dans les modèles climatiques par manque d'information sur les propriétés des particules et des nuages pour ces scènes. En effet, la plupart des méthodes d'inversion des propriétés des aérosols par satellite sont limitées aux scènes non nuageuses. D'autre part, la présence d'aérosols au-dessus des nuages peut entraîner des biais sur les propriétés des nuages (ex : épaisseur optique, rayon effectif des gouttes ...) qui sont restituées à partir des mesures de satellites passifs, compliquant ainsi l'évaluation de l'effet des aérosols sur le climat.

Nous avons développé une méthode de détection au dessus des nuages qui permet d'évaluer la quantité d'aérosols (épaisseur optique), leur capacité à absorber le rayonnement (albédo simple de diffusion) ainsi que l'épaisseur optique du nuage. Cet algorithme est basé sur les mesures multi-angulaires de luminances totales et polarisées fournies par l'instrument satellitaire POLDER/PARASOL. Les sensibilités apportées par ces deux types de mesures sont utilisées de façon complémentaire : la polarisation nous donne tout d'abord les informations sur les processus de diffusion de la couche d'aérosols alors que les luminances totales nous procurent celles sur l'absorption des particules et la diffusion du nuage. En complément, un module de calcul de l'effet direct des aérosols au-dessus des nuages a été développé. Ces deux algorithmes ont été appliqués sur la région du sud-est de l'Océan Atlantique, à l'ouest du continent africain, pour le mois d'Août 2006. Pendant la saison des feux, de larges quantités d'aérosols absorbants provenant des feux de biomasses sont transportées au dessus du couvert nuageux quasi-permanent sur cette zone. L'impact radiatif des aérosols y est localement très important, ce qui en fait une zone clé pour l'étude des interactions des aérosols avec les nuages et le rayonnement.

Mot clefs :

Aérosol, nuage, télédétection, POLDER, forçage radiatif.

RESUME DES POSTERS

P1

Processus de spéciation chez *Silene nutans* mis en évidence par une approche phylogéographique

Martin H.¹, Touzet P.¹, Van Rossum F.², Arnaud JF.¹

¹ Laboratoire de Génétique et Evolution des Populations Végétales, UMR CNRS 8198, Université Lille 1, France

² Jardin Botanique de Meise, Belgique

Résumé

La diversité des espèces actuelles et leurs distributions géographiques sont fortement corrélées aux facteurs écologiques (passés et récents) ainsi qu'à leurs histoires démographiques. Etudier les facteurs qui contribuent à la divergence génétique des populations et à son maintien au sein d'une espèce est une question centrale en écologie et en évolution. La présente étude a pour objectif de retracer l'histoire des populations de *Silene nutans* (Caryophyllaceae), une espèce herbacée pérenne. Pour ce faire, nous avons décrit la diversité cytoplasmique et nucléaire à partir de 13 locus microsatellites et 6 SNP chloroplastiques sur 111 populations d'Europe de l'ouest. Nous avons pu ainsi mettre en évidence 1) quatre lignées chloroplastiques principales avec un polymorphisme quasi-nul à l'échelle de la population ; 2) une diversité génétique nucléaire reflétant l'identité chloroplastique des populations ; 3) des patrons phylogéographiques qui séparent ces quatre lignées nucléo-chloroplastiques en deux groupes évolutifs distincts sans détecter d'événements d'hybridation en zone de sympatrie. Cette étude a, de plus, montré des patrons distincts de recolonisation post-glaciaire entre ces deux lignées évolutives. L'absence de détection d'événements d'hybridation entre lignées, associée à des croisements expérimentaux en serre, suggère la présence de deux espèces cryptiques au sein de *Silene nutans*.

