

CHIMISME EN PHASE AQUEUSE DU COUPLE ALDEHYDE - ACIDE ORGANIQUE DANS L'ATMOSPHERE DE LA FORET DU MAYOMBE (CONGO)

G. KOUADIO^{1*}, J. SERVANT² and J. MATTHUSEN²

¹Laboratoire de Physique de l'Atmosphère -UFR SSMT

Université de Cocody Abidjan 22 BP 582 Abidjan 22 - Côte d'Ivoire

²Laboratoire d'Aérodynamique, Observatoire Midi-Pyrénées 14, Avenue Edouard Belin 31400
Toulouse Cedex

(Reçu le 09/07/2002 - Révisé le 20/03/2003 - Accepté le 25/04/2003)

Summary : The content of aldehydes (HCHO, CH₃CHO, CH₃CH₂CHO) and monoacid organics (HCO₂H, CH₃CO₂H, CH₃CH₂CO₂H) have been determined in a series of precipitation and dishes samples collected in the Mayombe forest atmosphere (CONGO). The Henry coefficient and the rate constant of some carbonyl compounds have been determined in laboratory. The all results obtained in situ and in laboratory conducted to the study of aldehyde -acid couple in gaz -liquid phase and to principally to estimate the formic acid source in the atmosphere under the Mayombe forest. It's comprise between 8 and 13 pptv for the convective clouds and between 19 and 22 pptv for stratiform clouds and correspond to the quart of the acid formic content in the Mayombe forest air.

Key words : aldéhydes, organic acids ,rate constant, Henry coefficient, gaz-liquide phase, rains

1 - INTRODUCTION

L'acidité de l'atmosphère en zone polluée et ses conséquences a conduit la communauté scientifique à s'intéresser à l'origine de cette acidité en zone intertropicale. Ainsi une série de campagnes de mesures ont été effectuées au travers des projets tels que DECAFE

* Auteur de correspondance

(Dynamique et Chimie de l'Atmosphère de la Forêt Equatoriale) et ABLE (Amazonie Boundary Layer Experiment). Deux acides majeurs (formique et acétique) ont été identifiés comme responsables de l'acidité de l'atmosphère en zone de forêt tropicale ^[1,2]

On sait maintenant que ces monoacides organiques proviennent de plusieurs sources. Ils peuvent être émis directement par la végétation, mais cette végétation peut tout aussi bien être un puits. Ce phénomène est lié à un équilibre qui dépend de la pression partielle des acides dans l'air et dans la sève des feuilles. Dans l'air de la forêt du Mayombé, il a été montré que la végétation une source des acides organiques, en comparant la pression partielle de l'acide dans divers échantillons (précipitations, brouillards, coupelles et plantes) dans la colonne d'air de la couche atmosphérique. La pression partielle de l'acide était déterminée à partir de la loi de Henry ^[3].

Ces acides peuvent être aussi formés dans les combustions de biomasse ou par oxydation atmosphérique de l'isoprène émis par la végétation ^[4,5]. On a aussi envisagé leur formation dans l'eau condensée des nuages et des brouillards par oxydation des aldéhydes ; en utilisant les modèles de chimie atmosphérique appliquées en particulier à la formation de l'acide formique ^[6,7].

Durant le projet DECAFE (Dynamique et Chimie de l'Atmosphère de la Forêt Equatoriale) de 1986 à 1990, une série d'échantillons de pluies, d'expositions de coupelles ont été analysés pour comprendre le chimisme en phase aqueuse et gazeuse des acides organiques.

Dans ce papier, nous cherchons à déterminer la contribution de la source d'acide organique produite en phase aqueuse, aux sources d'acides dans l'air de forêt du Mayombé.

Pour ce faire nous avons utilisé un couplage de bilan d'équations prépondérantes en phase liquide de ces composés avec leurs mesures in situ et celles de certains paramètres de laboratoire.

II - ASPECTS EXPERIMENTAUX

2.1. Site

Le Mayombé, situé au sud-ouest du Congo (Figure 1), est une région montagneuse présentant un relief très accidenté de type appalachien. La végétation à feuilles persistantes a son niveau le plus dense qui s'élève jusqu'à 30 m ; quelques arbres atteignent 60 m. Le sol reçoit ainsi moins de 10 % du rayonnement solaire. Toute l'année le sud-ouest du Congo (figure 2), dans les basses couches de l'atmosphère, est sous l'influence du flux de mousson d'origine océanique en provenance du sud vers l'ouest. L'épaisseur de cette couche humide est de l'ordre de 1 à 2 km.

