



UNIVERSITE  
JEAN LOROUGNON GUEDE

**UFR ENVIRONNEMENT**

REPUBLIQUE DE CÔTE D'IVOIRE

Union-Discipline-Travail

Ministère de l'Enseignement Supérieur et  
de la Recherche Scientifique

ANNEE ACADEMIQUE :  
2017-2018

N° D'ORDRE : 0154-2019

N° CARTE D'ETUDIANT :  
CI0413001706

## MASTER

PHYSIQUE CHIMIE APPLIQUEE

Option : Environnement

THEME :

**MESURE DE L'OZONE EN MILIEUX RURAL ET URBAIN :  
FLUX DE DEPOT SEC D'OZONE (O<sub>3</sub>) EN SAVANE HUMIDE  
(CÔTE D'IVOIRE)**

LABORATOIRE :  
SCIENCES ET  
TECHNOLOGIES DE  
L'ENVIRONNEMENT

Présenté par :

**BLEUINSI KESSE DIEUDONNE**

JURY

Président : M. DONGUI Bini Kouamé, Professeur Titulaire,  
Université Jean LOROUGNON GUEDE

Directeur : Mme YOBOUE Véronique, Professeur Titulaire,  
Université Félix Houphouët Boigny

Encadreur : M. ADON Attoh Marcellin, Maître-Assistant,  
Université Jean LOROUGNON GUEDE

Examineur : M. KOUASSI Adjon Anderson, Maître-Assistant,  
Université Jean LOROUGNON GUEDE

Soutenu publiquement  
Le 30/07/2019

## TABLE DES MATIERES

page

DEDICACE.....	i
REMERCIEMENTS .....	ii
LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS.....	iii
LISTE DES TABLEAUX .....	iv
LISTE DES FIGURES .....	v
INTRODUCTION GENERALE .....	1
PARTIE 1 : GENERALITES.....	5
CHAPITRE I : SOURCES DE L'OZONE EN SAVANE HUMIDE ET EN ZONE URBAINE (Côte d'Ivoire) .....	6
I.1. Circulation Générale Atmosphérique en Afrique Tropicale .....	6
I.2. Généralités sur les sources de l'ozone .....	7
I.2.1. Production photochimique de l'ozone dans la troposphère.....	7
I.2.2. Sources naturelles et anthropiques des précurseurs d'ozone .....	9
a. Oxydes d'azote .....	9
b. Méthane .....	9
c. Monoxyde de carbone.....	10
d. Composés organiques volatiles COVs .....	10
I.2.3 Principales sources de l'ozone en milieux urbain et rural.....	11
a. Principale source de l'ozone en zone urbaine.....	11
b. Principale source de l'ozone en savane humide .....	11
I.2.4 Distributions temporelles des polluants dans la couche limite atmosphérique (CLA) .....	11
I.3. Dépôt sec.....	13
I.4. Impact de l'ozone sur l'environnement et sur la santé.....	13
I.5. Conclusion .....	14
PAPRTIE 2 : MATERIEL ET METHODES.....	15
CHAPITRE II : TECHNIQUES DE COLLECTE ET D'ANALYSE DES ECHANTILLONS DE L'OZONE.....	16
II.1. Présentation des zones d'études .....	16
II.1.1. Présentation du réseau INDAAF .....	16
II.1.2. Présentation du site de mesure en milieu rural : Station de Lamto .....	17
a. Savane humide de Lamto .....	17
b. Pluviométrie et situation climatologique de la savane humide de Lamto.....	18
II.1.3. Présentation du site urbain d'Abidjan.....	19
a. Situation géographique .....	19
b. Pluviométrie et situation climatique de la zone urbaine d'Abidjan.....	20
II.2. Techniques de collecte des échantillons de l'ozone par l'analyseur actif.....	20

II.2.1. Principe de fonctionnement de l'analyseur actif d'ozone .....	20
II.2.2. Collecte d'échantillons d'ozone par l'analyseur actif 49i .....	21
II.3. Techniques de collecte des échantillons de l'ozone par les capteurs passifs .....	22
II.3.1. Principe de fonctionnement du capteur passif .....	22
a. Présentation du capteur passif.....	22
b. Principe de fonctionnement du capteur passif.....	23
II.3.2. Protocole de collecte de l'ozone .....	23
II.3.3. Analyse par chromatographie ionique .....	24
II.3.4. Calcul des concentrations dans l'air ambiant.....	25
II.3.5. Bruit de fond et Reproductibilité.....	26
II.4. Méthode de calcul du flux de dépôt sec .....	26
II.5. Conclusion .....	27
PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION .....	28
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION .....	29
III-1 Concentration de l'ozone en milieu rural : savane humide de Lamto .....	29
III-1-1 Evolution de la concentration mensuelle de l'ozone (O <sub>3</sub> ) .....	29
III-1-2. Caractérisation de l'évolution moyenne mensuelle d'O <sub>3</sub> en savane humide.....	30
III.1.3. Evolution des concentrations moyennes annuelles d'O <sub>3</sub> à Lamto .....	34
III.2. Concentration de l'ozone en milieu urbain : Abidjan (Bingerville) .....	35
III.2.1 Evolution diurne d'O <sub>3</sub> pour tous les jours de la semaine. ....	35
III.2.2 Différences journalières d'O <sub>3</sub> entre jours ouvrables et jours fériés.....	36
III.2.3 Evolution journalière d'O <sub>3</sub> au cours de la semaine .....	38
III.3. Flux de dépôt sec d'O <sub>3</sub> à Lamto .....	39
III.4. CONCLUSION .....	42
CONCLUSION GENERALE .....	43
REFERENCES .....	46
RESUME .....	53

## DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail à*

*Mes défunts parents*

*Ma sœur*

*Ma tante*

*Mes cousins(es)*

*Mes enseignants du Département Physique chimie*

*Mes amis du département physique chimie*

*A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce document.*

## REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer du plus profond de mon cœur toute ma gratitude à toutes ces personnes qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation du travail.

Je remercie le Docteur KOUASSI Kouakou Lazare, Directeur de l'UFR Environnement, le Docteur DIBY Brou, Directeur du Laboratoire Sciences et Technologies de l'Environnement (LSTE) et toute son équipe pour leurs disponibilités et les conseils.

Mes remerciements vont principalement à l'endroit du Professeur YOBOUE Véronique, Responsable de l'équipe de recherche « Aérosols et Pollution » du Laboratoire de Physique de l'Atmosphère et de Mécanique des Fluides (LAPA-MF) de l'Université Félix Houphouët Boigny d'Abidjan, à qui je dois mon intégration au sein de cette équipe ainsi que l'initiative de la direction du mémoire de Master. Ses observations, orientations scientifiques et conseils judicieux ont facilité la réalisation de ce travail.

J'exprime également mes remerciements au Docteur ADON Attoh Marcellin pour avoir accepté l'encadrement de ce travail de Master. Sa disponibilité ainsi, que ses critiques constructives, sa patience, ses conseils, suggestions et sa rigueur pour le travail m'ont permis d'opter pour une bonne méthodologie. Je tiens à lui exprimer mes vifs remerciements et une reconnaissance inconditionnelle pour l'élaboration du mémoire de fin du deuxième cycle. Mes remerciements vont à l'endroit des membres de jury, le Professeur DONGUI Bini Kouamé d'avoir accepté de présider le jury de soutenance, au Docteur KOUASSI Adjon Anderson d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

J'exprime mes sincères remerciements au Docteur BAHINO Julien, qui par sa sollicitude, ses conseils, sa disponibilité et critiques ont guidé mes réflexions et a accepté de me rencontrer et répondre à mes innombrables questions durant mes recherches.

Mes remerciements vont également à l'endroit de M. NIAMIEN Adou pour sa disponibilité, pour le précieux temps qu'il a accordé à ce présent mémoire. Toute ma profonde gratitude à l'endroit de ma défunte mère GOUEU Mandeleine et défunt père BLEUINSI Félix pour tout l'effort qu'ils ont consenti afin de me permettre d'être à un tel niveau d'étude. Tous mes remerciements à l'endroit de ma famille en particulier ma chère tendre petite sœur BLEUINSI Sandrine qui ne cesse de m'encourager et me soutenir. Enfin, à mes amis du département physique chimie en particulier TOURE Abdoulaye, pour leurs appuis constants durant tout le temps que j'ai consacré à ce mémoire de fin de cycle.

## **LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS**

AMMA : Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine  
CIO : Confluence Intertropicale Océanique  
CLA : Couche Limite Atmosphérique  
DACCIWA : Dynamics-Aerosol-Chemistry-Cloud Interactions in West Africa  
DEBITS : DEposition of BIogeochemical Trace Species  
EADN : Equatorial Africa Deposition Network  
IDAF : IGAC/DEBITS/AFRICA  
INI : International Nitrogen Initiative  
FIT : Front Inter-Tropical  
GAW : Global Atmospheric Watch  
HPLC : High Performance Liquid Chromatography  
IGAC : International Global Atmospheric Chemistry  
INDAAF : International Network to study Deposition and Atmospheric chemistry in Africa  
INS : Institut Nationale de la Statistique  
INSU : Institut National des Sciences de l'Univers  
IRD : Institut de Recherche pour le Développement  
INS : Institut Nationale de la Statistique  
IPCC : Intergovernmental Panel on Climate Change  
JEA : Jet d'Est Africain  
JET : Jet d'Est Tropical  
JOST : Jet d'Ouest Subtropical  
LA : Laboratoire d'Aérodynamique (Toulouse)  
UFHB : Université Félix Houphouët Boigny.  
PASMU : Pollution de l'Air et Santé dans les Milieux Urbains  
POLCA : Pollution des Capitales Africaines  
PVC : Polychlorure de Vinyle  
RGPH : Recensement Général de la Population et de l'Habitat  
SDS-WAS : Sand and Dust Storm Warning Advisory and Assessment System  
UV : Ultra-Violet  
WMO : World Meteorological Organization  
WHO : World Health Organization  
ZCIT : Zone de Convergence Inter Tropicale

## **LISTE DES TABLEAUX**

**page**

Tableau I : Coefficient de Diffusion d'ozone .....	26
Tableau II: Comparaison des concentrations saisonnière d'O <sub>3</sub> et NO <sub>2</sub> sur la période 2008 à 2016.....	32
Tableau III : Comparaison des concentrations annuelles en ppb sur les deux périodes (1998-2007) et (2008-2016).....	34

## LISTE DES FIGURES

page

Figure 1 : Confluence Intertropicale Océanique (CIO) et les principaux flux des masses d'air à l'échelle de l'Afrique en Janvier et Juillet (Lacaux et al., 1992). .....	7
Figure 2 : Représentation schématique des principaux mécanismes impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique .....	8
Figure 3 : Evolution typique de la stabilité de la couche limite au cours de la journée .....	12
Figure 4 : Stations (13) de mesures du réseau INDAAF sur la carte d'Afrique <a href="https://indaaf.obs-mip.fr/network">https://indaaf.obs-mip.fr/network</a> .....	17
Figure 5 : Couvert végétal de la Côte-d'Ivoire et situation géographique de Lamto (Vuattoux et al.,2006).....	18
Figure 6 : Pluviométrie moyenne mensuelle à Lamto de 2008 à 2015 .....	19
Figure 7 : Analyseur actif d'ozone Thermo Scientific modèle 49i .....	20
Figure 8 : Constituants du capteur passif INDAAF .....	23
Figure 9 : Capteurs passifs montés sur un rail.....	24
Figure 10 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles d'O <sub>3</sub> à Lamto de 2008 à 2016.....	29
Figure 11 : Evolution des concentrations mensuelles moyenne d'O <sub>3</sub> associée à la pluviométrie moyenne mensuelle de 2008 à 2016.....	31
Figure 12 : Evolution des concentrations mensuelles moyenne NO <sub>2</sub> associée à la pluviométrie moyenne mensuelle de 2008 à 2016.....	31
Figure 13 : Courbe de corrélation de concentrations moyennées sur la période d'étude NO <sub>2</sub> et O <sub>3</sub> .....	33
Figure 14 : Courbe de corrélation de NO <sub>2</sub> et O <sub>3</sub> pour tous les mois de la saison sèche .....	33
Figure 15 : Courbe de corrélation de NO <sub>2</sub> et O <sub>3</sub> pour tous les mois de la saison humide .....	33
Figure 16 : Concentration moyenne annuelle à Lamto de 2008 à 2016 .....	34
Figure 17 : Evolution des concentrations diurnes moyennes de tous les jours(lundis-dimanches) du 15/12/2015 au 15/02/2016.....	35
Figure 18 : Evolution des concentrations diurnes moyennes de tous les jours ouvrables et des jours fériés du 15/12/2015 au 15/02/2016.....	37
Figure 19 : Evolution journalière d'ozone sur la période d'étude .....	39
Figure 20 : Evolution mensuelle moyenne de vitesse du dépôt sec de 2008 à 2016.....	41
Figure 21 : Evolution mensuelle moyenne du flux de dépôt sec de l'ozone associée à la pluviométrie sur la période 2008 à 2016 .....	41

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'ozone, une molécule composée de trois atomes d'oxygène, est un gaz naturellement présent dans l'atmosphère plus précisément dans la stratosphère et dans la troposphère. La plus grande partie d'ozone se retrouve dans la stratosphère où il joue le rôle de filtre des rayons ultraviolets afin de protéger la survie des êtres vivants sur la terre. L'ozone se trouvant dans la troposphère, constitue un danger pour l'humanité et pour les êtres qui y vivent. Si dans le premier cas, il est nécessaire au développement et au maintien de la vie sur terre, ce gaz est considéré comme un polluant atmosphérique lorsqu'il est respiré par les organismes vivants (Elise Potier., 2015). Pour de fortes concentrations, l'ozone a des effets néfastes sur la végétation (nécroses, jaunissement des feuilles) et sur la santé humaine. En effet, l'ozone est un puissant oxydant, un poison protoplasmique qui altère à court terme les fonctions cellulaires au niveau des muqueuses oculaires et pulmonaires et provoque une irritation des yeux et des voies respiratoires supérieures, entraînant la toux et des maux de tête. A long terme, l'ozone pourrait induire de plus importantes conséquences sur la santé notamment sur le plan cardiovasculaire.

L'ozone, à travers ses effets néfastes, a un impact sur la troposphère, la biosphère et une influence sur la composition chimique de l'atmosphère globale, surtout en milieu tropical. En effet, les régions tropicales continentales sont caractérisées par des émissions massives de particules et de gaz dans l'atmosphère. Ces émissions peuvent être naturelles (poussières désertiques, émissions biogéniques), mais sont également fortement liées aux activités humaines. L'accroissement démographique, la déforestation, l'urbanisation et l'industrialisation, l'agriculture intensive sont autant de facteurs contribuant aux émissions de divers composés chimiques, et dont l'importance ne cesse d'augmenter. Ces émissions de forte intensité se conjuguent à une intense activité photochimique (fortes valeurs de rayonnement, température, et humidité) et convective, caractéristique de la zone tropicale. L'ensemble de ces facteurs fait que l'atmosphère des zones tropicales est la plus active à l'échelle planétaire. Mieux connaître et caractériser les cycles biogéochimiques complexes liant les émissions aux impacts en zone tropicale est de ce fait une priorité pour la communauté scientifique internationale, comme en témoignent les récents projets internationaux (IGAC, DEBITS, AMMA, DACCIWA, EADN, INI, GAW-WMO). Dans ce contexte général, le service d'observation à long terme INDAAF (International Network to study Deposition and Atmospheric chemistry in AFrica) est mis en place (1994, Ex IDAF), dans le but d'étudier la composition chimique de l'atmosphère tropicale africaine, des dépôts sec et humide des gaz et aérosols, et contribuer à l'évaluation des différents impacts des

composés sur l'environnement. Dans le cadre du réseau IDAF (IGAC-DEBITS-Africa), de nombreuses études portant sur la chimie des pluies, les mesures des polluants gazeux et particulaires, les flux de dépôts sec et humide à l'échelle des écosystèmes africains (milieux ruraux) ont été réalisées ces dernières années (Yoboué et al., 2005 ; Galy-Lacaux et al., 2009 ; Adon et al., 2010, 2013, etc). Le réseau d'observation INDAAF et son programme de recherche sont intégrés dans les structures internationales (IGAC-DEBITS, GAW/WMO et SDS-WAS/WMO).

En milieu urbain, des initiatives ont été prises à travers certains programmes et projets de recherche tels que POLCA (POLLution des Capitales Africaines) et DACCIWA (Dynamics - Aerosols - Chemistry - Clouds Interactions in West Africa). Ces études expérimentales ont été menées dans certaines capitales africaines telles que Bamako, Dakar, Yaoundé, Abidjan et Cotonou (Lioussé et Galy-Lacaux., 2010 Adon et al., 2016 ; Conradie et al., 2016 ; Bahino et al. 2018). Le Programme POLCA visait à étudier la pollution chimique atmosphérique de certaines capitales africaines en Afrique de l'Ouest/Centrale et son impact sur la santé humaine, particulièrement sur l'appareil respiratoire. Le programme DACCIWA, financé par l'Union Européenne (UE), s'intéresse aux liens entre météorologie, climat et pollution de l'air au Sud de l'Afrique de l'Ouest (de la Côte d'Ivoire au Nigéria). Il a permis pour la première fois à des scientifiques d'étudier intégralement les impacts des émissions naturelles et anthropiques sur l'atmosphère de cette région, ainsi que sur la santé des populations, grâce à des données d'observation de grande qualité collectées lors de campagnes intensives de terrain et de mesures sur le long terme.

Ce mémoire de Master s'inscrit dans les programmes de recherche du service d'observation INDAAF et du projet Européen DACCIWA. Il a pour but d'analyser les mesures d'ozone en milieu rural sur la période 2008 à 2016 et en milieu urbain sur la période du 15 Décembre 2015 au 15 Février 2016. Ces mesures réalisées, nous ont permis de déterminer le flux de dépôt sec à partir des échantillons collectés à l'aide des capteurs passifs en milieu rural à la station de Lamto.