Mots Clefs Phylogéographie, *Silene nutans*, croisement, microsatellites, SNP, spéciation

Références

Van Rossum F, Vekemans X, Meerts, Gratia E, & Lefèbvre C, 1997 Allozyme variation in relation to ecotypic differentiation and population size in marginal populations of *Silene nutans*. *Heredity* 78, 554-560

Van Rossum F, De Bilde J & Lefèbvre C, 1996 Barriers to hybridization in calcicolous and silicicolous populations of *Silene nutans* from Belgium. *Belgian Journal of Botany* 129, 13-18

Godé C, Touzet P, Martin H, Lahiani E, Delph LF, Arnaud JF, soumis. Characterization of 24 polymorphic microsatellite markers for *Silene nutans*, a gynodioecious-gynomonoecious species, and cross-species amplification in other *Silene* species

Contribution à la restauration d'une biodiversité dans un contexte péri-industriel très dégradé du Nord de la France

Leclercq J.^(1,2), **Santorufu L.**⁽¹⁾, **Pernin C.**⁽²⁾, **Louvel B.**⁽¹⁾, **Demyunck S.**⁽²⁾, **Grumiaux F.**⁽²⁾,
Douay F.⁽¹⁾, **Leprêtre A.**⁽²⁾

(1) Groupe ISA – Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE), 59046 LILLE cedex

(2) Université Lille 1 – Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE), 59655 VILLENEUVE D'ASCQ

Résumé

L'ancien Bassin Minier du Nord - Pas de Calais, et plus particulièrement le site atelier Metaleurop (réseau SAFIR http://www.safir-network.com/site_metaleurop.html) [1], présente des paysages fortement dégradés et morcelés par les activités humaines (urbanisation, activités industrielles, agriculture intensive). La forte contamination en plomb, cadmium et zinc des sols aux alentours de l'ancienne fonderie de plomb Metaleurop Nord (Noyelles-Godault) est notoirement connue. Les concentrations en métaux des productions agricoles végétales excèdent souvent les valeurs réglementaires en vigueur pour l'alimentation humaine, voire animale. Cette contamination conduit aussi à de profonds dysfonctionnements des sols et altère les propriétés des sols. Cela entraîne une diminution de la biodiversité, modifie les assemblages des communautés et engendre des dysfonctionnements des sols [2,3]. Or, l'importance des organismes du sol est connue depuis longtemps pour fournir de nombreux services écosystémiques. Elle intervient activement dans les cycles des éléments (C, P, N, S...) nécessaires notamment au développement des végétaux [4,5,6].

L'enjeu majeur pour les institutions en charge de la gestion de ces espaces dégradés est de contribuer à leur restauration en vue d'une part, de réduire les dangers pour les populations et l'environnement et d'autre part, de favoriser leur renaturation et leur connexion écologique. Les services de l'Etat envisagent de boiser les terres agricoles les plus contaminées pour les exclure de la production alimentaire. C'est une démarche qu'avait entreprise Metaleurop Nord, ce qui a conduit au boisement d'environ 85 ha. Il est projeté d'exclure toute production agricole sur les sols présentant des concentrations en plomb supérieures à 500 mg kg⁻¹. Environ 50 ha de terres labourées pourraient changer d'usage et être boisées.

En 2012, dans le cadre d'un programme de recherche pluridisciplinaire (ResBioFonc) soutenu par la Région Nord-Pas de Calais, un travail de thèse a débuté avec pour objectif de contribuer au développement du phytomanagement sur ces sols fortement contaminés par des métaux. Il s'agit d'une part, d'évaluer la fonctionnalité des sols à différentes échelles et au regard de différents indicateurs physico-chimiques et biologiques de différents aménagements paysagers et d'autre part, de favoriser la restauration d'une connectivité écologique et une biodiversité fonctionnelle des sols les plus contaminés.

Plusieurs démarches sont conduites :

- Mise en place de mulchs sur des placettes expérimentales *in situ* selon 6 modalités (Bois Raméal Fragmenté (BRF), Miscanthus, Paille de blé, Litière de feuilles, Bâche plastique et Témoin), inventaire de la pédofaune (études des grands groupes taxonomiques avec une attention plus particulière sur les *Carabidae*) au moyen de 2 types de pièges (Barber, émergence), et suivi de la dégradation des matières organiques et des activités microbiennes et enzymatiques des sols afin de tester la modalité favorisant la recolonisation ;
- Analyses et évaluation d'un panel d'indicateurs physico-chimiques et biologiques sur 12 parcelles boisées représentatives afin de comparer différents aménagements paysagers sur ce secteur dégradé.

Premiers résultats :

Il a été mis en évidence : (1) une mosaïque de paysages (plantations arborées, bois, cultures, zones résidentielles et d'activités économiques) entre lesquels la transition est souvent brutale ; (2) des caractéristiques pédologiques variables notamment en termes de teneurs en carbonates, de degré d'engorgement des sols par la nappe phréatique et de degré de contamination par les métaux ; (3) des communautés faunistiques perturbées, bien que la richesse spécifique de certains groupes soit élevée (carabes) ; et aussi (4) l'absence de micro-habitats et de continuité écologique.