FIGURE 1 : Position géographique de la station de Dimonika (Forêt du Mayombé, Congo)

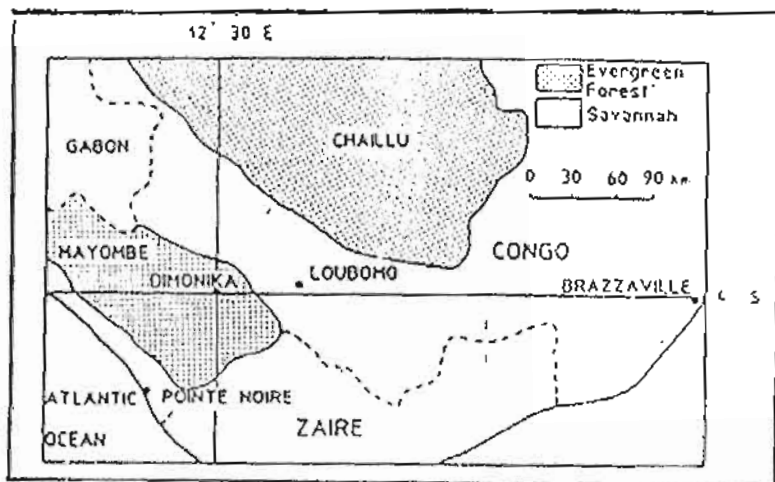
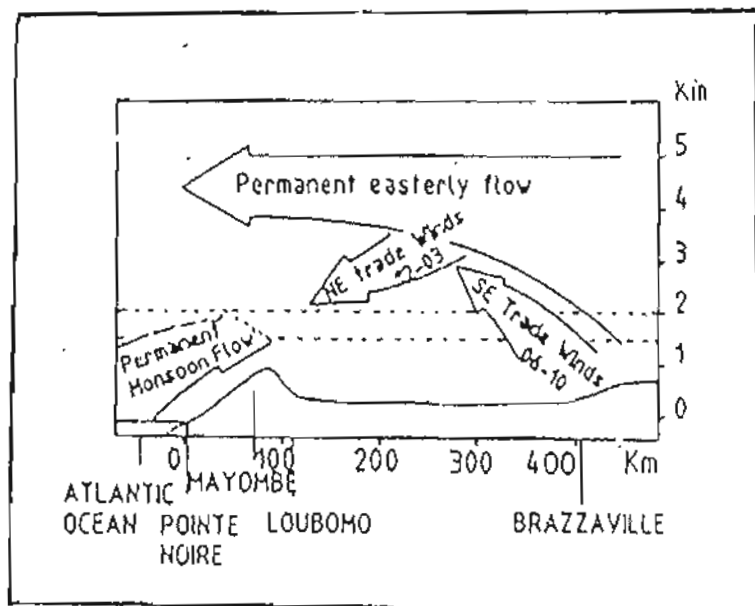


FIGURE 2. Distribution verticale des masses d'air sur le Sud Congo, en saison sèche et en saison humide. Les lignes en pointillées indiquent les altitudes haute et basse de la couche de mousson



Au-dessus de cette couche et jusqu'à 4 km existe les alizés qui survole la savane. Durant la saison sèche (juin à octobre), ces alizés sont de Nord-Est vers le Sud-Ouest. Durant la saison humide (Décembre à Mars), ils sont de Sud-Est vers le Nord-Ouest. Dans les hautes couches, la circulation atmosphérique est dominée par un flux permanent d'Est en Ouest.

Les expériences ont été effectuées près de la station de recherche de Dimonika (4°30 S, 12°30 E).

2.2 - Expériences

Mesures *in situ*

Les eaux de précipitations d'eau de pluie ont été prélevés à l'aide d'un collecteur automatique^[8]. Au sol, des coupelles contenant de l'eau désionisée recouverte d'une grille en plastique sont exposées pendant 12h pour piéger les acides et les aldéhydes. Pour l'analyse des d'aldéhydes, on a ajouté aux échantillons une solution de 2,4 DNPH^[9]. L'ensemble des échantillons sont conservés par voie de congélation.