Ce présent mémoire comporte trois grands chapitres : le chapitre I se consacre aux différentes sources de l'ozone en milieux rural et urbain. Le deuxième chapitre, nous présenterons les techniques et protocole de collecte et d'analyse de l'ozone. Enfin, la méthode de calcul du flux de dépôt sec y est également présentée. Le troisième chapitre est consacré aux résultats et aux interprétations de l'évolution diurne de l'ozone en milieu urbain. Les variations mensuelles, saisonnières et annuelles de l'ozone en milieu rural y sont analysées.

Dans ce même chapitre, une estimation du flux de dépôt sec de l'ozone en savane humide a été réalisée. L'étude se termine par une conclusion générale et des perspectives qui s'en dégagent.

## **PARTIE 1 : GENERALITES**

## **CHAPITRE I : SOURCES DE L'OZONE EN SAVANE HUMIDE ET EN ZONE URBAINE (Côte d'Ivoire)**

L'ozone est une espèce chimique présente dans l'atmosphère au niveau de la troposphère et de la stratosphère. Sa présence est due à de nombreux facteurs tels que les émissions biologiques de précurseurs, la combustion de biomasse, le trafic routier etc...L'ozone est un polluant secondaire qui résulte des réactions photochimiques entre les différents précurseurs qui sont émis dans les milieux urbain et rural.

Enfin, ces différentes sources nous serviront de base pour l'interprétation de nos résultats dans le chapitre 3.

Etant donné que les polluants sont émis et transportés par les flux de masse d'air loin de leurs sources d'émission, il s'avère nécessaire de présenter la circulation atmosphérique avant d'aborder les sources de l'ozone et ses précurseurs.

### **I.1. Circulation Générale Atmosphérique en Afrique Tropicale**

La circulation générale atmosphérique en Afrique Tropicale est due à la circulation de trois grandes masses d'air qui se développent sous l'influence de trois systèmes anticycloniques permanents. L'anticyclone de l'Atlantique Nord ou l'anticyclone des Açores qui se trouve au parallèle 30°N, venant des alizés du Nord-Est et forme principalement le flux de masse d'air chaud et sec appelé Harmattan ou alizé boréal. Ensuite, nous avons l'anticyclone de l'Atlantique Sud appelé aussi l'anticyclone de Saint Hélène sur le parallèle 30°S et à l'origine des alizés du Sud-Est. Ces derniers se chargent lourdement d'une forte humidité au-dessus de l'océan et dévié vers le Sud-Ouest en traversant l'équateur. Ils forment le flux de mousson ou appelé alizé austral, une fois arrivés sur les côtes africaines. Enfin, nous avons l'anticyclone de Madagascar se trouvant au Sud-Est du continent dans l'Océan Indien. La zone de convergence entre les flux d'Harmattan et de mousson sur le continent constitue une zone frontale appelée Zone de Convergence Intertropicale (ZCIT) dont la trace au sol est appelée Front Intertropical (FIT). La surface de contact entre la mousson et les vents alizés de Sud-Est (air indien humide et instable) détermine la Confluence Intertropicale Océanique (CIO).

La pluviométrie, un facteur déterminant du climat en Afrique de l'Ouest, est liée au mouvement Nord-Sud de la ZCIT. Elle s'étend de Janvier à Juillet où la ZCIT atteint son extension méridionale maximale (18 à 20 ° Nord) au Nord, ensuite revient vers le Sud où sa

progression s'arrête vers 5 à 7° Nord (Sultan et Janicot, 2000). En effet, ces deux zones atteignent, les positions extrêmes en Janvier et Juillet (Figure 1). Le mouvement de la ZCIT suivie des différentes masses d'air (l'Harmattan et le flux de mousson) implique de fortes variations climatiques saisonnières, en induisant la saison sèche et la saison humide. Les systèmes convectifs jouent un rôle prépondérant dans la redistribution et l'injection en haute troposphère de nombreux composés atmosphériques, et particulièrement des NO<sub>x</sub>, provenant des éclairs, sols et combustions de biomasse (Jacob et al., 1996).

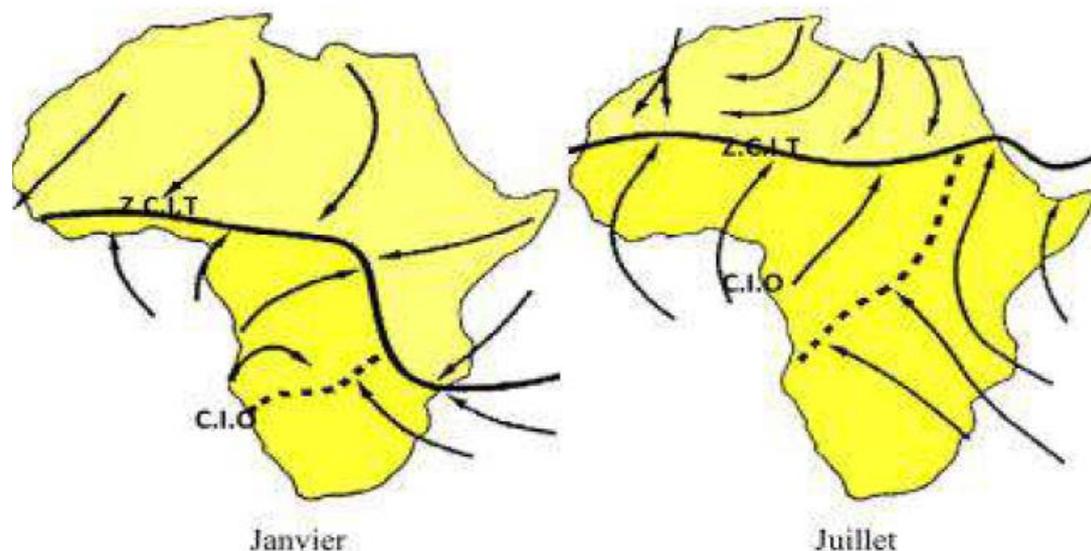


Figure 1 : Confluence Intertropicale Océanique (CIO) et les principaux flux des masses d'air à l'échelle de l'Afrique en Janvier et Juillet (Lacaux et al., 1992).

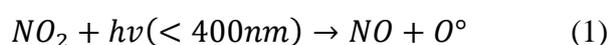
## I.2. Généralités sur les sources de l'ozone

### I.2.1. Production photochimique de l'ozone dans la troposphère

L'ozone est un polluant secondaire, C'est-à dire qu'il n'est pas émis directement dans l'atmosphère par des sources particulières identifiées.

De façon générale, il existe deux sources principales qui sont à l'origine de la production de l'ozone troposphérique. Une petite partie de l'ozone troposphérique provient du transport depuis la stratosphère et la grande majorité de l'ozone troposphérique est issue de sa formation photochimique à partir des polluants primaires appelés précurseurs que sont le monoxyde de carbone (CO), le méthane CH<sub>4</sub> et les composés organiques volatils (COV) non-méthaniques, en présence d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>).

Les différentes réactions suivantes expliquent le mécanisme de production et de destruction de l'ozone quelques soit le milieu considéré.





M est une tierce molécule stable ( $\text{N}_2$  ou  $\text{O}_2$ ) et  $\text{O}^\circ$  est l'atome d'oxygène dans son état fondamental. Un état stationnaire s'établit donc entre NO,  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$  (1-3). Il n'y a donc production nette d'ozone que lorsque NO est converti en  $\text{NO}_2$  par des réactions ne consommant pas d'ozone.

Cette description sommaire ne doit pas cacher la réalité de la chimie de l'ozone qui est non linéaire et qui fait intervenir des dizaines de réactions. La figure 2 ci-dessous présente le cycle catalytique de production de l'ozone.

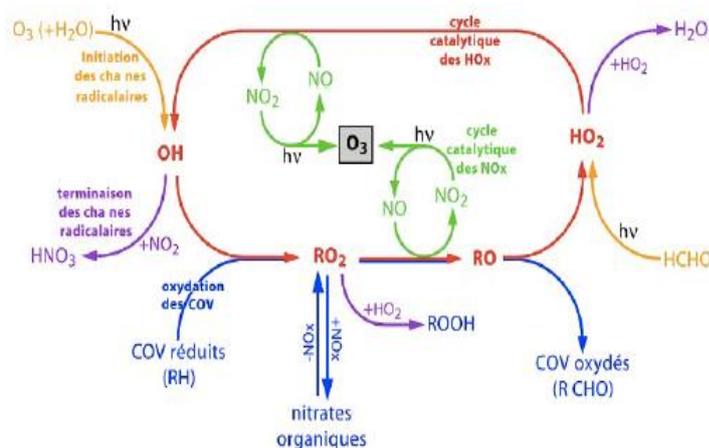


Figure 2 : Représentation schématique des principaux mécanismes impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique

Les concentrations d'ozone dans la troposphère augmentent lorsque le cycle de l'état photo stationnaire est perturbé par l'ajout de COV ou de CO qui mène à la formation de radicaux peroxydes ( $\text{HO}_2$  et  $\text{RO}_2$ ) permettant de convertir NO en  $\text{NO}_2$  sans consommer  $\text{O}_3$ . Cet ozone a donc tendance à s'accumuler entraînant ainsi une augmentation des concentrations dans l'atmosphère. Deux régimes gouvernent la production de l'ozone :

- un régime en  $\text{NO}_x$  limité ou riche en COV, la production d'ozone augmente avec la quantité de  $\text{NO}_x$  disponible et change peu avec l'augmentation de COV ;
- le régime saturé en  $\text{NO}_x$  ou COV limité, la production de l'ozone est sensible à l'augmentation des COV (Silam.,1999). Dans ce régime, l'ozone reste sensible aux  $\text{NO}_x$ , mais une augmentation des concentrations des  $\text{NO}_x$  diminue celles de l'ozone (Seinfeld et Pandi.,1998).

Après avoir abordé la production photochimique de l'ozone dans la troposphère, nous présentons maintenant succinctement les sources de ses gaz précurseurs.

## **I.2.2. Sources naturelles et anthropiques des précurseurs d'ozone**

Comme nous venons de le voir, la principale source d'ozone troposphérique reste sa formation photochimique à partir des principaux précurseurs que sont le monoxyde de carbone (CO) et les hydrocarbures (RH), en présence d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>).

### **a. Oxydes d'azote**

Les oxydes d'azote NO<sub>x</sub> sont essentiellement émis sous la forme de monoxyde d'azote NO. Une fois dans l'atmosphère, NO est rapidement converti en NO<sub>2</sub> comme vu précédemment dans la troposphère. 75% des émissions de NO<sub>x</sub> proviennent de sources anthropiques. Il s'agit principalement des processus de combustion de combustibles fossiles et de biomasse. Les processus de nitrification, dénitrification des sols sont aussi une source importante de NO<sub>x</sub> favorisée par l'utilisation d'engrais. A côté de ces sources de surface, il existe deux autres sources de NO<sub>x</sub> se situant en altitude, l'une due aux émissions des avions et l'autre liée à l'activité électrique des éclairs. Les régions tropicales jouent un rôle clef sur le bilan des oxydes d'azote. Elles sont une source importante de NO<sub>x</sub> en surface par les feux de biomasse et sensibles à la source de NO par les éclairs. A cela, s'ajoutent les processus dynamiques liés à la convection : le transport rapide de la couche limite vers la haute troposphère où la durée de vie des NO<sub>x</sub> est plus grande et le lessivage de HNO<sub>3</sub>, réservoir de NO<sub>x</sub>, par les précipitations.

### **b. Méthane**

Le méthane, gaz majoritairement biogénique, est rejeté lors des processus de décomposition bactérienne de la matière organique dans des conditions d'anaérobie (surfaces inondées et inondables). Le méthane est aussi émis lors de pertes de fuites et de dégazage des installations charbonnières, pétrolières et gazières ainsi que lors de la combustion de la biomasse. Il possède un temps de vie long (8 ans), ce qui fait de lui le composé carboné le plus important après le CO<sub>2</sub> avec un rapport de mélange actuel de l'ordre de 1,75 ppm dans l'hémisphère Nord et 1,65 ppm dans l'hémisphère Sud, cette différence étant due à des sources prédominantes au nord où il peut s'accumuler pendant un an (temps nécessaire au transport entre les deux hémisphères). Son principal puits est l'oxydation par les radicaux hydroxyles (87%), les puits secondaires étant sa destruction dans la stratosphère et son absorption microbienne dans les sols. Une fraction non détruite s'accumule dans l'atmosphère à raison de +22Tg (CH<sub>4</sub>)/an (Seinfeld et Pandis., 2016).

### **c. Monoxyde de carbone**

Le monoxyde de carbone provient principalement de la combustion incomplète des matières organiques et combustibles fossiles (hydrocarbures, charbon, bois), et de l'oxydation du méthane et des hydrocarbures présents dans l'air. Les feux de biomasse représentent une source importante de CO, la majorité est d'origine anthropique, particulièrement en Afrique (Sauvage, 2004). Les régions tropicales participent à environ 65% des émissions directes de CO et à environ 75% de la production photochimique globale du CO dans la troposphère, selon l'étude de Horowitz et al. (2003). Sa destruction s'effectue par dépôt (12%) et majoritairement par oxydation par les radicaux OH (88%), d'après IPCC (2001). Sa relative longue durée de vie (2 mois) lui permet d'être transporté loin des sources, ce qui explique pourquoi il est souvent utilisé comme traceur des sources d'hydrocarbures (pollution anthropique ou feux de biomasse). Des incertitudes importantes subsistent encore quant à la formation de CO à partir d'hydrocarbures naturels.

### **d. Composés organiques volatiles COVs**

Le terme "composés organiques volatiles" (COVs ou VOCs en anglais) décrit l'ensemble des gaz organiques exceptés le CO et le CO<sub>2</sub>. Les COVs jouent un rôle majeur dans la chimie de la troposphère aussi bien à l'échelle urbaine qu'à l'échelle rurale. A 90% d'origine naturelle, les COVs sont essentiellement émis par la végétation et majoritairement sous la forme d'isoprène (C<sub>5</sub> H<sub>8</sub>) et de terpènes (C<sub>10</sub> H<sub>16</sub>) (Delmas et al., 2005). Les 10% d'origine anthropique résultent des combustions fossiles et de biomasse à parts égales. Cependant, l'augmentation de la densité de population dans les pays en voie de développement associée à la généralisation de l'utilisation de véhicules accroît ces émissions dans l'hémisphère sud.

En ce qui concerne les pays tropicaux, la combustion de la biomasse est une des principales sources de COVs avec la végétation dense des forêts et savanes. L'élimination de ces COVs de l'atmosphère s'effectue essentiellement par réaction d'oxydation avec OH ou O<sub>3</sub> de jour, ainsi que NO<sub>3</sub> de nuit. Leur réactivité avec OH, O<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub> est très variable, ce qui explique des durées de vie s'échelonnant entre quelques heures et quelques jours et des distributions spatiales très hétérogènes. Les temps de vie photochimique des COVs sont petits devant le temps de vie du CO (2 mois) ou du méthane (8 ans). Alors que le méthane et le CO participent à la production d'ozone à l'échelle globale et régionale, les COVs ont un effet plutôt local sur celle-ci.

### **I.2.3 Principales sources de l'ozone en milieux urbain et rural**

#### **a. Principale source de l'ozone en zone urbaine**

La source anthropique due à la combustion d'énergies fossiles et des rejets industriels est la principale source des précurseurs d'ozone en milieu urbain. A un endroit précis, le niveau de concentration en  $O_3$  dépend de l'émission de ses précurseurs (COV et  $NO_x$ ), du transport à grande distance d' $O_3$  et des paramètres météorologiques (Hagen Björk et al., 2017). Dans les zones urbaines à fortes concentrations de  $NO_x$  (saturées en  $NO_x$ ) et à faible rapport COV /  $NO_x$ , le taux de production d'ozone est généralement faible et les concentrations sont de l'ordre de quelques parties par billion ppb. En pleine ville, où les concentrations de NO sont très élevées (>10 ppb), l'ozone peut être complètement consommé par NO. Dans certains endroits, des concentrations élevées d' $O_3$  peuvent être observées, en raison de la recirculation des masses d'air atmosphériques et des conditions météorologiques spécifiques.

Lorsqu'on quitte le centre-ville pour les zones périurbaines, on constate une augmentation du rapport COV /  $NO_x$  et une production élevée d' $O_3$  en raison de l'absence de sources majeures de  $NO_x$ , de la dilution de la masse d'air et de la présence plus importante de COV biogéniques.

#### **b. Principale source de l'ozone en savane humide**

En savane humide, où la végétation est plus dense que la savane sèche, les polluants primaires, connus sous le nom de gaz précurseurs, sont produits essentiellement au cours des combustions de biomasse (feux de savane), les  $NO_x$  et COV peuvent provenir également de sources biogéniques lorsque les émissions de la végétation et du sol sont maximales. La production d'ozone est sensible à la nature des émissions et en particulier au ratio des émissions COV/ $NO_x$ .

### **I.2.4 Distributions temporelles des polluants dans la couche limite atmosphérique (CLA)**

L'évolution diurne des polluants peut être influencée par la dynamique de la couche limite atmosphérique (CLA). La CLA est définie comme étant la partie de la troposphère directement influencée par la surface terrestre (effet de relief, propriétés radiatives du sol, etc...). L'évolution de la CLA est régie par un cycle diurne (Figure 3), principalement lié aux variations journalières du rayonnement solaire.