Les mulchs accueillent plus d'organismes que les sols nus. Les feuilles et le BRF sont les modalités avec les abondances les plus élevées. Ces mulchs pourraient constituer des niches écologiques et contribuer à une recolonisation d'espaces perturbés.

Mots clés : métaux, pédofaune, restauration de la biodiversité, aménagements paysagers.

Références :

- [1] Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourrier, H., Perdrix, E. (2002). Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France. *Water Air and Soil Pollution*, 135, 173-194.
- [2] Fahrig, L. (2003) Effects of habitat fragmentation on biodiversity. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, 34 : 487-515.
- [3] Fenoglio, S., Cucco, M., Bo, T., Gay, P., Malacarne, G., (2007) Colonisation by ground and edaphic invertebrates of soil patches with different pollution levels. *Periodicum Biologorum*, 109, 1 : 37-45.
- [4] Cortet, J., Gomot-De Vaufleury, A., Poinso-Balaguer, N., Gomot, L., Texier, C. et Cluzeau, D. 1999. The use of invertebrate soil fauna in monitoring pollutant effects. *Eur. J. Soil Biol.*, 35, 115-134.
- [5] Wardle, D.-A., Bardgett, R.-D., Klironomos, J.-N., Setälä, H., Van der Putten, W.-H., Wall, D.-H., (2004) Ecological linkages between aboveground and belowground biota. *Science*, 304 : 1629-1633.
- [6] Lavelle, P., Decaëns, T., Aubert, M., Barot, S., Blouin, M., Bureau, F., Margerie, P., Mora, P., Rossi, J.-P. (2006) Soil invertebrates and ecosystem services. *European Journal of Soil Biology*, 42 : S3-S15.

P3

La rotation interne dans la Méthacroléine caractérisée par spectroscopie millimétrique

ELENA ZAKHARENKO, JUAN-RAMON AVILES MORENO, ROMAN MOTIYENKO, THERESE R. HUET

Laboratoire PhLAM, UMR8523 CNRS - Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq, France.

Résumé

La Méthacroléine, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-CHO}$ ou MAC, est une molécule atmosphérique importante, car c'est un produit de réaction d'un des hydrocarbures biogéniques importants, l'Isoprène et du radical OH.

Le spectre de rotation de la MAC a été enregistré dans la gamme 150 - 465 GHz en utilisant le spectromètre basé sur la chaîne de multiplication des fréquences. Sur le plan théorique, nous avons effectué des calculs de chimie quantique à différents niveaux de théorie (DFT et ab initio) pour modéliser la structure des deux conformères, les paramètres spectroscopiques et le mouvement de torsion du groupement méthyle.

L'analyse du spectre de la MAC est compliquée à cause des dédoublements dus à la rotation interne du groupement méthyle. L'estimation par les calculs ab initio (MP2/aug-cc-pVTZ) de la barrière de la rotation interne donne la valeur de 500 cm^{-1} , tandis que la valeur expérimentale est de $492,04 \text{ cm}^{-1}$. Le traitement de la rotation interne est effectué en utilisant la méthode des axes rho (Rho-axis-method, RAM) et le code RAM36 développé par V. Ilyushin. Suite à la structure de la molécule et la particularité de la méthode RAM, l'Hamiltonien de rotation est défini dans la représentation III . L'analyse du spectre est en cours, le fit global comprends l'état fondamental et premier état excité de torsion.

La caractérisation spectroscopique de l'état fondamental de la méthacroléine permettra l'analyse détaillée des spectres infrarouges enregistrés à SOLEIL sur la ligne AILES sur un spectromètre IRTF à haute résolution. Nous visons en particulier deux bandes intenses situées dans une fenêtre atmosphérique.

Le soutien du Laboratoire d'Excellence CaPPA (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere) à l'aide du contrat ANR-10-LABX-0005 du Programme d'Investissements d'Avenir est remercié par JRAM et TRH.

Mots clefs : méthacroléine, spectroscopie millimétrique, molécule atmosphérique.

Relation entre la composition de particules industrielles et leur transfert dans les feuilles de plantes potagères.