A partir des concentrations des monoacides organiques mesurées dans les échantillons dans la phase liquide, il a été possible à partir de la relation ci-dessus de déterminer la pression partielle P_{gas} en équilibre avec la phase liquide^[3].

$$P_{\text{gas}} = X [H (1 + 10^{\text{pH}-\text{pKa}})]^{-1}$$

où P_{gas} : pression partielle de l'air (atm) ; X : concentration totale du monoacide organique dans la phase liquide (mole L^{-1}) ; H : coefficient de la loi d'Henry (mole $L^{-1}atm^{-1}$) ; pKa : pH auquel la moitié de l'acide est dissocié ; pH : acidité de la solution .

Mesures de laboratoire

La détermination de la constante de vitesse des principaux aldéhydes et acides est faite en irradiant à l'aide de lampes UV une solution contenant le substrat carbonylé et de l'eau oxygéné. Une nouvelle détermination des coefficients d'Henry à bas niveau de concentration a été faite à l'aide d'un système de barbotage^[3,10]. En effet après un temps donné, la quantité d'acide initiale est mesurée. Ensuite le coefficient de la loi d'Henry H est calculé à partir de la formule suivante :

$$\log (C_t/C_0) = - (D/HVRT) t$$

avec

C_t : concentration (mole L^{-1}) de l'acide organique en solution après un temps t ,

C_o : concentration initiale (mole L^{-1}) de l'acide organique en solution,

D : débit de l'air ($L\ mn^{-1}$) ; V : volume de l'acide en solution (L) ;

T : température (K) ; t : temps de barbotage (mn).

Analyses chimiques

Tous les composés organiques sont analysés par chromatographie en phase liquide à haute performance sur un chromatographe type Dionex 4000i. Les acides organiques sont dosés à l'aide d'une colonne HPICE-AS1 avec détection par conductimétrie et les aldéhydes par une colonne Chromospher C18 avec détection UV.

III - RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 - Aldéhydes

Les premières mesures montrent que les aldéhydes dosés sont au nombre de trois. Ce sont HCHO, RCHO (aldéhyde non identifié coéluant avec l'acétaldéhyde) et CH_3CH_2CHO . On peut affirmer sans analyse complémentaire que RCHO n'est pas l'acétaldéhyde parce que celui-ci est très peu soluble dans l'eau, environ 300 fois moins que HCHO. Les résultats des mesures sont portés sur le tableau 1.

La répartition des concentrations avec l'altitude entre le sol et la couche limite planétaire montre que la végétation exposée à la lumière est certainement une source de ces aldéhydes, en particulier pour HCHO.

TABLEAU 1 : Teneurs des aldéhydes dans des échantillons d'eau de pluie et d'eau désionisée exposés à l'air de la forêt du Mayombe (15 au 30 Mai 1990, Dimonika)

Nature Echantillons	Nombre Echantillons	Concentration (ppbv)		
		HCHO	RCHO ^a	CH ₃ CH ₂ CHO
Eau de pluie	5	160 ± 25	460 ± 70	55 ± 16
Coupelles ^b	6	412 ± 80	483 ± 22	147 ± 5
Coupelles ^c	6	<20	<25	<34

^a: aldéhyde (non identifié) coéluant avec l'acétaldéhyde

^b: coupelle d'eau désionisée exposée au sommet de la tour

^c: coupelle d'eau désionisée exposée au niveau du sol.

Au sol, sa concentration est inférieure à la limite de détection, en altitude au niveau de la couche de nuages stratiformes elle est de 2,5 fois inférieure à la limite de détection, en altitude au niveau de la couche de nuages stratiformes elle est de 2,5 fois inférieure à celle observée au sommet de la tour météorologique (50m). C'est aussi vrai pour les deux autres aldéhydes si l'on considère les $P_{aldéhyde}$. Au niveau des nuages, à 17° C, la solubilité des aldéhydes est 2 fois plus grande qu'au sol, les $P_{aldéhyde}$ sont donc 2 fois moins importantes qu'au sommet de la tour météorologique. On a vérifié aussi par des expériences de trempage la présence de ces aldéhydes dans la sève des feuilles prélevées sur 10 arbres des jardins de l'Université Paul Sabatier. Dans 50 % des cas HCHO est détectable (22 à 414 ppbv), CH₃CHO dans 30 % des cas (86 à 432 ppbv) et CH₃CH₂CHO dans 10 % des cas (183 ppbv) Cette expérience devra être refaite en forêt tropicale pour confirmer cette première observation. A l'heure actuelle, le niveau de HCHO dans les zones reculées est évalué à 400 ppbv^[11], dans la forêt du Mayombé, il est au minimum 5 fois plus grand en considérant les trois aldéhydes dosés.