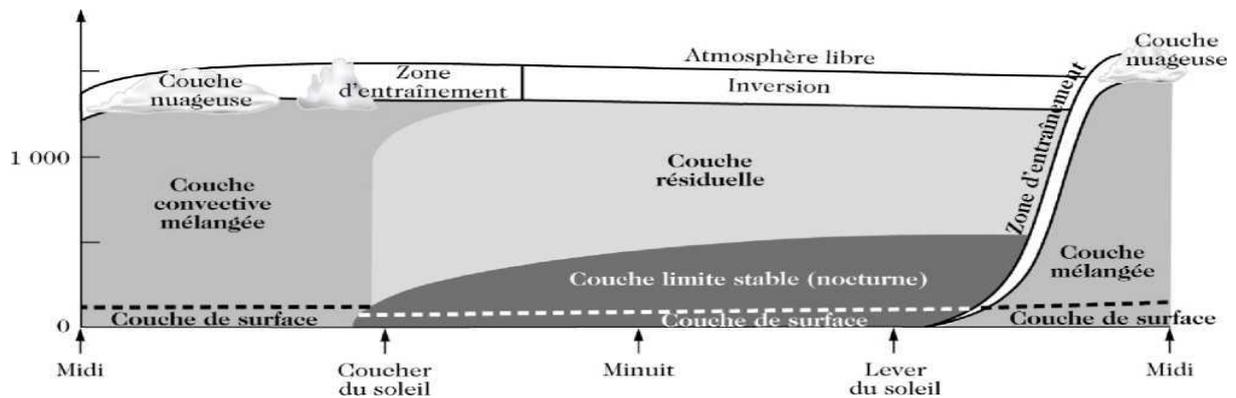


Figure 3 : Evolution typique de la stabilité de la couche limite au cours de la journée

Dès le lever du soleil, le sol est chauffé par rayonnement solaire. Des thermiques (masses d'air chaudes ascendantes) vont contribuer à homogénéiser la CLA : on parle de couche de mélange ou de couche convective (la convection). A proximité du sol, dans la couche limite de surface, le gradient de température est décroissant et on a un flux turbulent. La turbulence y joue un rôle essentiel en favorisant les échanges verticaux, ce qui permet la dilution des polluants émis (sinon les concentrations seraient très élevées).

Après le coucher du soleil, la surface terrestre se refroidit par rayonnement infrarouge, une température inférieure à celle des couches supérieures (inversion de température) rend la couche stable jusqu'au lever du jour. Dans cette couche stable nocturne, la stabilité est d'autant plus forte que l'altitude est faible. La turbulence y est faible et sporadique. Les mouvements verticaux sont limités, ce qui contribue à l'accumulation (ou au confinement) des polluants. Au-dessus de cette couche, la couche de mélange de la journée précédente devient une couche résiduelle, en général neutre, qui contient les polluants mélangés la veille.

La variation diurne de l'ozone est déterminée par le cycle diurne du rayonnement solaire. Le cycle du domaine visible-infrarouge provoque la montée de la couche limite convective le matin, quand l'intensité du rayonnement augmente, et sa brusque descente en fin d'après-midi, quand l'intensité diminue. Celui du domaine UV-visible affecte la production photochimique de l'ozone (Delmas et al., 2005).

En début de matinée, les émissions d'oxydes d'azote augmentent, mais la montée de la couche limite mélange une masse d'air, riche en ozone, piégée dans la couche résiduelle, avec les nouvelles émissions matinales de monoxyde d'azote. Dans un premier temps, cela entraîne une augmentation des concentrations de  $\text{NO}_2$ , puis quand l'ensemble de  $\text{NO}$  est consommé, une augmentation des concentrations d'ozone. En fin de matinée et durant l'après-midi, la production photochimique prend la relève. En conséquence, les maximas d'ozone ont

pratiquement toujours lieu en milieu ou en fin d'après-midi. La concentration d'ozone est faible ou nulle la nuit près du sol, car l'ozone se dépose sans être régénéré par la photochimie, mais aussi car il est réduit par NO (Delmas et al., 2005).

### **I.3. Dépôt sec**

Les polluants gazeux se déposent à la surface terrestre soit par dépôt sec, soit par dépôt humide. On parle de dépôt humide ou de lessivage des gaz et des particules quand leur élimination de l'atmosphère se fait en présence de pluies, brouillards ou brumes. Le dépôt sec correspond au transport des particules ou espèces gazeuses entre l'atmosphère et la surface terrestre en absence de précipitation, et à leur absorption ou adsorption au niveau de la surface. Ce processus dépend de trois facteurs principaux qui conditionnent son efficacité :

- la turbulence atmosphérique : elle détermine le flux atmosphérique qui transporte le polluant près de la surface ;
- les propriétés chimiques de l'espèce : solubilités et réactivités pour les gaz ;
- la nature de la surface elle-même : sol, végétation, surface d'eau...

La complexité et la variabilité des propriétés physiques, biologiques et chimiques de ces surfaces et la diversité des propriétés chimiques et physiques des substances rendent difficiles les paramétrisations des processus affectant le dépôt sec. Le modèle théorique général utilisé pour décrire le processus de dépôt d'espèce chimique repose sur une paramétrisation basée sur la réactivité de l'espèce chimique selon la nature de la surface.

### **I.4. Impact de l'ozone sur l'environnement et sur la santé**

Le principal puits de l'ozone troposphérique est le dépôt sec à la surface de la terre. Il est aussi éliminé de l'atmosphère par réaction avec le monoxyde d'azote (NO) et par photodissociation. Pour de fortes concentrations, l'ozone a des effets néfastes sur la végétation (nécroses, jaunissement des feuilles) et sur la santé humaine. Chez l'homme, l'ozone pénètre facilement jusqu'aux voies respiratoires les plus fines. Elle provoque des toux et une altération pulmonaire, surtout chez les enfants et les asthmatiques, ainsi que des irritations oculaires. L'ozone est aussi un gaz à effet de serre qui contribue au réchauffement de la planète. Sa présence de plus en plus abondante dans la troposphère et sa réaction avec les autres gaz conduit à un accroissement du pouvoir oxydant de la troposphère.

## **I.5. Conclusion**

Cette étude bibliographique nous a permis de connaître l'effet de l'ozone dans la troposphère comme dans la biosphère. A cela nous retenons ainsi que l'ozone troposphérique est un polluant secondaire qui est issu principalement de la réaction photochimique entre ces différents précurseurs qui sont eux des polluants dits primaires. Il y a également de diverses sources des polluants primaires, celles issues du trafic routier, les industries en milieu urbain etc...également les sources anthropiques (combustion de la biomasse), les feux de brousses dans le milieu rural. La circulation générale des masses d'air éloigne l'ozone de la source d'émission des précurseurs. Le maximum de production d'ozone se décale vers des valeurs plus faibles des concentrations des NOx pour la haute troposphère. Les oxydes d'azote comme les autres précurseurs peuvent être produits ou transportés dans la troposphère libre. L'augmentation d'ozone dans la haute troposphère peut être très sensible à une augmentation des oxydes d'azote. Le principal puits de l'ozone troposphérique est le dépôt sec à la surface de la terre. Il est aussi éliminé de l'atmosphère avec NO et par photodissociation.

## **PAPRTIE 2 : MATERIEL ET METHODES**

## **CHAPITRE II : TECHNIQUES DE COLLECTE ET D'ANALYSE DES ECHANTILLONS DE L'OZONE**

De manière générale, les activités anthropiques aussi bien en milieu urbain que rural constituent des sources de pollution pour notre environnement. Pour évaluer les niveaux de concentrations des polluants émis par des sources primaires et produits lors des transformations chimiques, il est judicieux d'effectuer des mesures à l'aide d'instruments fiables. Le travail présenté ici concerne des mesures d'ozone réalisées dans le cadre du projet Européen DACCIWA (Dynamics-Aerosol-Chemistry-Cloud Interactions in West Africa) sur le site du pôle scientifique et d'innovation de l'Université Félix Houphouët-Boigny sise à Bingerville (Côte d'Ivoire). Nous présentons aussi des mesures effectuées sur le site de la station géophysique de Lamto non loin de Toumodi qui fait partie du réseau d'observation du projet de recherche INDAAF (International Network to study Deposition and Atmospheric chemistry in Africa) Ces campagnes de mesure ont nécessité l'utilisation de 2 principales techniques qui sont les mesures actives en temps réel et les mesures passives qui nécessitent des analyses ultérieures en laboratoire.

Dans ce présent chapitre, nous présenterons en premier lieu les différentes zones d'études, ensuite les techniques d'échantillonnage d'ozone, le principe de fonctionnement de chaque équipement, la méthode d'analyse des échantillons collectés par le capteur passif et les méthodes de détermination des concentrations d'ozone. Par la suite, nous présenterons la technique de calcul du flux de dépôt sec et nous terminerons par une conclusion.

### **II.1. Présentation des zones d'études**

#### **II.1.1. Présentation du réseau INDAAF**

INDAAF ((International Network to study Deposition and Atmospheric chemistry in Africa) est un réseau international d'étude de la composition chimique de l'atmosphère et des dépôts atmosphériques en Afrique. Le réseau INDAAF est composé de 13 stations réparties sur tout le continent Africain dont 8 en Afrique de l'Ouest et Centrale (Niger, Mali, Sénégal Benin, Côte-d'Ivoire, Cameroun, Congo,) et 4 en Afrique du Sud et 1 en Tunisie. Ces stations sont représentatives des grands écosystèmes africains à savoir la savane sèche, la savane humide et la forêt. La station Lamto, l'un de nos sites d'étude, et représentative de la savane humide et fait partie du réseau INDAAF (Ex IDAF) depuis 1994.

Ces différentes stations sont représentées sur la carte de végétation de l'Afrique (figure 4).

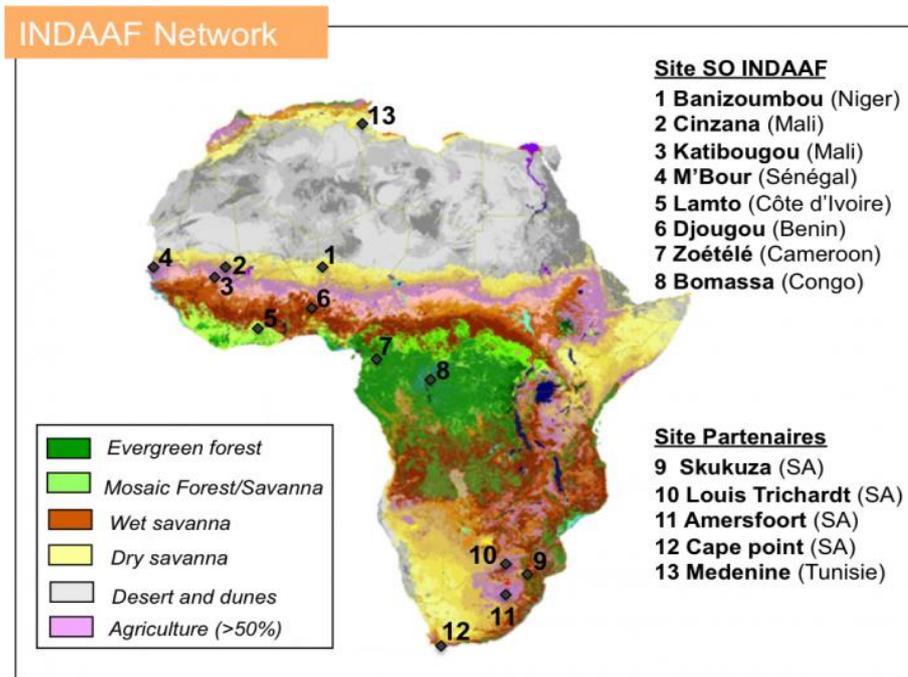


Figure 4 : Stations (13) de mesures du réseau INDAAF sur la carte d'Afrique  
<https://indaaf.obs-mip.fr/network>

L'objectif du programme INDDAF est de documenter et de comprendre les différentes étapes de la vie des espèces gazeuses et particulaires depuis leur émission, leur transport et leur transformation physico-chimique jusqu'à leur dépôt sur les surfaces continentales. Les dépôts humides et secs constituent la phase finale du cycle biogéochimique de tout composé ayant un impact important sur les différents écosystèmes aquatiques ou terrestre.

La principale partie de notre travail de recherche qui concerne le milieu rural de Lamto est inscrit dans le programme INDAAF.

Pour bien mener notre étude il sera adéquat pour nous de faire une présentation des sites de mesure.

## II.1.2. Présentation du site de mesure en milieu rural : Station de Lamto

### a. Savane humide de Lamto

La station géophysique de Lamto est un observatoire de sismologie, de géophysique externe et un site de mesure pour le réseau INDAAF. Le site de Lamto est situé dans une réserve à 160 km au Nord d'Abidjan à la limite des zones de forêt dense et de savane guinéenne. La station se situe dans la zone Sud (à la pointe du 'V baoulé') à une latitude de 6°13' Nord, une longitude de 5°02. Ouest et une altitude de 105 m. La réserve s'étend sur environ 2500 hectares de savane parcourue de forêt-galerie, le long des marigots et du fleuve Bandama et comporte un massif forestier de haute pente. Le sous-sol de la réserve est essentiellement

granitique. Son altération donne un matériel quartzueux évoluant vers des sols très sableux de type ferrugineux tropical (Gautier, 1990).

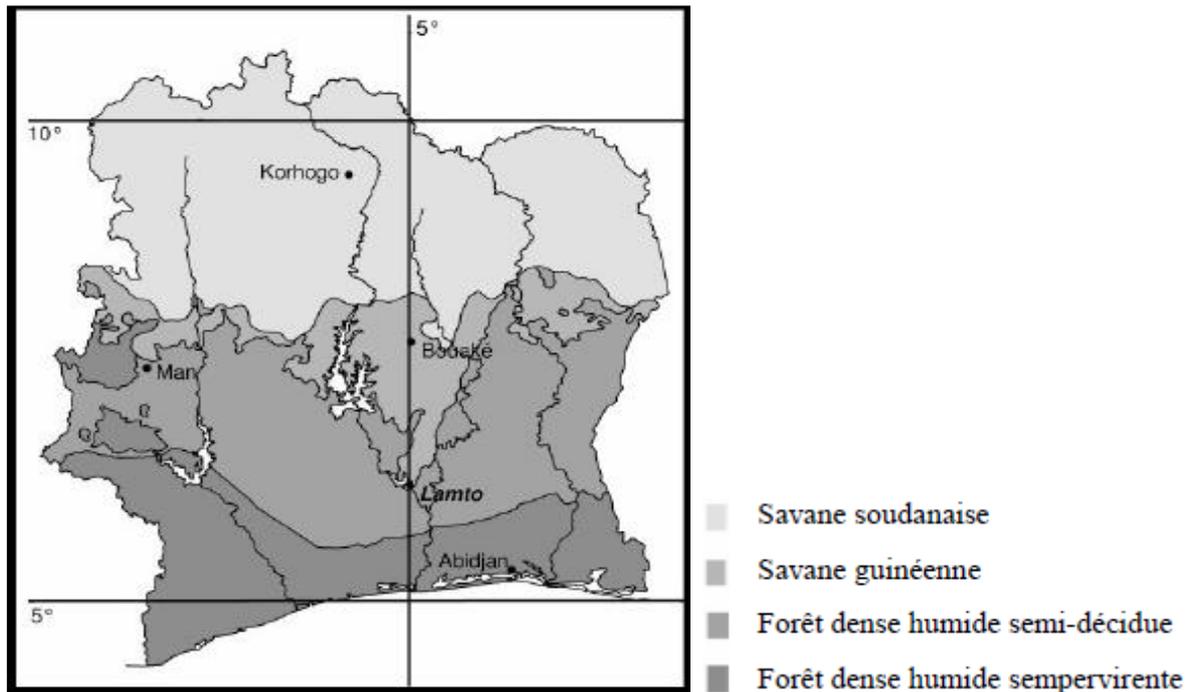


Figure 5 : Couvert végétal de la Côte-d'Ivoire et situation géographique de Lamto (Vuattoux et al.,2006)

#### **b. Pluviométrie et situation climatologique de la savane humide de Lamto**

Nous avons déterminé la pluviométrie mensuelle moyenne à Lamto sur notre période expérimentale 2008-2015. La figure 6 représente l'évolution mensuelle moyenne de la pluviométrie. Elle montre une variation mensuelle de la pluviométrie d'un mois à l'autre sur la période d'étude. Les fortes valeurs de pluviométrie sont observées pendant les mois (Mars, Avril, Mai, Juin). La pluviométrie mensuelle moyenne varie de 14,09mm à 182,51mm sur la période d'étude (2008 à 2015) avec une moyenne annuelle de 100,48mm.

La saison sèche est constituée des mois de Janvier, Février, Novembre et Décembre, et la saison humide s'étend de Mars à Octobre, le mois de Mars est un mois de transition entre les deux saisons. Pour la détermination des saisons lors de cette étude, la récession intra pluvieuse du mois d'Août est intégrée dans la saison humide du fait qu'elle soit sur une courte période (un mois).

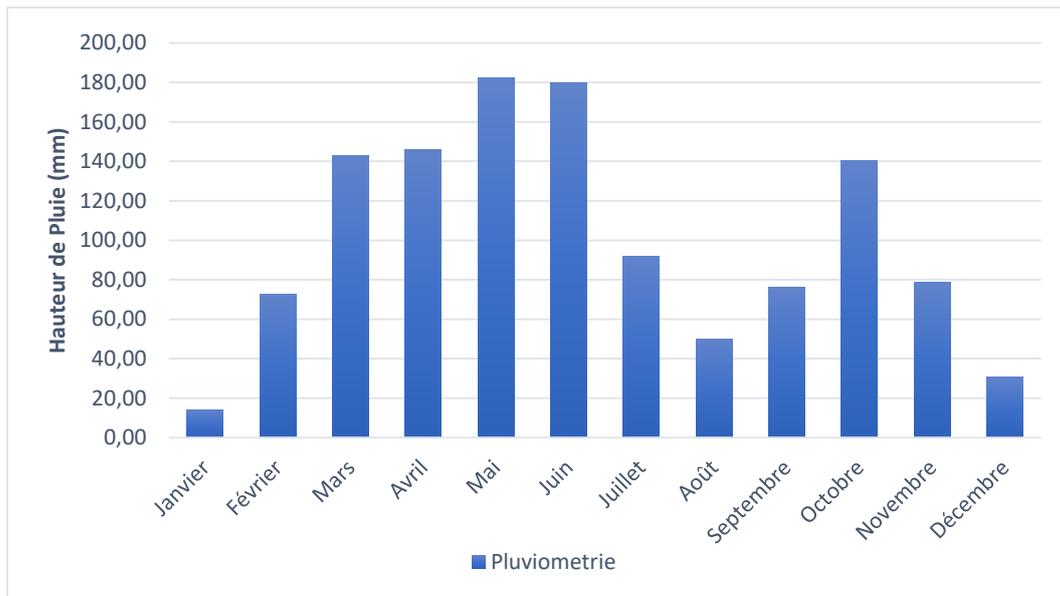


Figure 6 : Pluviométrie moyenne mensuelle à Lamto de 2008 à 2015

Durant la période de Décembre à Février, en saison sèche, Lamto est située au Nord du FIT et est directement influencée par la masse d'air continentale (harmattan) qui apporte des particules terrigènes et des espèces chimiques des feux de savane. Pendant la saison humide, de Mars à Octobre, Lamto est au Sud du FIT, sous l'influence de la masse d'air océanique, fraîche et humide, chargée des aérosols marins (Yoboué et al., 2005).