Dappe V.¹, Hanoune B.², Cuny D.³, Dumez S.³, Sobanska S.¹

(1) Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR UMR 8516), Université de Lille 1, Bât. C5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

(2) PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A UMR 8522), Université de Lille 1, Bât. C11, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(3) Laboratoire des Sciences Végétales et Fongiques (LSVF), Université Lille Nord de France, Faculté des Sciences Biologiques et Pharmaceutiques, 3, rue du Professeur Laguesse, B.P. 83. Lille Cedex, France.

Résumé

Les sites industriels de production ou de recyclage de métaux ferreux et non-ferreux sont à l'origine d'émissions locales dans l'atmosphère de particules riches en métaux (Pb, Zn, Cd, Zn Fe...) (CITEPA, 2011), qui peuvent avoir un impact sur l'environnement. En particulier, lorsque ces industries sont situées près de zones urbaines, ces particules peuvent contaminer les sols et les végétaux lors de leur retombée, induisant ainsi un risque sanitaire pour les populations. La contamination des plantes potagères est actuellement un sujet de préoccupation des pouvoirs publics et de la communauté scientifique.

L'étude du transfert et de l'accumulation des métaux, dans les réseaux trophiques, est donc d'importance majeure pour évaluer les risques sanitaires. Si la contamination des végétaux par le transfert sol-plantes a donné lieu à de nombreuses études, la contamination des plantes potagères par la voie foliaire n'est plus à ignorer, comme le montrent des travaux récents (Uzu et al, 2009, Schreck et al, 2012a et b, Hu et al, 2011, Terzaghi et al, 2013). L'accumulation et le transfert des métaux dans les feuilles des végétaux sont liés aux propriétés physico-chimiques des particules (taille, composition chimique, spéciation). L'accumulation des particules peut se faire soit de manière physique, i.e. par piégeage dans la cuticule (couche de cire protectrice), soit de manière chimique, mettant en jeu divers mécanismes permettant le transfert du métal au sein du végétal.

Dans ce travail, nous avons étudié la composition chimique de particules issues d'une usine de recyclage de batteries au plomb et l'accumulation des métaux dans les feuilles d'une plante potagère commune (le chou, *Brassica oleracea*) exposée à ces particules. Les résultats obtenus par couplage de techniques spectroscopiques et d'imagerie ont permis de montrer que les particules s'accumulent essentiellement dans la cuticule des feuilles de chou et/ou dans les stomates. Des modifications de la surface des feuilles sont observées en présence de particules (formation de nécroses). La majeure partie des particules piégées par la cuticule ne montrent pas de modification chimique. Cependant, nous avons observé la formation de particules submicroniques de phosphate de plomb dans les zones nécrotiques. Ces résultats mettent en évidence le rôle

de la cuticule sur l'internalisation des particules dans les feuilles de végétaux. Les analyses ont été complétées par des tests biologiques notamment de génotoxicité.

Mots clefs : plomb, spéciation, accumulation, transfert, voie foliaire

Références :

[1] www.citepa.org

[2] Uzu G, Sobanska S, Aliouane Y, Pradere P, Dumat C. Study of lead phytoavailability for atmospheric industrial micronic and sub-micronic particles in relation with lead speciation - *Environmental Pollution*, 157, 4, 2009 : 1178-1185.

[3] Schreck E, Foucault Y, Sarret G et al. Metal and metalloid foliar uptake by various plant species exposed to atmospheric industrial fallout: Mechanisms involved for lead - *Science of The Total Environment*, 427-428, 2012 : 253-262.

[4] Schreck E, Bonnard R, Laplanche C, Leveque T, Foucault Y, Dumat C. DECA: A new model for assessing the foliar uptake of atmospheric lead by vegetation, using *Lactuca sativa* as an example - *Journal of Environmental Management*, 112, 2012 : 233-239.

[5] Hu, X., Zhang, Y., Luo, J., Xie, M., Wang, T., Lian, H., 2011. Accumulation and quantitative estimates of airborne lead for a wild plant (*Aster subulatus*). *Chemosphere* 82, 1351e1357.

[6] Terzaghi E, Wild E, Zacchello G, Cerabolini BEL, Jones KC, Di Guardo A. Forest Filter Effect: Role of leaves in capturing/releasing air particulate matter and its associated PAHs - *Atmospheric Environment*, 74, 2013 : 378-384.