3.2 - Constante de vitesse

Les principales sources de radicaux OH en phase aqueuse (OH_{aq}) sont les réactions de

$\text{O}_2^- + \text{O}_3$; la photolyse de H_2O_2 et l'absorption de OH gazeux (OH_{g}).

La réaction de photodissociation de H_2O_2 en solution a une vitesse efficace pour être la source prépondérante des radicaux OH ^[12]. Ainsi, en phase liquide, la photolyse de l'eau oxygénée H_2O_2 donne des radicaux OH qui oxydent les molécules d'aldéhyde en acide.

L'identification des produits stables formés montre que chaque aldéhyde produit majoritairement son monoacide organique correspondant. Cependant lorsque la chaîne carbonée devient plus longue, des acides plus légers sont observés. Ainsi, l'oxydation du propionaldéhyde conduit à des produits secondaires d'acides formique et acétique.

La constante de vitesse k du substrat carbonylé est déterminée à partir de la relation :

$$k = k_r [\ln(1-\alpha/100) / \ln(1-\alpha_r/100)]$$

avec k_r : constante de vitesse de la réaction de référence

α : taux de décroissance du composé carbonylé

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2. La vitesse de l'oxydation de l'ion de l'acide HCOO^- est plus rapide que celle de l'aldéhyde $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, il s'accumule donc peu aux pH des eaux de précipitation (pH = 4 à 5,5)^[16]. Par contre CH_3COO^- et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ peuvent s'accumuler dans l'eau pendant leur formation. En effet, leur vitesse d'oxydation est beaucoup moins rapide d'un facteur 5 à celui de l'aldéhyde précurseur.

La détermination du coefficient d'Henry (H) des acides organiques dosés dans les précipitations met en évidence une augmentation de ce

coefficient à bas niveau de concentration. La valeur de H pour HCOOH mesurée à 1 ppm est deux fois plus élevée que celle généralement utilisée dans les modèles ^{110f}.

TABLEAU 2 : Constantes de vitesse expérimentales de réaction d'oxydation de composés carbonylés (aldéhydes et acides organiques) avec les radicaux OH en phase aqueuse

Composés carbonylés	Décroissance (% h-1) ^a	Constante de vitesse
HCHO	15	$2,0 \times 10^9$ ^b
CH ₃ CHO	48	$(8,0 \pm 0,5) \times 10^9$
CH ₃ CH ₂ CHO	50	$(8,5 \pm 0,5) \times 10^9$
HCOO [·]	45	$2,5 \times 10^9$ ^b
CH ₃ COO [·]	20	$(0,9 \pm 0,04) \times 10^9$
CH ₃ CH ₂ COO [·]	30	$(1,5 \pm 0,5) \times 10^9$
HCOOH	< 5	$1,6 \times 10^8$
CH ₃ COOH	< 5	$< (1,6 \pm 0,9) \times 10^8$
CH ₃ CH ₂ COOH	< 5	$< (1,6 \pm 0,9) \times 10^8$

^a : moyenne de trois expériences, ^b : constante de vitesse de référence (CH₂(OH)₂ ¹¹³, HCOOHg ¹¹⁴, HCOO ¹¹⁵).