### II.1.3. Présentation du site urbain d'Abidjan

#### a. Situation géographique

Ville cosmopolite de l'Afrique subsaharienne, Abidjan est la capitale économique de la Côte d'Ivoire. Située dans le sud du pays au bord du golfe de Guinée et à une altitude de 18 m, le district d'Abidjan est compris entre les latitudes 5°00' et 5°30' Nord et entre les longitudes 3°50' et 4°10' Ouest (Olahan., 2010). Son rayonnement économique rapide a favorisé un fort exode rural des populations ivoiriennes et a attiré un grand nombre de populations immigrées venant principalement de la sous-région ouest-africaine (Dongo et al., 2009). Sa population est estimée aujourd'hui, selon le Recensement Général de la Population et de l'Habitat (RGPH) 2014, à plus de 4 707 404 habitants soit 20,8 % de la population totale de la Côte d'Ivoire (INS., 2015). Cette démographie galopante entraîne un accroissement de sa superficie vers les banlieues (Bingerville, Songon, Bassam et Anyama). Le site de Bingerville est situé à la périphérie de la capitale d'Abidjan et à une dizaine de kilomètre d'Université Félix Houphouët Boigny.

## b. Pluviométrie et situation climatique de la zone urbaine d'Abidjan

Le profil climatique saisonnier dans le Golfe de Guinée est lié aux migrations du front intertropical FIT dont le passage le long des côtes Ouest Africaines provoque l'alternance des saisons sèches et humides (Longhurst., 1962, Morlière et Rebert., 1972). Le climat à Abidjan est de type équatorial marqué par 4 saisons subdivisées dans le cycle annuel comme suit (La petite saison des pluies d'Octobre à Novembre (Ernest et al., 2005)) :

- La grande saison sèche de Décembre à Mars
- La grande saison de pluies d'Avril à Juillet
- La petite saison sèche d'Août à Septembre

La pluviométrie moyenne annuelle à la station météorologique de l'aéroport d'Abidjan définie sur la période 1937-2000 est de 1920 mm (Soro et al., 2006).

## II.2. Techniques de collecte des échantillons de l'ozone par l'analyseur actif

### II.2.1. Principe de fonctionnement de l'analyseur actif d'ozone

La collecte des échantillons à l'aide des instruments actifs présente l'avantage de permettre le contrôle des conditions de prélèvement (volume d'air inspiré, date et heure de collecte, fréquence d'échantillonnage et localisation de l'air aspiré). L'analyseur d'ozone modèle 49i de Thermo Scientific (figure 7) est l'analyseur d'ozone de référence. C'est un équipement fiable qui a été utilisé dans plusieurs campagnes de mesures aussi bien en milieu urbain qu'en milieu rural (Sofen et al., 2016). Il est régulièrement utilisé pour la calibration de nouveaux instruments de mesure.



Figure 7 : Analyseur actif d'ozone Thermo Scientific modèle 49i

Les principales caractéristiques techniques de l'analyseur 49i sont présentées ci-dessous. :

•L'analyseur mesure la quantité d'ozone dans l'air dans des gammes de concentrations allant de 0,05 ppb à 200 ppm. Il dispose d'un système automatique de correction de la température et de la pression. Le temps de réponse de l'appareil est de 20 secondes compte tenu du fait que l'échantillon et la référence sont analysés simultanément. En effet, L'analyseur 49i utilise un système optique double qui permet cette mesure simultanée. Le cycle d'analyse élimine en temps réel les interférences potentielles. Au cours de la première moitié du cycle, l'échantillon d'air traverse une cellule et l'air de référence (échantillon purgé de l'ozone via un piège catalytique) traverse une autre cellule. Les détecteurs mesurent les intensités respectives provenant des deux cellules. Au cours de la seconde moitié du cycle, le processus est inversé par la commutation de deux électrovannes. De ce fait, toute absorption occasionnée par des variétés chimiques autres que l'ozone est éliminée. Ce principe présente également l'avantage de compenser les fluctuations de la source UV et améliore le temps de réponse. Deux capteurs de débit mesurent les débits à l'entrée des deux cellules. La compensation de température et de pression améliore encore la précision de la mesure. Des niveaux d'alarme configurables par l'utilisateur existent pour différentes concentrations. Les données collectées peuvent être stockées grâce à une grande capacité.

Enfin, l'analyseur ne nécessite pratiquement pas de consommables et seule la lampe UV doit être remplacée au bout de quelques années.

La concentration d'ozone de l'échantillon d'air qui passe par l'instrument est déterminée à partir de la loi de Beer-Lambert et est donnée par la formule de l'équation 1.

$$C = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I_i}\right)}{X * L} \quad (1)$$

Dans cette relation, 'C' est la concentration en ppb, 'I<sub>0</sub>' l'intensité du rayonnement UV avant absorption, 'I<sub>i</sub>' l'intensité du rayonnement UV après l'absorption, 'X' la constante d'absorption de l'ozone et 'L' la longueur sur laquelle il y a absorption. Un temps de réponse inférieur à une seconde : la réponse immédiate est un avantage important pour les applications concernant la sécurité.

### II.2.2. Collecte d'échantillons d'ozone par l'analyseur actif 49i

L'analyseur 49i a été installé sur le site pôle scientifique et d'innovation technologique de l'université Félix Houphouët-Boigny situé à Bingerville (Côte d'Ivoire). C'est un site situé à la périphérie de la capitale économique Abidjan. C'est une zone peu perturbée par les polluants issus du trafic automobile où l'on retrouve une végétation favorisant l'émission de

COV biogénique. Cette position géographique combinée aux conditions météorologiques et à la présence de polluants précurseurs d'ozone favorise de fortes productions d'ozone surtout pendant les périodes fort ensoleillement comme pendant la saison sèche.

Les données sont collectées avec une fréquence d'une mesure toutes les 10 secondes. Sur la période d'étude (15 Décembre 2015 au 15 Février 2016) en saison sèche. Un total de 552 960 mesures sur la période d'étude soit 8640 mesures par jour qui ont été réalisées.

### **II.3. Techniques de collecte des échantillons de l'ozone par les capteurs passifs**

#### **II.3.1. Principe de fonctionnement du capteur passif**

##### **a. Présentation du capteur passif**

Les capteurs passifs utilisés dans le cadre de cette étude ont été élaborés par le Laboratoire d'Aérologie de Toulouse dans le cadre du projet INDAAF (International Network of Deposition and Atmospheric Chemistry in Africa <http://indaaf.obs-mip.fr>) en suivant les procédures du réseau IGAC/DEBITS (International Global Atmospheric Chemistry/ DEposition of BIogeochemically Trace Species. Ces procédures de DEBITS, sont basées sur les travaux de Martin Ferm (Ferm, 1991, 1994). Ces capteurs sont largement documentés et ont servi lors de campagnes mesures intensives et long terme aussi bien en milieu rural qu'en milieu urbain. (Adon et al., 2010, 2013, 2016 ; Bahino et al., 2018). Chaque capteur passif INDAAF est typiquement constitué de 6 parties dont une capsule percée en PVC qui représente l'entrée de l'air ambiant dans le capteur et une capsule fermée, d'une membrane téflon PTFE de 25 mm de diamètre et de 1 $\mu$ m de porosité. Cette membrane est placée à l'entrée du capteur pour minimiser la diffusion turbulente interne et l'entrée des particules. Elle est protégée contre les dommages mécaniques par une grille en acier inox. Le capteur contient aussi un anneau en Polychlorure de vinyle (PVC). Dans la partie opposée à l'entrée d'air dans le capteur, se trouve un filtre imprégné d'un réactif chimique capable de capter spécifiquement chaque polluant. Tous les éléments constitutifs du capteur passif sont représentés à la figure 8.

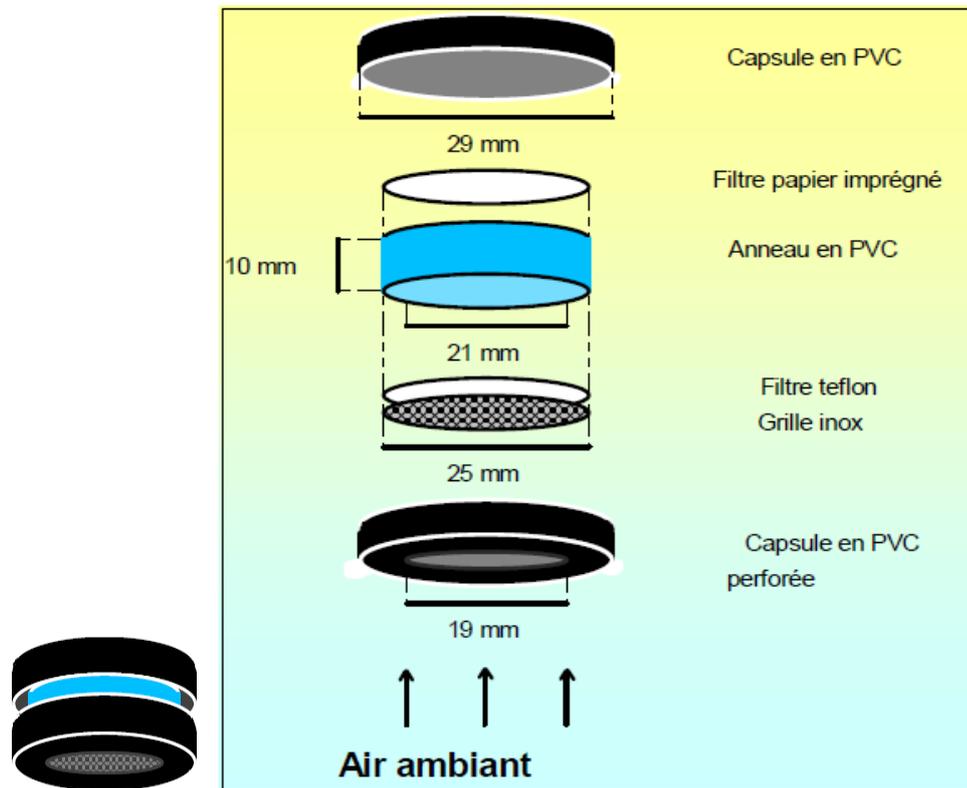


Figure 8 : Constituants du capteur passif INDAAF

### b. Principe de fonctionnement du capteur passif

Le fonctionnement du capteur passif INDAAF est basé sur les deux phénomènes suivants :

- Le phénomène physique de diffusion moléculaire des gaz ; L'ozone dont la concentration moyenne dans l'air ambiant est plus élevée qu'à l'intérieur du capteur est transporté passivement dans le capteur par diffusion moléculaire.
- La réaction chimique entre les molécules du gaz étudié et celles de la substance dont le filtre en cellulose est imprégné. En effet, l'ozone à l'intérieur du capteur est piégé chimiquement sur un filtre imprégné d'une solution constituée à partir d'un mélange de 0,25g nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ), de 0,25g de carbonate de potassium ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), de 0,5g glycérol bidistillé et de 50 ml d'eau. La réaction qui se produit est représentée par l'équation 2.



Les ions nitrates produits lors de la réaction sont récupérés par extraction dans un petit volume d'eau milli-Q (eau désionisée) avant d'être analysé par chromatographie ionique. La dose ainsi mesurée est proportionnelle à la concentration du gaz dans l'air ambiant.

### II.3.2. Protocole de collecte de l'ozone

En ce qui concerne notre travail, la collecte d'ozone en milieu rural à la station de Lamto s'est déroulée sur la période de 2008 à 2016. Dans le réseau de mesure INDAAF les capteurs

passifs sont fabriqués au laboratoire de chimie du LA (Laboratoire d'Aérodologie) de Toulouse et sont expédiés en Côte d'Ivoire. Une fois les capteurs passifs réceptionnés, ils sont conservés dans un réfrigérateur en attendant les dates d'exposition. Ces capteurs sont ensuite montés en duplicate sur un rail en acier inoxydable et placés à une hauteur d'environ 1,5m au-dessus du sol pendant un mois. Le capteur passif dispose d'un papier filtre imprégné d'une solution spécifique qui sert à piéger le gaz à mesurer. Le filtre est préalablement lavé avec l'eau distillée et du méthanol puis placé dans l'étuve pour le sécher. Les solutions spécifiques sont donc préparées ; le papier filtre est placé dans la capsule imbibée de la solution spécifique et nous procéderons à l'assemblage du capteur. Nous obtenons ainsi des échantillons avec des concentrations intégrées sur le mois. La figure 9 présente les capteurs passifs montés sur le rail.

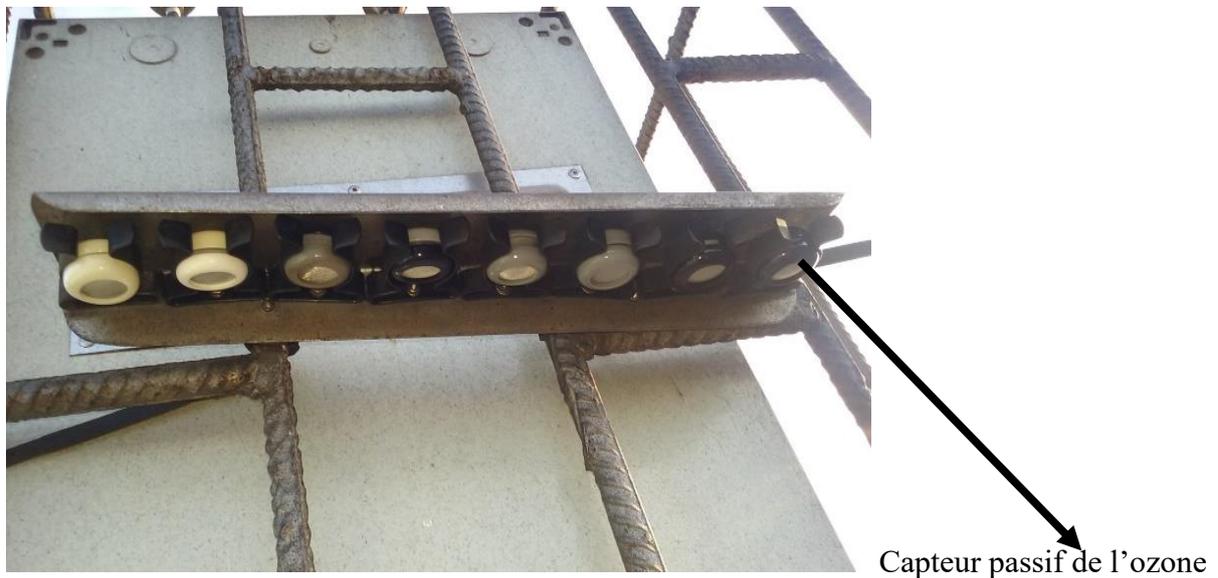


Figure 9 : Capteurs passifs montés sur un rail

En plus des capteurs exposés, d'autres capteurs d'ozone ne sont pas exposés et constituent les blancs. Tous ces capteurs sont conservés au réfrigérateur après exposition puis renvoyés au laboratoire de chimie du Laboratoire d'Aérodologie de Toulouse où ils sont analysés par chromatographie ionique.

### II.3.3. Analyse par chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une méthode d'analyse qui permet de séparer, d'identifier et de quantifier les constituants d'un mélange. Elle repose sur la séparation de composé entraîné par un liquide (phase mobile) à travers un solide divisé (phase stationnaire) qui est soit placé dans un tube (colonne chromatographique), soit fixé sur une surface inerte.

La séparation s'opère suivant les interactions chimiques ou physiques des analytes avec la phase mobile ainsi que la phase stationnaire. La séparation s'effectue par partage ionique qui est une compétition entre les ions à analyser et les ions contenus dans l'éluant. Les ions de l'éluant doivent posséder des affinités avec la colonne proche de celles de l'ion à analyser afin de favoriser la migration le long de la colonne. Chaque espèce ionique est ainsi séparée et détectée par conductimétrie à la sortie de la colonne.

La concentration de l'espèce ionique dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité.

$$C = k \times G \quad (3)$$

G : conductance (en Siemens, S) car les solutions sont généralement diluées et  $G = 1/R$ , (R=résistance en Ohms,  $\Omega$ ).

k : constance qui dépend de la distance entre deux électrodes et de leur surface.

C : concentration de l'élément considéré.

#### II.3.4. Calcul des concentrations dans l'air ambiant

Pour chacun des échantillons analysés par chromatographie ionique, la concentration en  $\mu\text{g/L}$  est mesurée. Pour déterminer la concentration de chaque polluant gazeux dans l'air ambiant en ppb, la formule suivante issue de l'application de la loi des gaz parfaits et donnée pour les capteurs INDAAF a été utilisée (Adon et al., 2010 ; Al-Ourabi, 2002).

$$C_{amb} = \frac{\left[\left(\frac{L}{A}\right).X.R.T\right]}{[t.P.D]} \quad (4)$$

Avec :

$C_{amb}$  : Concentration du gaz considéré dans l'air (ppb).

X : la quantité de molécules collectées sur le filtre de cellulose ( $\mu\text{mol}$ )

R : La constante des gaz parfaits ( $R = 0,08206 \text{ L.atm. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

T : la température ambiante moyenne pendant la période d'exposition en Kelvin (K).

P : la pression atmosphérique moyenne pendant la période d'exposition du capteur (atm).

D : le coefficient de diffusion moléculaire du gaz dans l'air ( $\text{m}^{-2}.\text{S}^{-1}$ ).

t : la durée d'exposition du capteur en seconde (S).

$L/A = 47,5 \text{ m}^{-1}$ , coefficient de résistance de l'air.

La valeur du coefficient de diffusion de l'ozone est  $1.4810^{-5} \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et la Masse molaire est  $48 \text{ g/mol}$ .