Caractérisation des aérosols et des nuages par mesures satellites infrarouges à haute résolution spectrale.

Rusalem J.¹, Herbin H.¹, Dubuisson P.¹, Labonnote L.¹

¹ Laboratoire d'Optique Atmosphérique (UMR 8518) Université Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

Résumé

Les aérosols (particules organiques ou inorganiques) sont d'une importance cruciale pour l'étude de notre atmosphère. Outre le fait qu'ils sont nécessaires à certains processus (par exemple la formation des nuages), leur caractérisation est essentielle afin de comprendre comment les radiations solaire et tellurique peuvent être absorbées et réémises. L'avènement des mesures multi spectrales et multi longueurs d'onde par le biais de sondeurs satellites récents tels que IASI ou TANSO-FTS permet d'augmenter la précision des observations et nous donne accès à des zones spécifiques du spectre, et plus particulièrement dans l'infrarouge, dont la contribution est essentiellement due au rayonnement terrestre.

Le but de nos études est de caractériser les propriétés optiques et physico-chimiques (concentration, granulométrie, etc.) des éléments constituant notre atmosphère (aérosols et nuages spécifiquement). Durant cette journée de présentations, nous présenterons les résultats préliminaires que nous avons obtenus durant le début de cette thèse, ainsi que les recherches envisagées dans un futur proche.

Les aérosols (qu'ils soient volcaniques, désertiques ou encore issus de feux de biomasses) possèdent une signature spectrale spécifique, notamment dans la région spectrale comprise entre 700 et 1250 cm^{-1} . En effet, on observe, de manière générale, une décroissance significative de la température de brillance (BT) dans la zone située entre 700 et 950 cm^{-1} suivie (après la bande d'absorption due à l'ozone) d'une augmentation de l'extinction. A contrario, les nuages semblent avoir une signature spectrale antagoniste à celle des aérosols. Enfin l'étude préliminaire des spectres obtenus en "ciels clairs" (i.e. les spectres non affectés par les aérosols et les nuages), ne montre aucune variation spectrale significative. Avant toute analyse et tout traitement, le premier travail réalisé a donc été de sélectionner et de séparer (filtrer) les spectres par catégorie. Pour cela, nous sommes partis de méthodes déjà connues (différence de températures de brillance, distance de Mahalonobis, méthode par courbure) mais dont les limites sont très vite atteintes (temps de calculs importants, faible précision, fausses détections...). C'est pourquoi nous avons proposé, afin de discriminer les signatures spectrales, la méthode d'analyse en composantes principales (PCA). Cette dernière nous permet de simplifier l'étude en se focalisant uniquement sur les variations significatives dans les spectres.

Les premiers résultats obtenus nous confortent quant à l'utilisation locale de la PCA en tant que filtre. En effet, les tests réalisés sur les éruptions des volcans Islandais (Eyjafjöll), Africain (Nabro) et Chilien (Chaïten), ainsi que sur une scène présentant une tempête de poussière désertique (Érythrée) montrent que l'on peut discriminer avec une bonne précision les spectres correspondant à des aérosols, des nuages ou du ciel clair. Des tests complémentaires restent cependant à effectuer afin de généraliser cette méthode de filtrage à l'échelle planétaire. A l'avenir, nous tenterons d'améliorer cette méthode en utilisant d'autres zones spectrales, l'objectif étant à terme de déterminer les caractéristiques des aérosols et des nuages sur toute la surface du globe terrestre.

Mots clefs : télédétection des aérosols et nuages, sondeur infrarouge, analyse multi longueurs d'onde, optique, température de brillance, analyse en composantes principales

P6

Etude expérimentale et modélisation stochastique des fluctuations de la vitesse (vent et énergie marine) et de la puissance électrique.