3.3 - Etude du couple aldéhyde - acide en phase aqueuse : cas de HCHO-HCOOH

L'étude du chimisme en phase aqueuse du couple aldéhyde - acide nous a conduit à un traitement mathématique des réactions d'oxydation majeurs sous forme de bilan global de réactions mise en jeu au sein d'une parcelle de nuage. Nous considérons dans cette approche que la seule source d'acide organique est la voie d'oxydation de l'aldéhyde par les radicaux OH. On néglige les processus de transferts entre phase gazeuse et liquide, rapides à l'échelle du temps de réaction considéré¹¹⁶. Dans des conditions où l'air du nuage n'est pas

renouvelé et qu'il n'y a pas de formation d'aldéhyde au sein de la parcelle de nuage, l'évolution temporelle de HCHO et de HCOOH est géré par les deux relations suivantes :

$$n(t) = n_0 \exp(-\lambda t) \quad (1)$$

avec $\lambda = a / \alpha + 1$ et $a = k[\text{OH}]$

α : taux de partage à l'équilibre de l'aldéhyde à l'équilibre entre les phases liquide et gazeuse

k : constante de vitesse de la réaction d'oxydation de HCHO

n_0 : quantité initiale d'aldéhyde en phase liquide

$[\text{OH}]$: concentration du radical OH en phase liquide

$$N(t) = \{ \mu a n_0 / b(\mu' - \lambda) \} [\exp(-\lambda t) - \exp(-\mu' t)] \quad (2)$$

avec $\mu = (b\alpha' / \alpha' + 1)$; $\mu' = \mu / (K + 1)$; $K = 10^{(pK_a - pH)}$

et $b = k_1[\text{OH}]$

α' : taux de partage à l'équilibre de l'acide entre les phases liquide et gazeuse

Les différents paramètres caractéristiques des phénomènes intervenant au sein de la parcelle de nuage sont consignés dans le tableau 3. La pression (850 mb) et la température (290K) donnent les caractéristiques physiques de la parcelle de nuage et les autres paramètres indiquent les activités chimiques qui s'y déroulent.

TABLEAU 3 : Conditions d'application des équations (3) et (5) pour l'évolution temporelle du couple HCHO-HCO₂H au sein de la phase totale (gaz-liquide) du nuage

Données	Valeurs	Références
R (molL ⁻¹ atm ⁻¹ K ⁻¹)	8,026 x 10 ²	
P(mh)	850	[17]
Température T (K)	290	[17]
[OH] (mole L ⁻¹)	4 x 10 ⁻¹³	[6]
Constante de vitesse : HCO + OH ; k ₁ (mole L ⁻¹ s ⁻¹)	1,6 x 10 ⁸	[16]
Constante de vitesse : HCOO ⁻ + OH ; k ₂ (mole L ⁻¹ s ⁻¹)	2,5 x 10 ³	[16]
Constante d'hydratation : K (mole L ⁻¹)	2,3 x 10 ³	[18]
Constante de vitesse: HCOO ⁻ + OH ; k ₁ (mole L ⁻¹ atm ⁻¹)	2,97 x 10 ³	[18]
Constante de vitesse : HCOO ⁻ + OH ; k ₂ (mole L ⁻¹ atm ⁻¹)	13,4 x 10 ³	Cette étude

Ces données ont permis de fournir une représentation graphique des rapports de [HCHO]/n₀ et de [HCOOH]/n₀ en fonction du temps (Figures 3 et 4) pour deux types de nuage.

Les courbes de la figure 3(a) et (b) montrent que HCHO décroît de manière régulière en fonction du temps. Cette décroissance est accélérée dans le cas d'une pluie convective (b) que dans celui d'une pluie stratiforme (a). La teneur en eau du nuage favorise donc l'oxydation de l'aldéhyde.

Les courbes de la figure 4 (a) et (b) indiquent une augmentation rapide de la quantité de HCOOH formée qui atteint un maximum puis amorce ensuite une décroissance régulière.

La teneur maximale en acide est variable selon le pH. Le temps maximal pour la gamme de pH considérée se situe entre 2000 et 4000s. Plus le pH est élevé plus la teneur maximale d'acide est importante avec en un temps maximal plus long quelque soit le type de nuage.

Pour estimer la teneur en acide dans le Mayombé à partir des mesures d'aldéhydes *in situ*, nous avons utilisé la série de courbes des

figures 1 et 2. En effet connaissant la quantité de HCHO à l'instant t nous déterminons la quantité d'aldéhyde initialement présent en phase liquide (figure 3), ensuite celle de HCOOH (figure 4).