Le rapport L/A dépend de la géométrie du capteur et a été déterminé expérimentalement pour le capteur INDAAF. Un résumé de la détermination du paramètre L/A a été présenté lors de la synthèse de la validation des capteurs passifs INDAAF (Adon et al., 2010).

**Tableau I** : Coefficient de Diffusion d'ozone

Gaz	Masse Molaire(g/mol)	Coefficient de Diffusion ( $m^2.s^{-1}$ )	Reference
O <sub>3</sub>	48	$1,48.10^{-5}$	Ferm (1991)

### II.3.5. Bruit de fond et Reproductibilité

Dans le cas du capteur passif, le bruit de fond est aussi appelé « blanc du capteur ». Le bruit de fond est le signal chimique donné par un capteur qui n'a pas été exposé à l'air ambiant pendant une durée d'exposition de 30 jours, le capteur a été donc enfermé dans un sac en plastique à l'intérieur d'un flacon. Les valeurs du « blanc du capteur » seront à retrancher à chaque mesure obtenue avec les capteurs exposés. La reproductibilité de la mesure passive étant définie comme le rapport entre l'écart type et les moyennes des duplicatas. Le bruit de fond et la reproductibilité pour l'ozone mesuré dans les deux milieux (milieu rural, milieu urbain), sont de 10% pour la reproductibilité et 0,1 pour le bruit de fond (ou détection limite).

### II.4. Méthode de calcul du flux de dépôt sec

De nombreuses techniques de mesures des flux de dépôt sec existent, couvrant différentes échelles spatiales et temporelles. Elles sont regroupées de façon générale en deux catégories : les méthodes directes et indirectes. Dans les méthodes directes, une détermination explicite du flux de la substance est faite à la surface, soit par la collecte de la substance déposée sur la surface elle-même, ou soit par la mesure du flux vertical dans l'air proche de la surface. Parmi ces différentes méthodes, nous nous intéressons aux méthodes indirectes qui dérivent des valeurs des flux par les mesures de quantités secondaires, telle que la concentration moyenne, qui est la méthode inférentielle, ou les gradients verticaux de la concentration moyenne de la substance en voie de dépôt (méthode des gradients), et en reliant ces quantités aux flux. Dans notre étude, les flux ont été estimés par la méthode inférentielle, c'est-à-dire comme le produit des concentrations ambiantes mesurées à une hauteur spécifique et des vitesses de dépôt sec modélisées pour le site de Lamto (Adon et al., 2013)

Le flux de dépôt sec peut être calculé à partir de la formule suivante :

$$D_s = C_x \cdot V_d \quad (5)$$

Où,

$D_s$  : le dépôt sec ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Conversion de  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  en  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$  ou en  $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$  par la suite ( $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1} = 10 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ ). :

$C_x$  : la concentration atmosphérique (moyenne mensuelle) du gaz mesuré ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

$V_d$  : la vitesse du dépôt sec ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Il est important de signaler que l'unité des valeurs des concentrations atmosphériques a été convertie du ppb au  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $T=298,15^\circ\text{K}$ ), comme suit :

$$1 \text{ ppb (O}_3\text{)} = 1,9632 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$$

## II.5. Conclusion

Les protocoles de mesure et la qualité mis en place dans le réseau INDAAF, répondent aux normes internationales sur les instruments, les techniques de prélèvement et les analyses associées, avec une cohérence sur l'ensemble des sites de mesure. On obtient des échantillons de l'ozone collectés en temps réel avec l'analyseur actif à Abidjan sur le site de Bingerville, des concentrations intégrées sur 1 mois avec les capteurs passifs à la savane humide de Lamto.

## **PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION**

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Les différents échantillons de l’ozone sont collectés par les capteurs passifs sur 9 ans (2008 à 2016) en milieu rural (Lamto) et par les analyseurs actifs sur deux mois (15 Déc 2015-15 Fév2016) en milieu urbain Abidjan (Bingerville). En milieu rural, ces mesures ont permis de déterminer la concentration atmosphérique de l’ozone sur des bases mensuelle, saisonnière, annuelle à partir des mesures intégrées sur le mois. En milieu urbain, l’évolution diurne de la concentration de l’ozone, pendant les jours ouvrables, samedis, dimanche et journalière a été analysée. Ces concentrations ainsi obtenues serviront aux calculs des flux dépôt sec de l’ozone. Nous comparerons les résultats obtenus sur notre période d’étude à celle d’Adon et al. (2010) sur la période de 1998 à 2007 en milieu rural et Bahino et al, (2018) du 15/12/2016 au 15/02/2016 en milieu urbain.

### III-1 Concentration de l’ozone en milieu rural : savane humide de Lamto

#### III-1-1 Evolution de la concentration mensuelle de l’ozone (O<sub>3</sub>)

La figure 10 présente l’évolution mensuelle des concentrations d’O<sub>3</sub> pour chaque année sur la période de 2008 à 2016. Nous notons que, pour certaines années, les données de l’ozone sont indisponibles. Dans l’ensemble, les concentrations mensuelles sont comprises entre 5,4 ppb et 20,64 ppb.

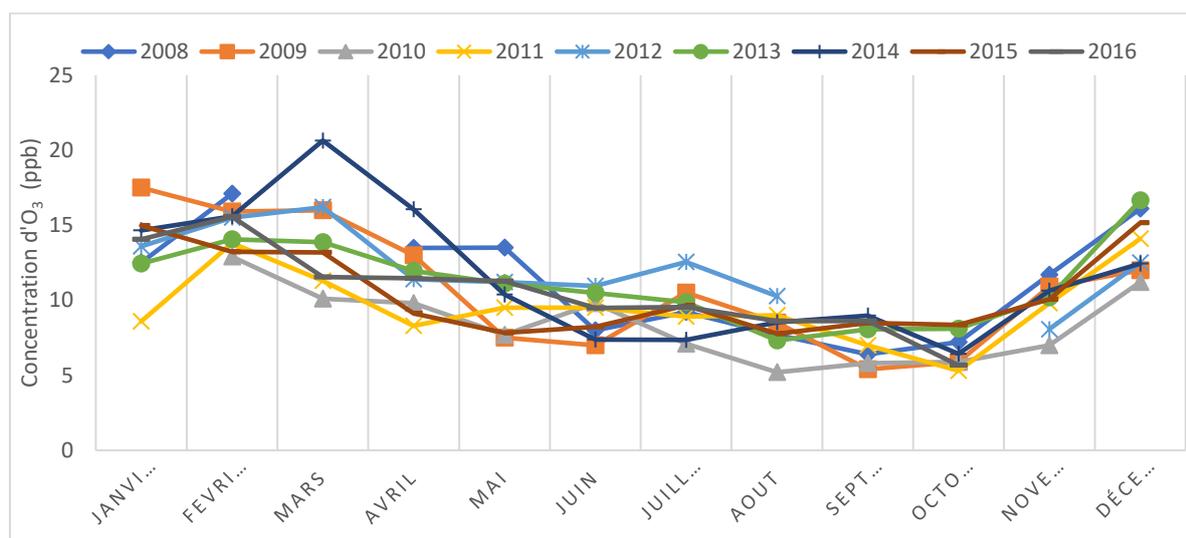


Figure 10 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles d'O<sub>3</sub> à Lamto de 2008 à 2016  
Les fortes valeurs des concentrations d’ozone sont observées en saison sèche de Novembre - Février, à l’exception du mois de mars 2014 où la valeur la plus élevée est de l’ordre de 20,64

ppb. Les faibles concentrations de l'ozone s'observent durant la saison humide c'est-à-dire d'Avril à Octobre.

Les concentrations baissent progressivement de Janvier/Février ou Mars, jusqu'en Septembre/Octobre puis augmentent de Novembre en Décembre avec le début de la saison sèche. Toutefois, nous observons un pic de concentration en Juillet pour les années 2009 et 2012. Bien que la production d'ozone ne soit pas linéaire, nous remarquons que l'évolution mensuelle d'O<sub>3</sub> en savane humide de Lamto est pratiquement similaire d'une année à une autre sur notre période d'étude. Les concentrations mensuelles d'O<sub>3</sub> ont été moyennées sur la période d'étude afin de présenter et d'interpréter dans la section suivante (III-1-2) son évolution moyenne mensuelle d'O<sub>3</sub> dans l'écosystème de savane humide de Lamto.

### **III-1-2. Caractérisation de l'évolution moyenne mensuelle d'O<sub>3</sub> en savane humide.**

La figure 11 présente l'évolution des concentrations mensuelles d'O<sub>3</sub> moyennées sur la période d'étude 2008-2016. Les barres verticales indiquant les écart- types calculés sur cette période. On y superpose la pluviométrie moyenne mensuelle qui pourrait s'avérer utile pour l'interprétation des concentrations mensuelles et saisonnières. Puisque la production photochimique de l'ozone dépend de façon non linéaire de ses précurseurs, nous présentons également à la figure 12 l'évolution moyenne mensuelle de NO<sub>2</sub> à Lamto (Niamien., 2019). Les autres précurseurs (COV, CH<sub>4</sub>, CO) ne sont pas mesurés à Lamto.

Les coefficients de variations inter mensuelles varient de 9% à 24% avec une moyenne de 17%. On observe le coefficient le plus élevé dans le mois de Mars (24%), où la forte concentration est mesurée pendant l'année 2014 (20 ppb) et la plus faible pendant l'année 2010 (10 ppb). De façon générale, les coefficients de variations varient peu. Ainsi la moyenne des concentrations d'O<sub>3</sub> sur la période d'étude donne une caractérisation de l'évolution mensuelle de l'ozone dans l'écosystème de la savane humide.

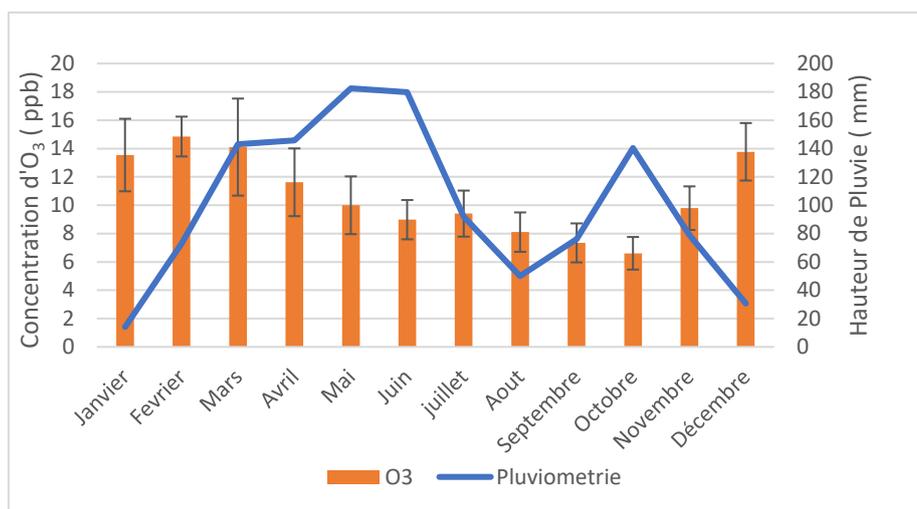


Figure 11 : Evolution des concentrations mensuelles moyennes d'O<sub>3</sub> associée à la pluviométrie moyenne mensuelle de 2008 à 2016

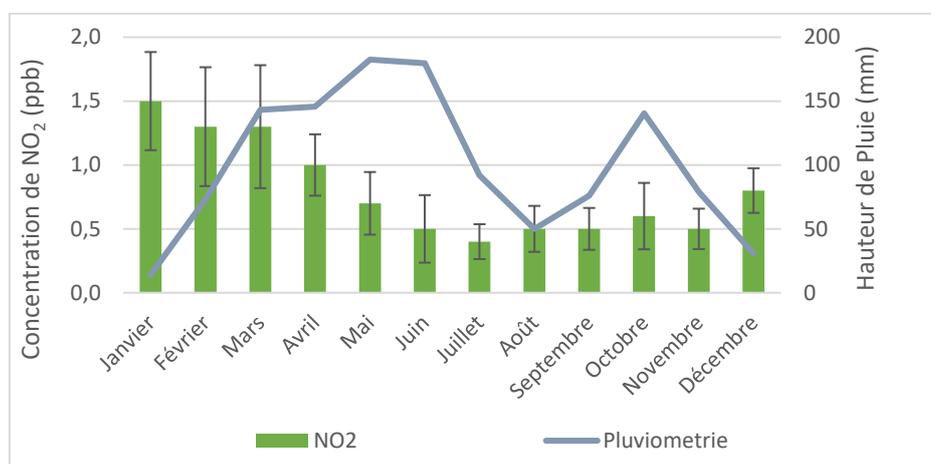


Figure 12 : Evolution des concentrations mensuelles moyennes NO<sub>2</sub> associée à la pluviométrie moyenne mensuelle de 2008 à 2016

Les concentrations moyennes mensuelles d'ozone varient entre  $6,6 \pm 1,5$  ppb et  $14,8 \pm 1,4$  ppb et celle de NO<sub>2</sub> varient entre  $0,4 \pm 0,1$  ppb et  $1,5 \pm 0,3$  ppb. Les plus fortes concentrations des deux gaz sont observées pendant la saison sèche (Janvier-Mars et Novembre-Décembre). Le mois de Mars est un mois de transition entre la saison sèche et la saison humide. Nous remarquons que les évolutions des concentrations moyennes mensuelles d'O<sub>3</sub> et de NO<sub>2</sub> sont similaires. En effet, le NO<sub>2</sub> (l'un des précurseurs de l'ozone) est produit majoritairement par la combustion de biomasse, particulièrement les feux de savane, pendant la saison sèche en savane humide (Adon et al., 2010). Pendant la saison humide, les concentrations de NO<sub>2</sub> sont dues aux émissions biogéniques de NO par les sols. En savane humide où la concentration de NO<sub>2</sub> est faible, comparée au milieu urbain, la production photochimique d'O<sub>3</sub> augmente avec

la quantité de NO<sub>2</sub> disponible. Ainsi, la production d’ozone est conduite par un régime de « NO<sub>x</sub>-limité » en savane humide de Lamto.

En milieu rural de Lamto, on assiste à une forte influence de la combustion de biomasse d’Afrique de l’ouest et centrale de Novembre -Février (Lacaux et al., 1995) et peu ou pas d’influence des sources anthropiques. A Lamto les feux de brousses apparaissent généralement en Janvier c’est-à-dire en pleine saison sèche et environ 80% de la surface du sol de la savane brûlée annuellement (abbabie et al., 2006). La combustion de la biomasse contribue ainsi de la manière significative à la production de l’ozone à travers les émissions de ces précurseurs (NO<sub>x</sub>, COV, CO). En effet, Liu et al. (1987) ont montré une plus grande efficacité de production d’ozone pour des rapports faibles de mélange de NO<sub>x</sub> en milieu rural. De même Galanter et al. (2000), ont montré que de novembre à février, la combustion de biomasse contribue indirectement de 30% à 40% aux concentrations d’ozone au-dessus de l’Afrique et équateur à 940 hpa. En saison humide (Avril à Octobre) correspondant à une saison pluvieuse, nous avons une absence des feux de brousses, la production des NO<sub>x</sub> est faible d’où le faible taux de production de l’ozone. La baisse du taux de production d’ozone est donc liée à la baisse des émissions des NO<sub>x</sub> et d’autres précurseurs provenant des différentes sources à proximité à Lamto. En effet, l’évolution spatio-temporelle de la concentration de l’ozone et ses précurseurs (NO<sub>x</sub>, COV,) provient de la combustion de biomasse et des fossiles, des sources biologiques et des sols (Jacobs et al,1990,1991,1995). Le tableau II présente la variation saisonnière de L’ozone et le dioxyde d’azote sur la période d’étude 2008 à 2016. Les concentrations moyennes saisonnières sont plus élevées en saison sèche pour les deux gaz : 13,00±1,7 ppb pour O<sub>3</sub> et 1,00 ±0,53 ppb pour NO<sub>2</sub>. Cela pourrait s’expliquer par une production photochimique plus importante de l’ozone due aux sources de combustions de biomasse pendant la saison sèche, et donc une quantité relativement plus importante des concentrations de NO<sub>2</sub>.

**Tableau II** : Comparaison des concentrations saisonnière d’O<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub> sur la période 2008 à 2016

	L’Ozone (O <sub>3</sub> ) en ppb	Dioxyde d’Azote (NO <sub>2</sub> ) en ppb
Saison sèche	13,00 ±1,7	1,00 ±0,5
Saison humide	9,5 ±2,9	0,7 ±0,1

La courbe de corrélation des concentrations moyennes de NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> à la savane humide de Lamto est présentée à la figure 13. Cette dernière montre que les concentrations de NO<sub>2</sub> sont assez-bien corrélées aux concentrations d'O<sub>3</sub> avec un coefficient de  $R^2=0,731$ . Toutefois, notons que la production d'O<sub>3</sub> est non linéaire à celle de ses précurseurs comme le NO<sub>2</sub>.

En effet, les courbes de corrélation des concentrations de NO<sub>2</sub> et d'O<sub>3</sub> pour tous les mois des saisons sèche et humide de la période d'étude (Figures 14 et 15) donnent de faibles coefficients de corrélation ( $R^2 = 0,14$  en saison humide et  $R^2 = 0,18$  en saison sèche) ; ceci justifie la complexité de l'étude de l'ozone avec ses précurseurs.