Olmo Duran Medina (1), François G ; Schmitt (2) et Rudy Calif (3)

(1) Université de Lille 1, Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences, UMR 8187 LOG, 28 av Foch, 62930 Wimereux

(2) CNRS, Laboratoire d'Océanologie et de Géosciences, UMR 8187 LOG, 28 av Foch, 62930 Wimereux

(3) Laboratoire LARGE, Université des Antilles Guyane, Fouillole BP 250, 97157 Pointe-à-Pitre

Dans le contexte de la transition énergétique, les énergies éoliennes et hydrolienne sont des sources d'énergie potentielles pour satisfaire partiellement la demande qui ne cesse pas d'accroître. Le principal problème de ce type d'énergie, qu'elle partage avec d'autres types d'énergies renouvelables, demeure la discontinuité de la puissance électrique produite à différentes échelles, amenant à de fortes variations, appelées « intermittence ». Cette intermittence de l'énergie éolienne et hydrolienne est intrinsèquement liée à la nature turbulente du vent et des courants marins.

Nous disposons de deux types de données pour étudier l'intermittence de ces énergies renouvelables : deux éoliennes on-shore et des données de prototype d'hydrolienne en condition contrôlée. Dans les deux cas, nous considérons une base de données contenant des mesures à haute fréquence en simultané, du champ de vitesse (vent ou courant marin) et de la production électrique. Nous considérons également l'intermittence de la production en relation avec l'intermittence turbulente de la ressource.

Nous utiliserons le cadre théorique, des cascades d'énergie multifractales, cadre classique dans l'étude de la turbulence. On étudiera la fonction de transfert non-linéaire en caractérisant de façon multi-échelle et multi-intensité, les fluctuations intermittentes de chacun des champs et leurs couplages.

Les données d'éoliennes proviennent de deux sites on-shore, un site au Danemark et un site au Nord-Pas-de-Calais. On dispose en plus des données de puissance et de vitesse de vent, de données de torque, de position et d'efforts que l'éolienne subit au cours des heures de fonctionnement.

Les données de prototype hydroliennes ont été acquises au bassin d'essais à houle et courant d'IFREMER. Une maquette d'hydrolienne tri-pales à axe horizontal, régulée en vitesse de rotation, a été installée en aval d'une sonde LDV « Laser Doppler Velocimetry » afin de mesurer en simultanée des données de puissance et de vitesse du courant. Les conditions contrôlées du bassin et les longues périodes d'acquisition à haute fréquence du système LDV permettront de caractériser la turbulence et les fluctuations de la vitesse imposée sur le rotor de la machine.

L'irrégularité du temps d'acquisition reste cependant une contrainte majeure des mesures LDV. On utilisera alors une méthode de décomposition appelée EMD « Empirical Mode Decomposition » qui décompose des données non-linéaires et les transforme en somme de différents modes ayant chacun une fréquence caractéristique. Après cette décomposition, on utilisera la transformée de Hilbert-Huang sur chaque mode afin d'obtenir le spectre et la loi de puissance correspondante. Ceci

permet d'étudier le spectre d'énergie et d'estimer les différentes caractéristiques de l'écoulement (dissipation, nombre de Reynolds, échelles d'injection, de Taylor, de Kolmogorov).

In fine, il s'agit de créer d'outils permettant d'explorer la prédictibilité à court terme de la production d'énergie à partir de l'étude de l'intermittence de la production énergétique. Ces outils pourront également quantifier l'approvisionnement énergétique réel et prédire en temps réel les changements de la puissance apportée.

Mesure de la qualité de l'air intérieur : projet MERMAID

M. Blocquet^{a,b}, M. Mendez^c, M. Verrièle^{a,d}, S. Dusanter^{a,d}, N. Locoge^{a,d}, S. Le Calvé^e, N. Blond^c, C. Fittschen^{a,b}, B. Hanoune^{a,b}, C. Schoemaeker^{a,b}

^a Université Lille Nord de France, F-59000, Lille, France

^b PC2A, UMR CNRS 8522, Villeneuve d'Ascq, France

^c Laboratoire Image, Ville, Environnement, UMR CNRS 7362, Strasbourg

^d Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement, Mines de Douai

^e ICPEES, UMR 7515 CNRS, Strasbourg

Résumé :

Le projet MERMAID (Mesures Expérimentales Représentatives et Modélisation Air Intérieur Détaillée) a pour objectif de caractériser la Qualité de l'Air Intérieur (QAI) et de mettre en évidence les processus responsables de la présence des polluants dans les bâtiments énergétiquement performants (BEP) et en particulier les établissements recevant du public (ERP). En effet, la Réglementation Thermique actuelle impose des niveaux de consommation inférieurs à 50 kW/m²/an ce qui résulte en la construction de bâtiments de plus en plus isolés et étanches, où le renouvellement d'air est principalement assuré par le système de ventilation.