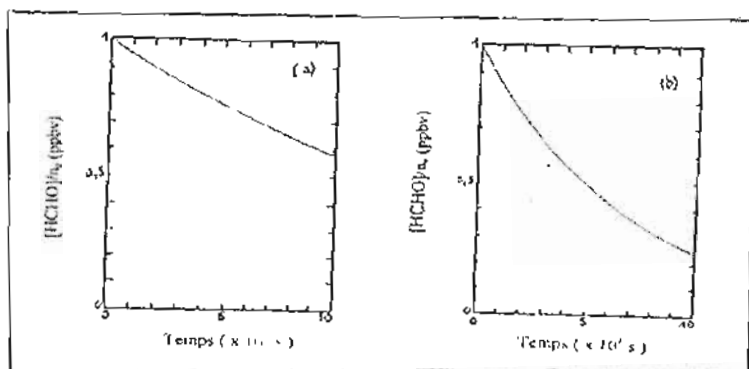


Figure 3: Evolution temporelle de la teneur de HCHO en phase liquide au sein d'une eau nuageuse selon les conditions du Tableau 3: (a) Pluie stratiforme ($L = 0,5 \text{ g m}^{-3}$); (b) Pluie convective ($L = 1,5 \text{ g m}^{-3}$); n_0 concentration initiale de HCHO en phase liquide

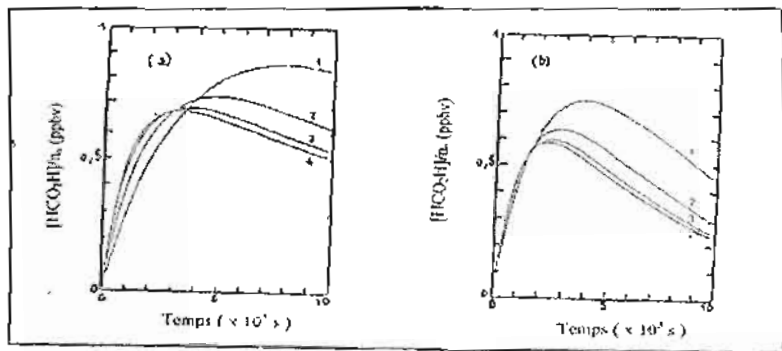


Figure 4: Evolution temporelle de la teneur de HCOOH en phase liquide au sein d'une eau nuageuse selon les conditions du Tableau 3 à différentes valeurs de pH: (1) pH = 4; (2) pH = 4,5; (3) pH = 5; (4) pH = 5,5; (a) Pluie stratiforme ($L = 0,5 \text{ g m}^{-3}$); (b) Pluie convective ($L = 1,5 \text{ g m}^{-3}$); n_0 concentration initiale de HCHO en phase liquide

Cette étude est comparée à la simulation de la chimie en phase aqueuse du couple

HCHO-HCOOH effectuée par Lelieveld^[16]. Certaines différences sont observées. Concernant l'oxydation de HCHO au sein du nuage on constate qu'elle se fait 2.2 fois plus rapidement que dans le cas du modèle pour des valeurs de OHaq, de température, et de teneur en eau similaires à celles utilisées dans notre étude. Cette non concordance des deux courbes trouve sa justification dans le choix du coefficient d'Henry. La valeur utilisée dans notre étude est d'un facteur deux fois plus élevée que celle du modèle.

Selon les travaux de Lelieveld la simulation de la chimie en phase aqueuse du couple HCHO-HCOOH (Figure 5) conduit à une production de HCOOH_{total} (liquide + gaz) dans un nuage de type convectif égale à quelques dizaines de pptv.

TABLEAU 4 : Teneur du couple HCHO-HCOOH dans la phase totale liquide +gaz dans le cas de cette étude et celui du modèle de Lelieveld ^[16]

Données	Pluie	Pluie	Référence
	stratiforme	convective	
L (gcm ⁻³) :Teneur en eau	0,5	1,5	[19]
Temps moyen de séjour de l'air du nuage (t en H)	3-5 H	15 mn	[20,17,16]
pH	4,6	4,8	Cette étude
[HCHO] mesurée en ppbv	198- 274	185-285	Cette étude
[HCHO] initiale en ppbv	160	160	Cette étude
[HCOOH] air (estimée) en pptv	19-22	8-13	Cette étude
[HCOOH] air (mesuré) en pptv	82	-	Cette étude
[HCOOH] modèle pptv	10-20	10	[16]

déduit que dans ce type de nuage la chimie aqueuse n'est pas une source importante d'acide organique. cependant elle serait relativement

plus significative pour les nuages stratiformes où il obtient une teneur en HCOOH total rehaussée d'un facteur 2.