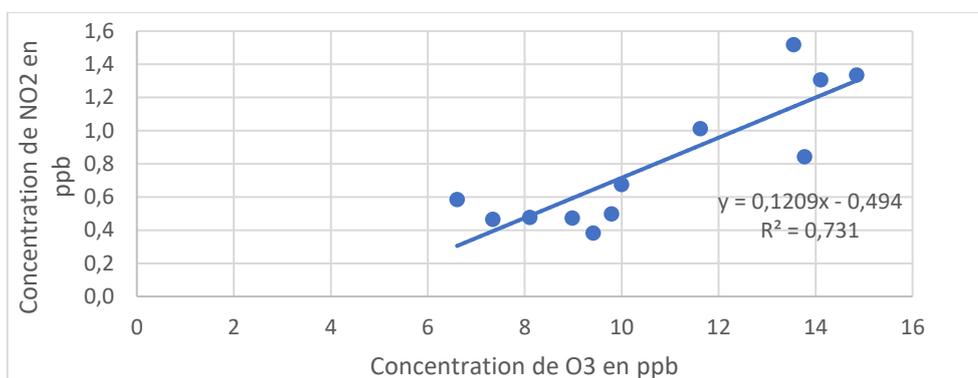


Figure 13 : Courbe de corrélation de concentrations moyennées sur la période d'étude NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>

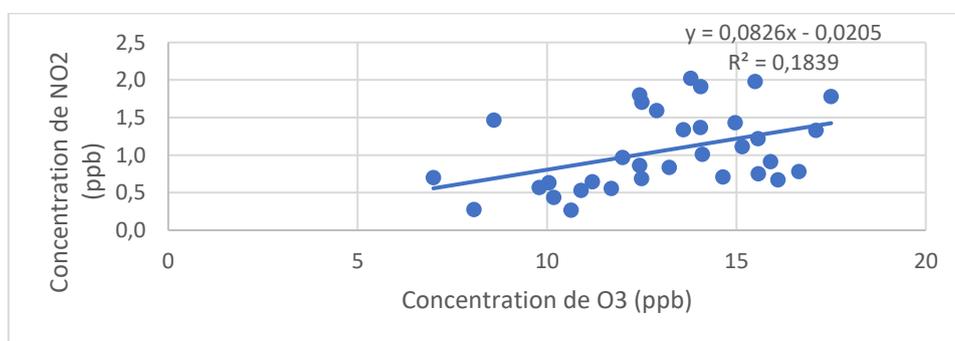


Figure 14 : Courbe de corrélation de NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> pour tous les mois de la saison sèche

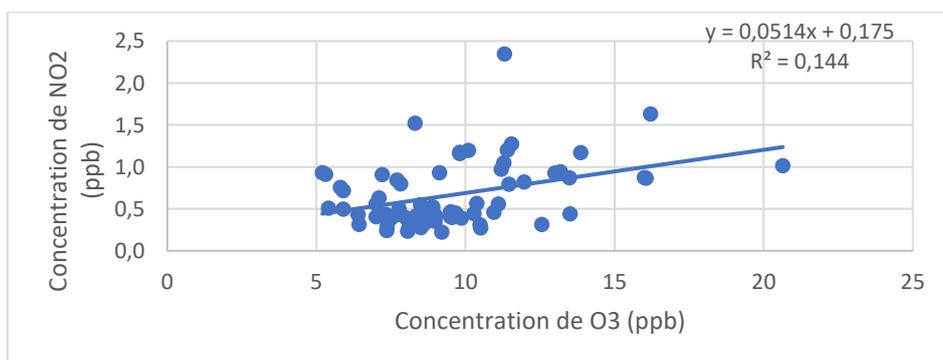


Figure 15 : Courbe de corrélation de NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> pour tous les mois de la saison humide

### III.1.3. Evolution des concentrations moyennes annuelles d'O<sub>3</sub> à Lamto

L'évolution moyenne annuelle de la concentration de l'ozone mesurée en savane humide à Lamto sur la période 2008 à 2016 est présentée sur la figure 16. Les concentrations moyennes annuelles varient de  $8,40 \pm 2,49$  ppb en 2010 et  $12,25 \pm 2,42$  ppb en 2012. Les faibles concentrations de l'ozone sont mesurées pendant les années 2010 ( $8,40 \pm 2,49$  ppb) et 2011 ( $9,59 \pm 2,51$  ppb). En outre, les concentrations mesurées pendant ces différentes années sont d'autant plus importantes en saison sèche qu'en saison humide.

La fluctuation interannuelle de l'ozone est moins importante dans l'ensemble. Les concentrations de l'ozone des différentes années varient peu. La concentration moyenne annuelle sur les 9 ans (2008 à 2016) de l'ozone à Lamto est de  $10,6 \pm 1,12$  ppb.

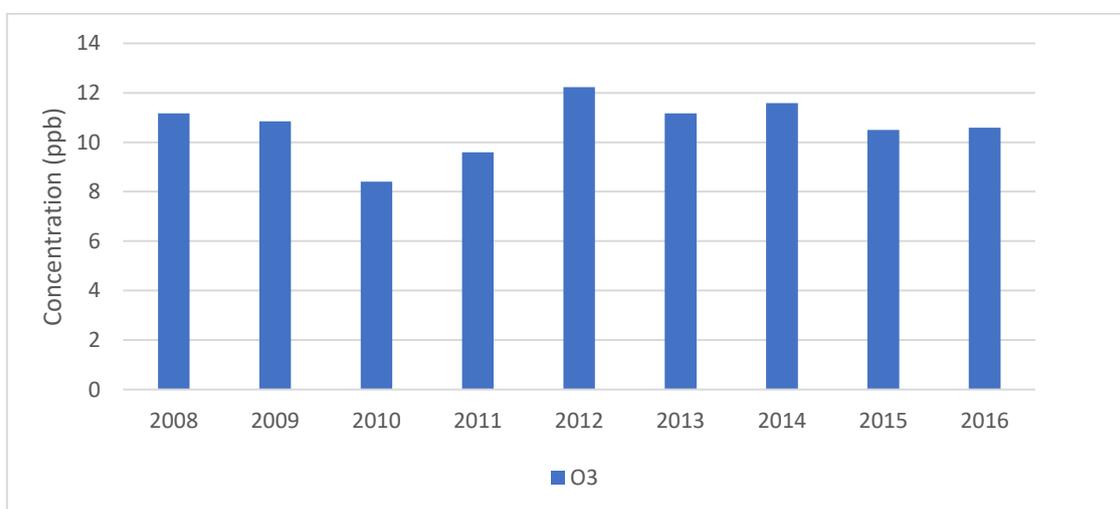


Figure 16 : Concentration moyenne annuelle à Lamto de 2008 à 2016

Les concentrations mesurées sont de même ordre de grandeur que celles reportées par Adon et al (2010) sur la période 2001 à 2007. Le tableau III, présente l'évolution de la concentration moyenne annuelle sur les deux périodes d'études.

**Tableau III** : Comparaison des concentrations annuelles en ppb sur les deux périodes (2001-2007) et (2008-2016).

Références	O <sub>3</sub> en ppb
Adon et al 2010 (2001 à 2007)	$10,09 \pm 1,8$
Nos travaux 2008 à 2016	$10,6 \pm 1,12$
La Période 2001 à 2016	$10,34 \pm 1,42$

Nous remarquons que pour les deux études, la concentration moyenne annuelle d'O<sub>3</sub> est de même ordre de grandeur, et les valeurs maximales sont observables pendant la saison sèche.

### III.2. Concentration de l'ozone en milieu urbain : Abidjan (Bingerville)

#### III.2.1 Evolution diurne d'O<sub>3</sub> pour tous les jours de la semaine.

La figure 17 présente l'évolution diurne (de 00h à 23h59) de la concentration moyenne de l'ozone calculée en milieu urbain de tous les jours (lundis, mardis, mercredis, jeudis, vendredis, samedis, dimanches) durant deux mois c'est-à-dire du 15/12/2015 au 15/02/2016. Il est utile de noter qu'il y a eu des données manquantes pour certains jours qui sont les 17, 18, 19, 20 Décembre 2015, ensuite les 18, 19, 20, 24, 25, 26 Janvier 2016 et pour finir le 14/02/2016 durant ces deux mois, pendant ces différents jours des mesures n'ont pas pu être effectuées.

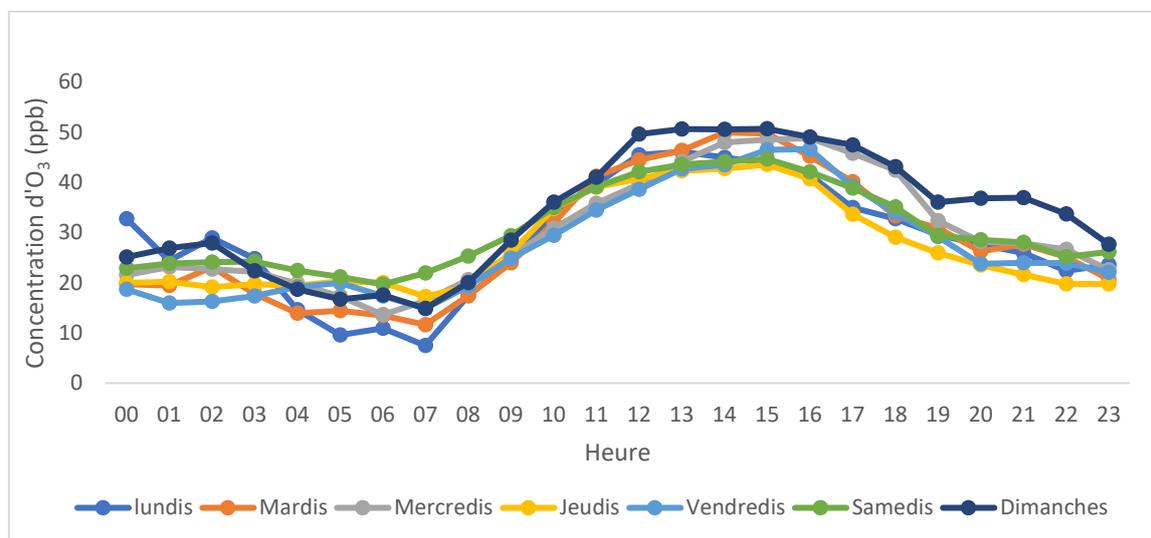


Figure 17 : Evolution des concentrations diurnes moyennes de tous les jours (lundis-dimanches) du 15/12/2015 au 15/02/2016

L'évolution diurne de l'ozone est sensiblement identique pour tous les jours de la semaine sur les deux mois de mesure. Les concentrations horaires d'O<sub>3</sub> augmentent progressivement à partir de 7h jusqu'à midi 12h avec des valeurs moyennes comprises entre 7,5 ppb le lundi et 49,6 ppb le dimanche. Les concentrations d'O<sub>3</sub> restent pratiquement constantes entre 12h et 16h avec des valeurs moyennes variant de 38,6 ppb le vendredi et 50,7 ppb le dimanche. A partir de 17h avec le début du coucher du soleil, les concentrations moyennes d'O<sub>3</sub> baissent progressivement jusque tard dans la nuit. Sur le site de mesure de Bingerville, les valeurs horaires maximales d'O<sub>3</sub> (39-51 ppb) sont donc obtenues entre 12h et 16h et les plus faibles dans la nuit et au début de la matinée, variant de 7,5 à 32,8 ppb. Il faut noter que la production

de l'ozone se faire par un processus photochimique, en présence des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>). En effet, en début de matinée, les émissions d'oxydes d'azote augmentent avec le trafic routier, mais la montée de la couche limite mélange une masse d'air, riche en ozone, piégée dans la couche résiduelle pendant la nuit. Les nouvelles émissions matinales de NO en présence de l'ozone déjà présent dans la couche limite induisent, dans un premier temps, une augmentation des concentrations de NO<sub>2</sub>, puis quand l'ensemble de NO est consommé, une augmentation des concentrations d'ozone (Delmas et al., 2005). En fin de matinée et durant l'après-midi, la production photochimique prend la relève. En conséquence, l'ozone présente un maximum en milieu de journée ou en fin d'après-midi quand la couche limite atmosphérique est bien mélangée et le rayonnement et donc la photochimie maximum. Les concentrations d'ozone se stabilisent en milieu de journée lorsque les processus de production et les processus de destruction se compensent. Les faibles concentrations d'ozone pendant la nuit s'expliquent par l'absence de production photochimique, la destruction par réaction chimique (NO), et le dépôt au sol (Delmas et al., 2005).

### **III.2.2 Différences journalières d'O<sub>3</sub> entre jours ouvrables et jours fériés**

Les évolutions des concentrations des polluants primaires (précurseurs) et secondaires dont l'ozone (O<sub>3</sub>) suivent généralement un rythme hebdomadaire marqué. Dans la majorité des cas, le week-end est synonyme de baisse d'activité professionnelle. Celle-ci a un impact sur l'intensité et les rythmes de déplacement. Cela se traduit par une baisse plus ou moins forte d'émission de polluants primaires tels que les précurseurs d'ozone (NO<sub>x</sub>, CO). L'analyse des évolutions diurnes des polluants en fonction des jours ouvrables et des jours fériés permet de mettre en évidence l'influence de l'activité humaine et de vérifier l'existence d'un cycle hebdomadaire de la pollution sur le site périurbain de mesure de Bingerville.

La figure 18 ci-dessous présente les différentes évolutions diurnes des concentrations moyennes de l'ozone des jours ouvrables, tous les samedis, tous les dimanches. Les barres verticales indiquant les écart- types calculés sur cette période.

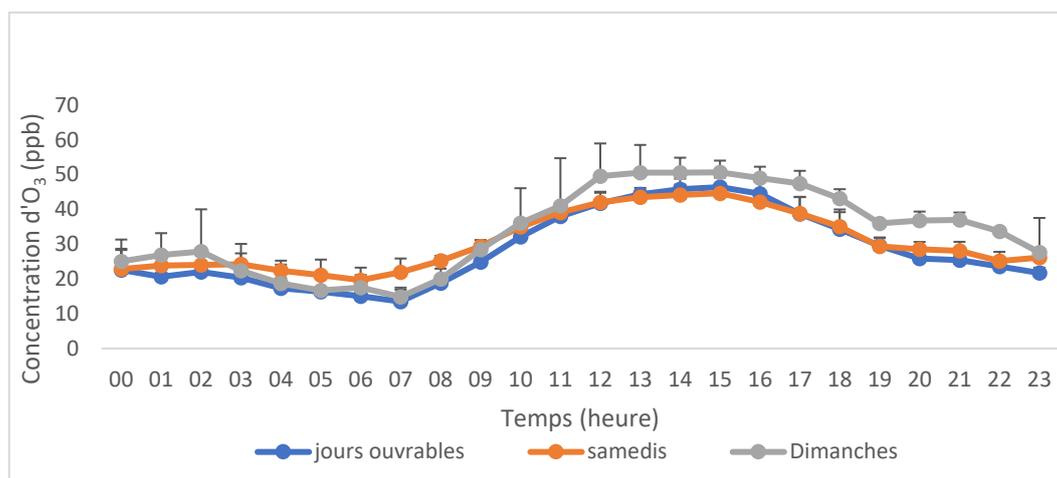


Figure 18 : Evolution des concentrations diurnes moyennes de tous les jours ouvrables et des jours fériés du 15/12/2015 au 15/02/2016

Sur le site de mesure du pôle scientifique de l'UFHB, situé à la périphérie de Bingerville, l'évolution diurne de l'ozone est similaire pour les jours ouvrables et les week-ends avec les maximums observés entre 12h et 16h. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les concentrations de ces précurseurs (NO et NO<sub>2</sub>) sont pratiquement de même ordre de grandeurs les jours ouvrables et les week-ends. Toutefois, nous remarquons que les concentrations d'O<sub>3</sub> sont légèrement plus élevées les dimanches que les jours ouvrables et les samedis de 12h à 18h pendant la journée et de 19h à 22h pendant la nuit. Les valeurs horaires maximales obtenues entre 12h et 16h sont de l'ordre de 49-51 ppb pour les dimanches et de 42-45 ppb pour les jours ouvrables et les samedis.

En effet, pendant la journée (9h-18h), l'observation des concentrations d'ozone (légèrement) plus élevées les dimanches et plus faibles les jours ouvrables pourrait s'expliquer par « l'effet ou le phénomène week-end ». Une indication de l'augmentation éventuelle de la concentration d'ozone, lors d'une réduction brusque et temporaire des émissions, est la différence marquée de la concentration d'ozone un "jour ouvrable moyen" par rapport à un "un jour de week-end ou un jour férié moyen". Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer le phénomène week-end. Entre autres, une hausse du rayonnement solaire provoquée par une baisse des concentrations d'aérosols : la baisse de la circulation entraîne une diminution des poussières fines en suspension dans l'atmosphère et par conséquent est responsable d'un plus fort rayonnement direct qui favoriserait alors les réactions photochimiques (Marr and Harley, 2002a, b ; AREQUA, 1999). Dans la plupart des études faites à ce sujet, c'est la réduction des NO<sub>x</sub> associée à la sensibilité aux COV et leurs émissions décalées dans la matinée qui apparaissent être les causes majeures de la hausse des concentrations d'ozone le week-end (Atkinson-Palombo et al., 2006 ; Jimenez et al., 2005 ; Debaje and Kakade, 2006, Han et al.,

2011). Ce phénomène ne s'observe que dans les aires urbaines ou sous le vent des villes. Ce phénomène est moins observé sur le site de mesure du pôle scientifique de l'UFHB car c'est un site périurbain situé à la banlieue de Bingerville où la baisse d'activité professionnelle incluant le trafic routier est moins perceptible les week-ends, surtout les samedis.

Par conséquent, au niveau du site périurbain de Bingerville, l'hypothèse la plus probable pour expliquer cette différence de concentrations d'O<sub>3</sub> entre les dimanches et les autres jours ouvrables serait une réduction des émissions de NO<sub>x</sub> (NO et NO<sub>2</sub>) associée à la sensibilité aux COV. En effet, les dimanches les émissions sont plus faibles. Il y a dès lors moins de NO présent dans l'air le matin et la destruction de l'ozone devient moins importante. Ensuite, dans la journée, l'ozone ne peut être davantage réduit. Par conséquent, il y a une accumulation de l'ozone. Pendant la soirée des dimanches, il y aurait également moins de NO présent dans l'air et moins de titration de l'ozone par NO, et par conséquent, il y aurait également une accumulation de l'ozone dans l'atmosphère plus stable la nuit (pour une nuit calme).