Ce projet est basé sur une double approche, l'une expérimentale (2 types de campagne de mesures), l'autre portant sur la modélisation des phénomènes prenant place en air intérieur en phase gazeuse et particulaire.

Le volet expérimental comporte une campagne de mesure légère (prélèvements passifs pour les Composés Organiques Volatils (COV), capteur pour CO₂, ...) dans 10 bâtiments scolaires de type BEP en condition occupée et inoccupée qui a montré que les concentrations en COV étaient du même ordre ou inférieures à celles de bâtiments « standards » étudiés dans d'autres études en France et en Europe. Cette pré-étude a permis de choisir un de ces bâtiment considéré comme représentatif pour réaliser 2 campagnes intensives dont la première a eu lieu en avril-mai 2014. Plusieurs laboratoires ont déployés des instruments permettant de caractériser une large gamme d'espèces avec une résolution temporelle élevée (quelques minutes), tels que : GC-FID et PTR-TOF-MS pour mesurer les COV, des analyseurs de NOx, ozone et formaldéhyde, un FAGE pour la quantification des radicaux OH et HO₂, des cellules FLEC pour la quantification des phénomènes de surface, des SMPS pour la phase particulaire.

Les résultats obtenus (en cours de traitement) serviront donc à identifier les polluants présents dans les ERP énergétiquement performants, étudier l'influence des conditions environnementales (ensoleillement, ventilation, température...) sur les concentrations des polluants et à mettre en évidence les processus menant à la formation ou la consommation des polluants par une confrontation modèle/expériences.

Mots-clés: Qualité de l'air intérieur, campagnes de mesure, bâtiments énergétiquement performants, modélisation

Etude de la formation des oxydes d'azote lors de la combustion des esters méthyliques en conditions flammes plates de prémélange

SYLLA Marame Diamb^{1,2}, LAMOUREUX Nathalie^{1,2}, GASNOT Laurent^{1,2}

¹Université Lille Nord de France, F-59000, Lille, France

²Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A), UMR CNRS 8522, F-59655, Villeneuve d'Ascq, France

Les biocarburants constituent une source d'énergie alternative et intéressante du point de vue environnemental [1]. Parmi ces derniers, on peut citer les biodiesels qui sont le plus souvent des esters méthyliques ou éthyliques issus de la trans-estérification d'huiles végétales ou des graisses animales.

Ce travail de thèse entre dans le cadre de la formation des oxydes d'azote (NO_x) liée à l'utilisation des biodiesels. Les NO_x sont principalement émis par le transport routier et les processus de combustion industriels (brûleurs, centrales thermiques,...).

L'objectif de notre étude est de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes cinétiques impliqués dans la formation des oxydes d'azote lors de la combustion des esters méthyliques représentatifs des biodiesels. La méthodologie adoptée s'appuie sur deux approches complémentaires : une étude expérimentale et une étude de modélisation cinétique.

Il s'avère être difficile d'étudier l'oxydation du biodiesel, notre choix s'est donc porté sur le Butanoate de Méthyle (MB), un composé modèle pour le biodiesel. L'étude expérimentale est effectuée en conditions de flammes pré-mélangées ($\text{MB}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$) stabilisée à basse pression sur un brûleur McKenna (52.6 mbar). La flamme de référence stœchiométrique $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ estensemencée de quelques quantités de MB (20% ou 50%) pour évaluer l'effet de la richesse (1) et le rapport C/O (2) caractéristique du système réactionnel sur la formation de NO.

Les profils de concentration des espèces stables seront obtenus par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) et par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF). La fluorescence induite par laser (LIF-NO) a été utilisée pour la mesure de la température et les profils d'évolution de NO. La base de données expérimentale ainsi établie permettra de tester les mécanismes cinétiques disponibles dans la littérature, et de développer un modèle cinétique permettant d'expliquer l'influence de l'ester sur la formation des oxydes d'azote.

Mots clefs : flamme plate de prémélange – formation NO précoce – combustion – esters méthyliques

Références :

[1] K. HadjAli, M. Crochet, G. Vanhove, M. Ribaucour, R. Minetti. *A study of the low temperature autoignition of methyl esters. Proceedings of the Combustion Institute*, **32**, 2009, 239–246.