Dans notre étude par contre on montre que dans les nuages convectifs cette source peut se révéler non négligeable. Car l'émission des végétaux de HCHO induit une source additionnelle qui entraîne une augmentation de la production d'acide. Ainsi, quelque soit le type de nuage la production de HCOOH est nettement plus significative car elle est 2 fois plus élevée que la valeur trouvée par Lelievre dans son modèle.

La normalisation des courbes obtenues dans cette étude et celle du modèle (figure 5) confirme les différences observées et met en évidence une concordance des résultats obtenus par deux approches différentes.

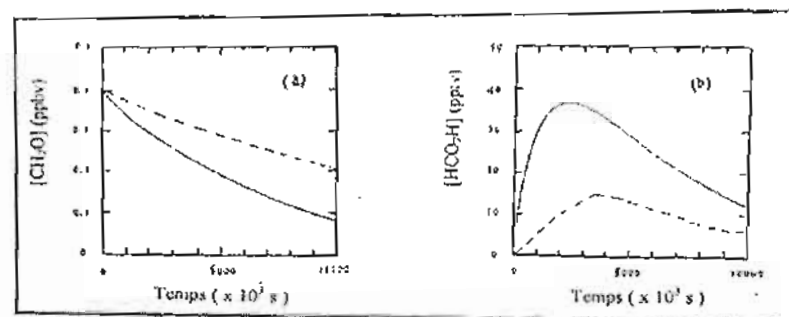


Figure 5: Rapport de mélange simulé de (a) HCHO, (b) HCOOH dans la phase l (liquide + gaz) d'un nuage près de l'équateur à 3 km d'altitude avec $p = 850$ mb, $T = 283$ K, $L = 0,4$ g m^{-3} , $pH = 5$ (en traits pleins [14]) comparé à cette étude (traits en pointillés)

La teneur de HCOOH dans l'air de la forêt du Mayombé estimée à partir des concentrations de HCOOH mesurées dans les précipitations en saisons sèche et humide indique que la contribution de la source aqueuse représenterait en saison sèche le quart de HCOOH présent dans l'air ^[3].

IV – CONCLUSION

La technique de dosage des aldéhydes par la méthode de dérivation au 2,4 DNPH a été développée et a permis d'entreprendre les premières mesures de ces composés dans l'atmosphère de la forêt du Mayombé. Les résultats obtenus en période sèche indiquent que la végétation est une source directe de ces composés. Cette source serait importante car la teneur de la formaldéhyde est d'un facteur environ 10 fois plus élevé que celle obtenue par oxydation du méthane, source principale de ce composé dans les zones non polluées. Cette étude révèle aussi qu'une aldéhyde non identifiable par la technique d'analyse utilisée, mais coéluant avec l'acétaldéhyde, pourrait jouer un rôle non négligeable dans la formation des acides organiques.

L'étude de la chimie en phase aqueuse relative à la formation d'un acide organique à partir de son aldéhyde précurseur a été faite pour le couple HCHO - HCOOH. Cette étude était basée sur un bilan global des trois réactions majeurs mises en jeu en tenant compte des caractéristiques des eaux de précipitations (pH, type de nuage, teneur en eau) associée aux mesures in situ des composés concernés. Il ressort de cette étude qu'environ un tiers de l'acide formique dans l'air au-dessus de la forêt du Mayombé serait due à une chimie en phase aqueuse