### III.2.3 Evolution journalière d'O<sub>3</sub> au cours de la semaine

Les concentrations journalières d'O<sub>3</sub> sont calculées sur les deux mois de mesure pour la période d'étude 15/12/2016 au 15/02/2016. La figure 19 présente les concentrations journalières (moyennées sur 24h) d'ozone associées aux écart types. Les concentrations moyennes journalières d'O<sub>3</sub> sont comprises entre  $20,7 \pm 6,51$  ppb le mardi et  $33,65 \pm 11,23$  ppb le dimanche. De façon générale, il y a une fluctuation des concentrations entre le lundi et le vendredi et une légère augmentation du vendredi au dimanche. Nous remarquons que les fortes concentrations sont mesurées les mercredis, les samedis, et dimanches. L'ozone est un indicateur de la pollution photochimique. Il est issu de réactions chimiques très complexes qui mettent en jeu les oxydes d'azote, les hydrocarbures et le rayonnement ultraviolet du soleil. Les différences journalières des concentrations pourraient être liés aux conditions météorologiques et aux intensités des activités humaines (trafics routiers). On observe une hausse des taux de production d'O<sub>3</sub> les week-ends lorsque l'activité automobile est ralentie. L'ozone peut alors se former sans être consommé dans les réactions avec les oxydes d'azote.

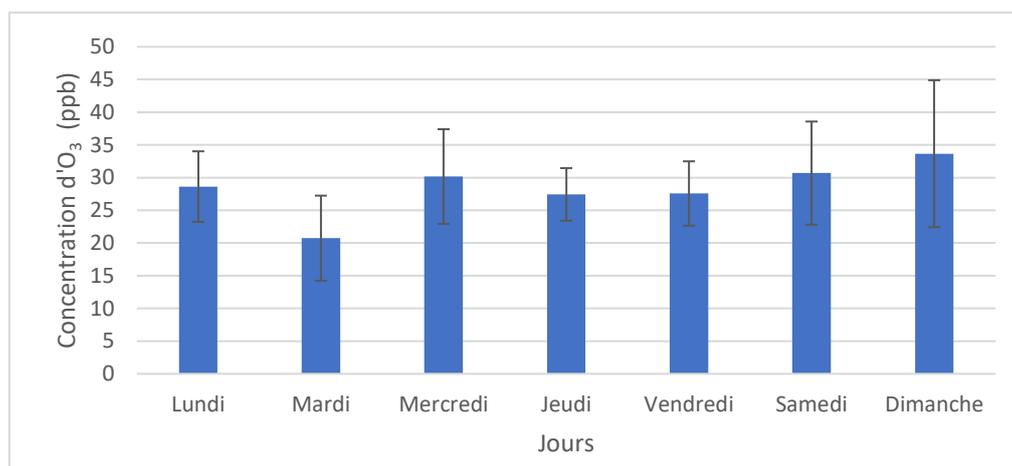


Figure 19 : Evolution journalière d'ozone sur la période d'étude

Sur la période d'étude de deux mois, la concentration moyenne mensuelle de l'ozone mesurée par l'analyseur actif est de  $29,12 \pm 1,19$  ppb. Nous notons que Bahino et al. (2018), dans le cadre du programme DACCWA, ont reporté des concentrations de divers polluants ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$  et  $\text{NH}_3$ ) mesurées par la méthode des capteurs passifs au niveau de 21 sites à travers la zone d'Abidjan sur la même période d'étude (15 décembre 2015-16 février 2016). La concentration moyenne d' $\text{O}_3$  mesurée par capteur passif ( $16,8 \pm 3,0$  ppb) au niveau du même site périurbain de Bingerville est environ 1,7 fois plus faible que celle mesurée par l'analyseur actif ( $29,12 \pm 1,19$  ppb) dans notre étude. Les faibles valeurs d' $\text{O}_3$  reportées par Bahino et al. (2018) peuvent s'expliquer par une détermination indirecte d' $\text{O}_3$  par la méthode des capteurs passifs et du potentiel d'oxydation global de l'atmosphère (Adon et al., 2010). La valeur relativement importante de la concentration de  $\text{NO}_2$  ( $13,6 \pm 3,7$  ppb) reportée sur ce site indique une influence de la source du trafic routier (Bahino et al., 2018). Sur un site trafic à Abidjan, Bahino et al. (2018) ont reporté des valeurs de  $7,8 \pm 0,4$  ppb pour  $\text{O}_3$  et  $23,9 \pm 4,9$  ppb pour  $\text{NO}_2$ . Cette faible concentration de l'ozone sur le site trafic montre la titration d' $\text{O}_3$  par  $\text{NO}$  en plein cœur de la ville. Par comparaison au site rural de Lamto ( $10,6 \pm 1,12$  ppb), la concentration d' $\text{O}_3$  mesurée par l'analyseur actif au niveau du site périurbain de Bingerville est environ 3 fois plus élevée dans notre étude.

### III.3. Flux de dépôt sec d' $\text{O}_3$ à Lamto

Dans le cadre du réseau INDAAF, les concentrations d'ozone sont mesurées en milieu rural à la savane humide de Lamto par les capteurs passifs sur une base mensuelle et sur une longue période (2008-2016). Le modèle Big-leaf de Zhang et al (2003) a été déjà utilisé par Adon et al (2013) pour simuler les vitesses de dépôt sec des gaz ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{SO}_3$ ) à l'échelle des écosystèmes africains sur la période 2002-2007. Dans le cadre de ce travail, nous

utiliserons les vitesses de dépôt sec d'O<sub>3</sub> simulées par ce modèle big-leaf sur la période 2008-2016 (Adon, personnel communication, 2018) afin d'estimer le flux de dépôt sec sur la base mensuelle, annuelle et saisonnière sur notre période d'étude.

La figure 20 et 21 représentent respectivement l'évolution mensuelle moyenne de la vitesse de dépôt sec et du flux de dépôt sec d'ozone à la savane de Lamto sur la période 2008-2016.

Sur la figure 19 nous remarquons une variation de la vitesse de dépôt sec ( $V_d$ ), entre 0,31 cm/s en Octobre et 0,41 cm/s en Juillet sur la période d'étude (2008 à 2016). De façon générale, les valeurs des  $V_d$  sont de même ordre de grandeur pendant les mois de Janvier, Février (0,34cm/s) ; à partir de Mars à Avril, elle reste constante d'environ 0,32cm/s. A partir du mois de Mai, nous remarquons une importante croissance de la courbe jusqu'au mois d'Août où elle chute et reste pratiquement identique de Octobre à Décembre. De ce qui précède, nous déduisons que les fortes valeurs des vitesses de dépôt sec sont mesurées pendant la saison humide. En effet, le dépôt sec dépend de l'humidité relative et augmente au-dessus des surfaces humides (Erisman et al, 1994). Nous assistons à une intensification de l'humidité de la végétation, où l'absorption non stomatique pour les canopées humides est plus importante. La valeur moyenne de la vitesse de dépôt sec est légèrement plus élevée en saison humide (0,35cm/s) qu'en saison sèche (0,33cm/s). Ces valeurs de  $V_d$  sont comparables à celles reportées par Adon (2011) pour la savane humide de Lamto sur la période de 2002-2007 (0,35 cm/s en saison humide et 0,32 cm/s en saison sèche).

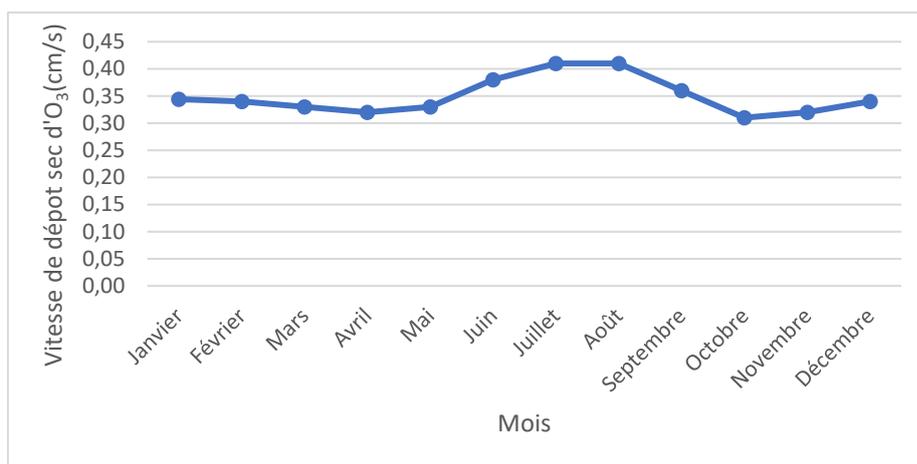


Figure 20 : Evolution mensuelle moyenne de vitesse du dépôt sec de 2008 à 2016

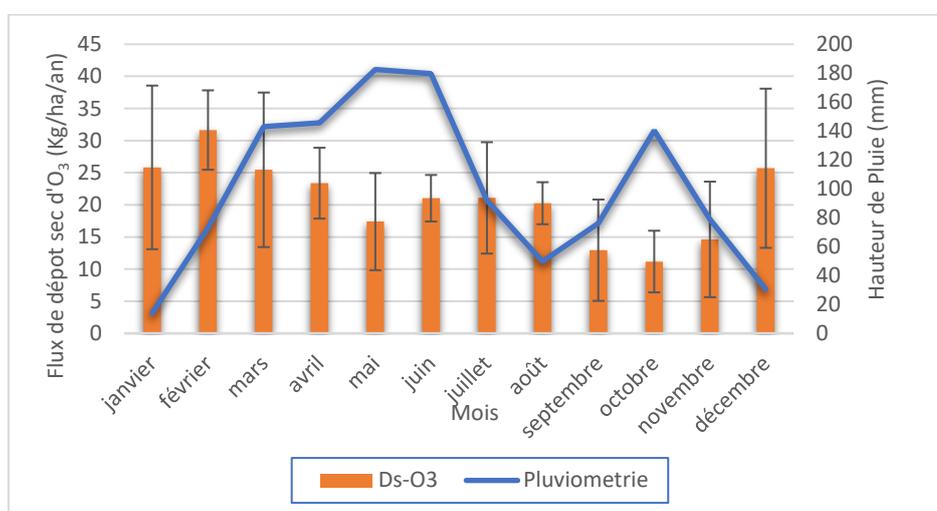


Figure 21 : Evolution mensuelle moyenne du flux de dépôt sec de l'ozone associée à la pluviométrie sur la période 2008 à 2016

Le flux de dépôt sec mensuel a été moyenné et estimé pour chaque année, sur la période d'étude pour avoir une gamme de flux mensuel de l'ozone déposé sur notre site expérimental. La figure 21 présente le flux de dépôt sec d'ozone associée à la pluviométrie et les écart types. L'évolution mensuelle du dépôt sec est différente à celle de la vitesse de dépôt sec. Par ailleurs les fortes valeurs du flux de dépôt sec sont observables pendant la saison sèche tandis que celles de la vitesse de dépôt sec en saison humide. Nous rappelons qu'en saison sèche la concentration mesurée dans le cadre de notre étude est plutôt plus élevée en saison sèche (13 ppb) qu'en saison humide (9,5 ppb). L'évolution du flux de dépôt sec est donc similaire à l'évolution de la concentration de l'ozone à la station Lamto.

De manière générale la moyenne mensuelle du flux de dépôt sec varie de 14 à 31,64 kg/ha/an pendant la saison sèche est de 11,17 à 23,37 kg/ha/an pendant la saison humide.

Il en résulte que le flux dépôt sec est plus important en saison sèche ( $24,45 \pm 6,06$  kg/ha/an) qu'en saison humide ( $19,18 \pm 8,28$  kg/ha/an) car les concentrations d'O<sub>3</sub> sont beaucoup plus

élevées en saison sèche. Toutefois, il y a une réduction de l'écart entre les deux saisons car les vitesses de dépôt sec d'O<sub>3</sub> sont légèrement plus élevées en saison humide. Par ailleurs le flux annuel de dépôt sec est estimé à 20,87±3,66 kg/ha/an en savane humide de Lamto sur la période d'étude 2008-2016. Cette valeur est bien comparable que celle estimée par Adon (2011) sur la période 2001 -2007 (19,2±2,9 kg/ha/an). Par ailleurs la valeur moyenne du flux de dépôt sec de l'ozone sur la période 2001 à 2016 est de 20,035±1,18 kg/ha/an.

#### III.4. CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à la présentation de nos différents résultats et aux interprétations. Les différentes mesures de concentrations d'ozone ont été effectuées en milieu urbain à Abidjan sur le site de Bingerville, et en milieu rural sur le site de la savane humide de Lamto respectivement dans le cadre du projet Européen DACCIWA et du service d'observation du réseau INDAAF. L'étude menée à Abidjan sur le site de Bingerville nous a permis de caractériser l'évolution diurne des jours ouvrables et des jours fériés sur la période d'étude (2 mois). Les résultats obtenus présentent une variabilité de la concentration d'O<sub>3</sub> pendant ces différents jours. Les concentrations journalières d'O<sub>3</sub> mesurées varient entre 20,73 ppb et 33,65 ppb. La production photochimique de l'ozone étant non linéaire, ces différences pourraient être expliquées par la variation des sources des précurseurs de l'ozone et les variations météorologiques (trafics routiers, intensité du rayonnement, humidité relative). Les mesures de concentrations effectuées à Lamto nous a permis d'estimer la concentration moyenne mensuelle, saisonnière et annuelle de l'ozone sur la période de 2008 à 2016. Les fortes concentrations moyennes sont mesurées pendant les saisons sèches. Cette hausse de la concentration est liée au phénomène de feux de savane et aux conditions météorologiques. Les concentrations saisonnières sont également plus importantes en saison sèche (13,00±1,7ppb) qu'en saison humide (9,5±2,9ppb). Les faibles concentrations annuelles sont mesurées pendant les années 2010 et 2011. A partir des concentrations moyennes et celles des vitesses de dépôt nous avons estimé le flux du dépôt sec d'ozone mensuel sur la période d'étude. Le flux moyen annuel de dépôt sec est estimé à 20,87±3,66 kg/ha/an en savane humide de Lamto sur la période 2008-2016.

## **CONCLUSION GENERALE**

Ce travail est inscrit dans deux programmes de recherche : le réseau de surveillance INDAAF et le programme scientifique Européen DACCIWA. La première partie du travail consiste à analyser les concentrations d'O<sub>3</sub> mesurées avec les capteurs passifs à la savane humide de Lamto sur la période de 2008 à 2016 et celles mesurées à partir de l'analyseur actif à Abidjan sur le site de Bingerville du 15 Décembre 2015 au 15 Février 2016. Les échantillons collectés par les capteurs passifs à Lamto sont renvoyés au Laboratoire de Toulouse pour les analyses chimiques. Les échantillons collectés par l'analyseur actif sont obtenus en temps réel (10 secondes). La seconde partie du travail vise à estimer les flux de dépôt sec de l'ozone par la méthode inférentielle, c'est à dire à partir des concentrations mesurées et des vitesses de dépôt sec simulées par le modèle big-leaf de Zhang et al. (2003) en savane humide de Lamto. Les résultats des mesures d'O<sub>3</sub> obtenus nous ont permis d'étudier l'évolution de la concentration moyenne mensuelle, annuelle et saisonnière en milieu rural (la savane humide de Lamto), d'étudier l'évolution diurne et journalière en milieu urbain (site de Bingerville). Les plus fortes concentrations moyennes mensuelles d'ozone sont mesurées en saison sèche avec une moyenne saisonnière de  $13,00 \pm 1,7$ ppb, et les plus faibles en saisons humides avec une moyenne saisonnière de  $9,5 \pm 2,9$ ppb. En effet, le précurseur NO<sub>2</sub> est produit majoritairement à travers les feux de savane et de la biomasse pendant la saison sèche en savane humide. L'évolution mensuelle d'O<sub>3</sub> est similaire à celle de NO<sub>2</sub> à Lamto. La production photochimique d'ozone est donc sensible au « régime limité en NO<sub>x</sub> » en savane humide de Lamto. La concentration moyenne annuelle d'O<sub>3</sub> est de  $10,6 \pm 1,12$ ppb sur notre période d'étude. Les concentrations diurnes obtenues en milieu urbain montrent que les fortes concentrations sont mesurées pendant la journée, variant de 39-51ppb, et les plus faibles valeurs dans la nuit et au début de la matinée, variant de 7,5-32,8ppb. La production d'ozone se fait essentiellement par un processus photochimique dans la journée. Les concentrations de l'ozone mesurées pendant la nuit sont dues à l'accumulation de l'ozone dans la couche de surface (ou la couche limite stable nocturne). Les concentrations obtenues pendant les dimanches et samedis sont de même ordre de grandeur que celles des jours fériés avec des valeurs légèrement plus élevées les dimanches dues à l'effet « week-end ». Les résultats obtenus pendant cette étude menée en milieux rural et urbain, ont été comparés avec ceux d'Adon et al (2010) sur la période de 1998 à 2007 en savane humide de Lamto et de Bahino et al (2018) sur la période de 15 décembre 2015 au 15 février 2016 en milieu urbain à Abidjan sur le site de Bingerville.

Dans cette étude, nous avons utilisés les vitesses de dépôt sec modélisées et les concentrations mesurées pour estimer les flux de dépôt sec d'ozone dans la savane humide de Lamto, Les

vitesses de dépôt sec d'O<sub>3</sub> sont légèrement plus élevées en saisons humides (0,35cm/s qu'en saison sèche (0,33cm/s). Dans l'écosystème savane humide de Lamto, les flux de dépôt sec d'ozone sont plus importants en saison sèche à cause de fortes concentrations d'O<sub>3</sub> mesurées pendant cette saison, bien que les vitesses de dépôt sec soient plus élevées en saison humide. Le flux moyen saisonnier est estimé à 24,45±6,06 Kg/ha/an en saison humide et 19,18±8,28ppb en saison sèche. La moyenne annuelle du flux de dépôt sec est estimée à 20,87±3,66 Kg/ha/an. Cette étude a permis d'évaluer le niveau du dépôt sec à la station à Lamto.

Cette étude de mesure de concentration d'O<sub>3</sub> dans le milieu urbain et rural en Côte-d'Ivoire a permis de montrer le niveau de pollution atmosphérique et de répondre à une des problématiques de surveillance de la composition chimique de l'atmosphère.

Plusieurs études ont été menées dans le cadre du programme scientifique du réseau long terme INDAAF (1994) afin de suivre l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère tropicale (Afrique) en milieu rural. Le work package 2 de DACCIWA a permis d'évaluer les principales sources de pollution atmosphérique de certaines villes africaines (Abidjan, Cotonou). Les activités anthropiques telles que le trafic automobile, les activités industrielles, et l'urbanisation massive sont considérées comme les principales sources d'émissions de polluants gazeux et particulaires dans l'air et de leurs importantes concentrations mesurées dans les environnements urbains. Une croissance explosive de la démographie en Afrique sub-saharienne, un exode rural prononcé, une concentration urbaine des activités mal maîtrisées, et le développement rapide de l'exploitation pétrolière et des activités minières pourraient induire dans les prochaines décennies une pollution atmosphérique plus inquiétante pour les villes africaines.