Pour mieux préciser l'importance de cette chimie en phase aqueuse relative à la formation des acides organiques, il est nécessaire de faire des mesures simultanées d'aldéhydes et d'acides organiques dans les

phases aqueuse et gazeuse ainsi que de l'eau oxygénée. Des mesures de constante de vitesse absolues des réactions mise en jeu et de la solubilité des composés concernés sont indispensables pour élargir cette étude à d'autres couples aldéhyde - acide organique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - KEENE, W.C., J.N. GALLOWAY, *The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: An overview of current understanding*, Tellus, (1988) 40, 322 –334.
- [2] - ANDREAE, M.O., R.W. TALBOT, H. BERRESHEIM, and K.M. BEECHER, *Precipitation Chemistry in central Amazonia*, J. Geophys. Res., (1990) 95, 16,987- 17, 000.
- [3] - SERVANT, J., G. KOUADIO, B. CROS, R. DELMAS, *Carboxylic Monoacids in the air of the Mayombé forest (Congo) : Role of the forest as source or sink*, J. Atmos. Chem., (1991) 12, 367 - 380,
- [4] - JACOB, D.J., *The chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate*, J. Geophys. Res., (1986) 91, 9807 – 9826.
- [5] - ZAHN, B.C., O. HORIE and G.K. MOOTGART, *Ozonolysis of isoprene and butadiene under atmospheric conditions*. Abstract, Symposium Chimie de l'Atmosphère à l'Echelle du Globe, 5-11 Sept, Chamrousse – France, 1990.
- [6] - JACOB, D.J., and S.C. WOFSY, *Photochemical production of carboxylic acids in a clean continental atmosphere*, in *Acid Deposition at high elevation sites*, edited by H.M. Unsworth and D. Fowler, pp. 73 -92, Kluwer Academic, Norwell, Mass., 1988.
- [7] - LELIEVELD, J., and P.J. CRUTZEN, *The role of the clouds in tropospheric chemistry*, J. Atmos. Chem., (1991) 12, 229-267.

- [8] - LACAUX, J. P., J. A., WARBURTON, *The deposition of silver released from Soviet Oblako Rockets in precipitation during the hail suppression experiment Grossversuch IV. Part I: Measurement of background and primary seeding test*, *J. Applied. Meteor.* (1980) 19 , 771 - 778.
- [9] - KALABOKAS, P., *Etude des facteurs sources et puits des composés carbonylés dans les masses d'air transitant au - dessus de la région parisienne*, thèse de doctorat, Université Paris VII. 1987.
- [10] - KOUADIO, G., *Etude de l'origine des acides organiques dans l'atmosphère de la forêt équatoriale du Mayombe*, Thèse de doctorat ,UPS - Toulouse , France, 1991
- [11] - LOWE, D.C., and U. SCHMIDT, *Formaldehyde (HCHO) measurements in the non urban atmosphere*, *J. Geophys. Res.*, (1983) 88,10, 844-10, 858.
- [12] - GRAEDEL, T. E. and T. EISNER, *Atmospheric formic acid from formicine ants : a preliminary assessment*, *Tellus*. 40 B , 335 - 339 , 1988
- [13] - MARKOVIC, V., and K. SEHESTED, *Radiolys of aqueous solutions of some simple compounds containing aldehydes groups, I, formaldehyde*, *Proc. Tyhany Sympos. Radiat. Chem.*, (1972) 3., 1243 - 1246.
- [14] - SCHOLES, G., and R.L. WILSON, *Radiolysis of aqueous thymine solutions. Determination of relative reaction rates of OH radicals*, *Trans. Faraday. Soc.*, (1967) 63, 2982 - 2993.
- [15] - ANBAR, M., and P. NETA, *A compilation for specific biomolecular rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms, and hydroxyl radicals with inorganic and organic compounds in aqueous solution*, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, (1967) 18 , 493 - 523.

- [16] - LELIEVELD, J., *The role of clouds in the tropospheric chemistry*, Thèse de doctorat ,Rijkuniversiteit, Germany, 1990.
- [17] - LACAUX, J.P. , R. DELMAS. G. KOUADIO, B. CROS. M.O. ANDREAE. Precipitation chemistry in the Mayombé forest of equatorial Africa,*J.Geophys. Res.*, (1990) 6195 - 6206.
- [18] - ERJC, B. A., and M. R. Hoffman, *Henry's law constants of some environmentally important aldehydes*, *Environ. Sci. Technol.*, 1415 - 1418
- [19] - CAMPISTRON, B.,G. DESPAUX, and J.P. LACAUX, *A micro-computer data acquisition system for real-time processing of raindrop size distribution measured with the RD69 Distrometer*, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, (1987) 4, 536-540.
- [20] - CHAMEDEIS.W.L., and D.D. DAVIS, *Aqueous phase source of formic in clouds*, *Nature*, 304, 427- 429, 1984