Il paraît important de poursuivre les mesures des polluants gazeux et particulaires en milieux urbains et ruraux afin de vérifier le niveau de pollution atmosphérique et évaluer son impact sur le climat et sur l'environnement. Ainsi, le programme PASMU (*Pollution de l'Air et Santé dans les Milieux Urbains de Côte d'Ivoire*), conduit par l'équipe « Aérosols et pollutions » sous la direction du Pr Yoboué Véronique (UFHB), est en cours d'exécution en Côte d'Ivoire. Le programme PASMU a pour but d'étudier la pollution chimique atmosphérique de la capitale économique de la Côte d'Ivoire (Abidjan) en relation avec les paramètres météorologiques et son impact sur la santé humaine, particulièrement sur l'appareil respiratoire. Il se déroule en coopération avec des équipes de physicochimistes de l'atmosphère d'Abidjan, de Korhogo, de Cotonou et de Toulouse et des équipes de médecins et toxicologues de l'Institut Pasteur de Côte d'Ivoire et les sociologues de Korhogo.

## **REFERENCES**

- Abbadie L., Gignoux J., Le Roux X. & Lepage M. (2006). Lamto : Structure, Functioning, and Dynamics of a Savanna Ecosystem, *Ecological Studies*, 415 p.
- Adon M., Galy-Lacaux C., Yoboué V., Delon C., Lacaux J.P., Castera P. & Gardrat E. (2010). Long term measurements of sulfur dioxide, nitrogen dioxide, ammonia, nitric acid and ozone in Africa using passive samplers. *Atmospheric Chemistry Physics*, 10 : 7467–7487.
- Adon M. (2011). Etude des concentrations de gaz atmosphériques et estimation des flux de dépôt sec à l'échelle des principaux écosystèmes africains. Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, France (Toulouse), 290 p.
- Adon M., Delon C., Yoboué V., Solmon F. & Kaptue Tchuenta A.T. (2013). Dry deposition of nitrogen compounds (NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>), sulfur dioxide and ozone in west and central African ecosystems using the inferential method. *Atmospheric Chemistry Physics*, 13 : 11351–11374. <https://indaaf.obs-mip.fr/network/>
- Adon M., Yoboué V., Galy-Lacaux C., Lioussé C., Diop B., Doumbia E.H.T., Gardrat E., Ndiaye S.A. & Jarnot C. (2016). Measurements of NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> in West African urban., *Atmosphere Environment*, 135 : 31–40, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.050>.
- Ancellet G. & Ravetta F. (2005). “Analysis and validation of ozone variability observe by lidar during the escompte-2001 campaign. *Atmospherical Research*, 74 : 435-459
- Arequa (1999). Association régionale pour la mesure de la qualité de l'air en Poitou-Charentes, 1998. Rapport annuel d'activité. 80 p
- Atkinson-Palombo C.M., Miller J.A. & Balling Jr.R.C. (2006). Quantifying the Ozone “Weekend Effect” at Various Locations in Phoenix. *Arizona Atmospheric*, 40 : 7644–7658.
- Bahino D.J.E. (2018). Analyse de la qualité de l'air dans les zones urbaines en Afrique : Caractérisation de la pollution gazeuse des espèces Chimiques : NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> et O<sub>3</sub> à Abidjan et Cotonou Bilan, Thèse de Doctorat, Physique-Chimie de l'Atmosphère l'Université Félix Houphouët-Boigny Côte-d'Ivoire (Abidjan), 242 p.
- Bahino J., Yoboué V., Galy-Lacaux C., Adon M., Apko A., Keita S., Lioussé C., Gardrat E., Chiron C., Ossouhou M., Gniamian S. & Djossou J. (2018). A pilot study of gaseous pollutants' measurement (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, and O<sub>3</sub>) in Abidjan, Côte d'Ivoire :

- Contribution to an overview of gaseous pollution in African cities. *Atmospheric Chemistry Physics*, 18 : 5173-5198.
- Bertram T.H. (2007). Direct measurements of the convective recycling of the upper troposphere, *Science*, 315(5813), 816 – 820, DOI : 10.1126/science.1134548.
- Chang W., Heikes B. G. & Lee M. (2004). “Ozone deposition to the sea surface : chemical enhancement and wind speed dependence”. *Atmospheric Environment*, 38 : 1053-1059.
- Colin C., Gallardo Y., Chuchla R. & Cissoko S. (1993). Environnement climatique et Océanographique sur le plateau continental de Côte d’Ivoire, [online] Available from: <https://www.mysciencework.com/publication/show/7f0255b92d8385a1b2e07c7e4e2bb4a7>.
- Delmas R., Mégie G., Peuch V.H. (2005). Physique et chimie de l’atmosphère, Collection Echelles, Edition Belin, 640 p.
- Deposition over the Wet Savanna Ecosystem of Lamto (Côte d’Ivoire). *Atmospheric Chemistry Physics*, 52 : 117–141.
- Dongo K., Koné B.A., Tiembré I., Biémi J., Tanner M., Zinsstag J. & Cissé G. (2009). Exposition environnementale à des déchets contenant du mercaptan, des hydrocarbures aromatiques et de l’hydrogène sulfuré (Abidjan). *Environnement Risques Santé*, 8 :519-527.
- Dongo K., Kouamé F.K., Koné B., Biém J., Tanner M. & Cissé G. (2009). Analyse de la situation de l’environnement sanitaire des quartiers défavorisés dans le tissu urbain de Yopougon à Abidjan (Côte d’Ivoire), 8 : 6252-6265
- Duan J., Sylvain K.A. (2008). Concentration, sources and ozone formation potential of volatile Organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing. 88 : 25-35, <https://doi.1016/j.atmosres.2007.09.004>.
- Elise.P. (2014). Etude des mécanismes du dépôt d’ozone sur la végétation : mise en évidence d’un puits chimique sur les feuilles mouillées en période de sénescence, Thèse doctorat, étude de l’environnement. Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1 p.
- Ernest A.K., Nagnin S., Gbombélé S., Théophile L., Solange O.M. & Pacôme Z. S (2005). Groundwater Pollution in African Biggest Towns: Case of the Town of Abidjan (Côte d’Ivoire). *Advis.Board*, 20 : 302–316.
- Été (2000). Campagne Inter Régionale d’étude de l’ozone et du dioxyde d’azote par tubes à diffusion passive, 14 p.

- Ferm M (1991). A sensitive Diffusional Sampler. IVL publication B – 1020, Swedish Environmental Research Institute, Box 47086, 40258 Gotebory, Sweden, 1–12.
- Ferm M., Lindskog A., Svanberg P.A., & Boström C.A (1994). New measurement technique for air pollutants (in Swedish). *Kemisk Tidskrift*, 1 : 30-32.
- Galanter M., Levy II H. & Carmichael G. R. (2000). Impacts of biomass burning on tropospheric CO, NO<sub>x</sub>, and O<sub>3</sub>. *Geophysical Research*, 105 : 6633-6653.
- Gautier L. (1990). Contact forêt-savane en Côte d'Ivoire centrale : évolution de la surface forestière de la réserve de Lamto (sud de V-Baoulé), *Candoella*, 627-641.
- Galy-Lacaux C., Laouali D., Descroix L., Gobron N. & Lioussé C. (2009). Long term precipitation chemistry and wet deposition in a remote dry savanna site in Africa (Niger). *Atmosphere Chemistry*, 9 : 1579-1595.
- Grøntoft T., Henriksen J. F. & Seip H. M. (2004). The humidity dependence of ozone deposition onto a variety of building surfaces. *Atmosphere Environment*, 38 : 59-68.
- Hagenbjörk A., Malmqvist E., Mattisson K., Sommar N.J. & Modig L. (2017). The spatial variation of O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> and the relation between them in two Swedish cities. *Environment Monit*, 161.189
- Han S., Bian H., Feng Y., Liu A., Li X., Zeng F. & Zhang X. (2011). Analysis of the Relationship between O<sub>3</sub>, NO and NO<sub>2</sub> in Tianjin, (China). *Aerosol and Air Quality Research*, 11 : 128–139
- <http://www2.prevaire.org /content/origine-et-sources-de -pollution d'ozone>.
- Horowitz L.W., Hrugein G.F. & Arine Z. (2003). A global simulation of tropospheric ozone and related tracers : Description and evaluation of MOZART. *Geophysical Research* 4784 doi :10.1029/2002JD002853.
- INS : Institut National de la Statistique, RGPH Cote d'Ivoire. (2015). Résultat Globaux. available at : <http://www.ins.ci/n/RESULTATSGLOBAUX.pdf>
- Jacob D.J. & Bakwin P.S. (1991). Cycling of NO<sub>x</sub> in tropical forest canopies, in: Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, Nitrogen Oxides, and Halomethane Whitman. *Microbioln Washington*, 13 : 237 – 253
- Jacob D.J. & Wofsy S.C. (1990). Budgets of reactive nitrogen, hydrocarbons, and ozone over the Amazon-Forest during the wet season. *Geophysical Research*, 95 : 16737–16754.
- Jacob D.J., Heikes B.G., Dickerson R.R., Artz R.S. & Keene W.C. (1995). Evidence for a seasonal transition from NO<sub>x</sub> to hydrocarbon-limited ozone production at Shenandoah

- National Park, Virginia. *Geophysical Research*, 100 : 9315-9324.
- Jacob D.J., Heikes B.G., Fan S.M. & Logan J. Origin of ozone and NO<sub>x</sub> in the tropical troposphere (1996). A photochemical analysis of aircraft observations over south Atlantic basin. *Geophysical Research*, 19 : 16421-16431.
- Jiménez P., Parra R., Gasso S., & Baldasano J. (2005). Modeling the ozone weekend effect in very complex terrains: A case study in the northwestern Iberian Peninsula. *Atmosphere Environment*, 39 :429–444.
- Lacaux J.P., Delmas R., Kouadio G., Cros B., & Andreae M.O. (1992). Precipitation chemistry in the Mayombe forest of equatorial Africa. *Geophysical Research*, 97 : 6195-6206.
- Lacaux J.P., Brustet J.M., Delmas R., Menaut J.C., Abbadie L., Bonsang B., Cachier H., Baudet J.G.R., Andreae M. O & Helas G. (1995). Biomass burning in the tropical savannas of Ivory Coast: An overview of the field experiment Fire of Savannas *Atmospheric Chemistry*, 22 : 195-216.
- Liu S.C., Trainer M., Fehsenfeld F.C., Parrish D.D., Williams E.J., Fahey D.W., Hubler G. & Murphy P.C. (1987). Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions. *Geophysical Research*, 92 : 4191-4207.
- Longhurst A.R. (1962) *Review of oceanographic*, 24 : 633-663.
- Marr L.C. & Harley R.A. (2002a). Modeling the Effect of Weekday-Weekend Differences in Motor Vehicle Emissions on Photochemical Air Pollution in Central California. *Environmentt Science Technologie*, 36 : 4099-4106.
- Marr L.C. & Harley R.A. (2002b). Spectral Analysis of Weekday-Weekend Differences in Ambient Ozone, Nitrogen Oxide, and Non-methane Hydrocarbon Time Series in California. *Environement Science Technologie*, 36 : 2327-2335.
- Niamien A.F. (2019). Suivi temporel à long terme des concentrations gazeuses azotées en zone rural : bilan des dépôts atmosphériques d'azote en savane humide de Lamto (Côte d'Ivoire). Mémoire de Master physique chimie. Université Félix Houphouët Boigny, 70 p.
- Nicolas M. (2008). La pollution par l'ozone et la climatologie dans un espace méditerranéen : les Alpes- Maritimes. Thèse de Doctorat Géographie. Université Nice Sophia Antipolis, 205 p.
- Nicolas M. (2008). La pollution par l'ozone et la climatologie dans un espace méditerranéen :

- les Alpes- Maritimes. Thèse de Doctorat Géographie. Université Nice Sophia Antipolis, 205 p.
- Olahan A. (2010). Agriculture urbaine et stratégies de survie des ménages pauvres dans le Complexe spatial du district d'Abidjan, Vertigo- Rev. Électronique En Science. Environment., 10(2) [online] Available from: <https://vertigo.revues.org/10005> (Accessed 16 February 2017).
- Pfister G., Emmons L., Hess P.G., Lamarque J.F., Orlando J., Walters S., Guenther A., Palmer P. & Lawrence P. (2008). Contribution of isoprene to chemical budgets : A model tracer study with the NCAR CTM MOZAR. *Geophysical Research*, 113(D05308), doi :10.1029/2007JD008948.
- Saunois M. (2009). Bilan de l'ozone troposphérique sur le continent africain : apport du programme amma-Chimie, Thèse de Doctorat, Physique-Chimie de l'Atmosphère l'Université Toulouse III-Paul Sabatier, 250 p.
- Sandholm B., Ridley H., Singh B. & Talbot B. (2003). Sources and chemistry of nitrogen oxides over the tropical pacific. *Geophysical Research*, 180-8239, doi :10.1029/2002JD002139.
- Shindell D.T. (2006) . Multimodel simulations of carbonmonoxide: Comparison with observations and projected near-future changes. *Geophysical Research*, 111.
- Sultan B. & Janicot S. (2003). Abrupt shift of the ITCZ over West Africa and intra-seasonal Variability. *Geophysical Research*, 3353–3356.
- Sofen E.D., Bowdalo D., Evans M.J., Apadula F., Bonasoni P., Cupeiro M., Ellul R., Galbally L.E., Girgzdiene R., Luppò S., Mimouni M., Nahas A.C., Saliba M. & Torseth K. (2016). Gridded global surface ozone metrics for atmosphérique chemistry model evaluation, *Eart System Science*. Data, 8 : 41-59.
- Soltys N (1998). Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils, Tech. L'Ingénieur, 928 p.
- Soro N., Lasm T., Kouadio B. H., Soro G. & Ahoussi K. E. (2006). Variabilité du régime Pluviométrique du Sud de la Côte d'Ivoire et son impact sur l'alimentation de la nappe d'Abidjan, [online] Available from: <http://documents.irevues.inist.fr/handle/2042/30375> (Accessed 6 February 2017).
- Staudt D.J., Jacob A.C., Ravetta J.A., Logan D., Bachiochi T.N., Krishnamurti S.,

- 
- Vuattoux R., Konaté S., Abbadie L., Barot S., Gignoux J. & Lahoreau G., (2006). History of the Lamto Ecology Station and Ecological Studies at Lamto, in Lamto (179).
- Seinfeld J.H. & Pandis S.N. (2016). Atmospheric chemistry physics: from air pollution to climate change, John Wiley & Sons.
- Von Kuhlmann R. & Lawrence M. (2006.). The impact of ice uptake of nitric acid. *Atmospheric Chemistry Physics*, 6: 225–235.
- Yoboué V., Galy-Lacaux C., Lacaux J.P. & Silué S. (2005). Rainwater Chemistry and 56 Wet Deposition over the Wet Savana Ecosystem of Lamto (Côte d'Ivoire). *Atmospheric Chemistry*, 52 :117-141.
- Zhang L., Brook J.R. & Vet R. (2003b) A revised parameterization for gaseous dry deposition in air-quality models. *Atmospheric Chemistry Physics*, 3 : 2067–208

## RESUME

Le présent mémoire de recherche est inscrit dans le programme INDAAF et le projet Européen DACCIWA. Ce travail a été effectué sur deux différents sites : le milieu rural (station de Lamto) sur la période 2008 à 2016 et le milieu urbain (Bingerville) de 15/12/2015 au 15/02/2016. En savane humide de Lamto, les concentrations moyennes mensuelles, saisonnières et annuelles d'O<sub>3</sub> ont été analysées. Les concentrations moyennes d'O<sub>3</sub> sont de 13,00±1,73 ppb en saison sèche et 9,54±2,90 ppb en saison humide avec une concentration moyenne annuelle de 10,67±1,12 ppb. Le flux du dépôt sec est estimé par la méthode interférentielle à partir des vitesses de dépôt sec modélisées. La variation moyenne mensuelle, saisonnière et annuelle du flux de dépôt sec d'ozone a été analysée. Le flux de dépôt sec moyen annuel est estimé à 20,87±3,66 Kg/ha/an en savane humide de Lamto. Une deuxième étude a été effectuée en zone urbaine sur le site de Bingerville dans le cadre du projet DACCIWA. L'évolution diurne d'O<sub>3</sub> en fonction des jours ouvrables et « weekends » a été analysée. Les concentrations moyennes journalières d'O<sub>3</sub> sont comprises entre 20,7 ±6,51 ppb et 33,65 ±11,23 ppb sur une période de deux mois.

Mots clés : ozone, concentration, flux de dépôt sec, milieu urbain, milieu rural

## ABSTRACT

This research paper is part of the INDAAF program and the European DACCIWA project. This work was carried out on two different sites: the rural area (Lamto station) over the period 2008 to 2016 and the urban area (Bingerville) from 15/12/2015 to 15/02/2016. In the wet savanna of Lamto, monthly, seasonal and annual mean concentrations of O<sub>3</sub> were analyzed. The average concentrations of O<sub>3</sub> are 13.00 ± 1.73 ppb in the dry season and 9.54 ± 2.90 ppb in the wet season with an annual mean concentration of 10.67 ± 1.12 ppb. The dry deposition flux is estimated by the interferential method from the modeled dry deposition velocities. The mean monthly, seasonal and annual variation of the dry deposition flux of ozone has been analyzed. The mean annual dry deposition flux is estimated at 20.87 ± 3.66 Kg/ha/an. A second study was carried out in urban areas on the Bingerville site as part of the DACCIWA project. The diurnal evolution of O<sub>3</sub> as a function of working days and weekends was analyzed. The average daily concentrations of O<sub>3</sub> range from 20.7 ±6.51 ppb to 33.65 ±11.23 ppb over a two-month period.

Key words : ozone, concentration, dry deposition flux , urban areas, rural areas