

# Analyse spatio-temporelle des concentrations de gaz à l'échelle des écosystèmes

## Sommaire

<b>3.1. Introduction .....</b>	<b>77</b>
<b>3.2. Résultats des mesures des gaz sur le transect savanes sèches-savanes humides-forêts .....</b>	<b>78</b>
3.2.1. Le dioxyde d'azote (NO <sub>2</sub> ) .....	78
3.2.2. L'acide nitrique (HNO <sub>3</sub> ).....	84
3.2.3. L'ozone (O <sub>3</sub> ).....	88
3.2.4. L'ammoniac (NH <sub>3</sub> ).....	93
3.2.5. Le dioxyde de soufre (SO <sub>2</sub> ) .....	97
<b>3.3. Conclusion.....</b>	<b>100</b>
<b>3.4. Article: Long term measurement of sulfur dioxide, nitrogen dioxide, ammonia, nitric acid and ozone in Africa using passive sampler (Adon et al., 2010).....</b>	<b>102</b>

*Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'un article publié dans Atmospheric Chemistry and Physics (10, 7467-7487, 2010) : « Long term measurements of sulfur dioxide, nitrogen dioxide, ammonia, nitric acid and ozone in Africa using passive samplers », Adon et al., 2010, ainsi que diverses présentations sous forme de conférence et posters, en particulier lors des conférences internationales d'AMMA à Ouagadougou, Burkina Faso en Juillet 2009 et de l'EGU à Vienne en 2010.*

*Après une courte introduction (3.1), ce chapitre présente succinctement les principaux résultats établis à partir des mesures à long terme des gaz présentés dans cet article et nous présenterons leurs évolutions interannuelles (3.2). La première page de l'article se trouve à la fin de ce chapitre.*

### **3.1. Introduction**

Les concentrations atmosphériques du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ), de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), du dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) et de l'ozone ( $\text{O}_3$ ) sont mesurées mensuellement sur chaque site du réseau IDAF, puis calculées. Ces mesures sont obtenues à partir des échantillons de gaz collectés par capteurs passifs sur une période de 10 ans (1998-2007) en savanes sèches (Banizoumbou, Katibougou, Agoufou (5 ans)), en savanes humides (Lamto, Djougou (5 ans)), et en forêts (Zoétélé, Bomassa (8 ans)). Pour les sites d'Agoufou et de Djougou, la période d'étude est 2005-2009. Nous signalons que pour ces deux derniers sites, nous avons plutôt considéré la période de 2005-2007 dans Adon et al. (2010). Les résultats de cette étude concernent les sites IDAF d'Afrique de l'Ouest et Centrale. Pour les 3 sites IDAF d'Afrique du Sud, le même type d'étude a été réalisé sur la période 1995-2005 par Martins et al.(2007).

Cette étude globale a permis l'analyse des variations de concentrations atmosphériques de ces gaz et ainsi d'établir les niveaux de concentrations mensuelles, saisonnières, annuelles et interannuelles représentatifs de chaque écosystème. Une étude comparative sur l'ensemble des trois types d'écosystèmes mettra en évidence les sources prédominantes suivant l'écosystème considéré. Les concentrations ainsi obtenues serviront au calcul du flux de dépôt sec représentatif de chaque écosystème africain (le chapitre 4).

La présentation et l'interprétation des résultats se feront par gaz et pour chaque type d'écosystème selon un transect savanes sèches – savanes humides – forêts.

## 3.2. Résultats des mesures des gaz sur le transect savanes sèches-savanes humides-forêts

Le tableau 3.1 présente la synthèse des concentrations moyennes annuelles des différents gaz mesurés sur chacun des sites IDAF d'Afrique de l'Ouest et Centrale et du Sud, classés par écosystème, sur l'ensemble de la période d'étude (Adon et al., 2010 ; Martins et al., 2007). Tous ces résultats ont été obtenus en utilisant uniquement les échantillons de concentrations approuvés ou validés (nombre précisé entre parenthèse dans le tableau 3.1). En considérant toute la base de données, moins de 10% des gaz échantillonnés sont en dessous de la détection de limite. Nous allons nous référer à ce tableau au fur et à mesure que nous présenterons les résultats des mesures des gaz.

**Tableau 3.1 :** Concentrations moyennes annuelles des gaz (en ppb) mesurés sur les sites IDAF, nombre d'échantillons et année de prélèvement entre parenthèse.

	Station (période)	NO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> ***	NH <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> *	SO <sub>2</sub> **
<b>Sites de l'Afrique de l'Ouest et Centrale</b>						
<b>Savanes sèches</b>	Banizoumbou (98-07)	2,4 ±0,4 (113)	0,5 ±0,2 (112)	6,3 ±2,0 (112)	11,9 ±2,3 (76)	0,6 ±0,2 (66)
	Katibougou (98-07)	1,9 ±0,3 (117)	0,4 ±0,1 (116)	6,6 ±1,0 (113)	12,6 ±2,2 (73)	0,6 ±0,2 (68)
	Agoufou (05-09)	1,8 ±0,4 (28)	0,5 ±0,1 (28)	7,3 ±0,8 (25)	11,4 ±2,2 (23)	0,8 ±0,3 (26)
<b>Savanes humides</b>	Lamto (98-07)	1,0 ±0,3 (115)	0,3 ±0,1 (116)	4,0 ±1,2 (112)	10,9 ±1,8 (78)	0,5 ±0,2 (67)
	Djougou (05-09)	1,2 ±0,1 (30)	0,4 ±0,2 (30)	3,7 ±1,1 (27)	13,6 ±2,1 (29)	0,8 ±0,3 (29)
<b>Forêts</b>	Zoétélé (98-07)	0,9 ±0,2 (112)	0,2 ±0,1 (113)	4,2 ±0,9 (103)	4,8 ±1,0 (73)	0,3 ±0,1 (65)
	Bomassa (98- 06)	1,4 ±0,4 (83)	0,3 ±0,1 (81)	4,7 ±1,7 (76)	4,0 ±0,4 (45)	0,4 ±0,2 (44)
<b>Sites de l'Afrique du Sud</b>						
<b>Savanes sèches</b>	Amersfoort (97-05)	2,8 ±1,0 (105)	0,9 ±0,5 (26)	1,2 ±0,7 (85)	27 ±8,3 (89)	2,8 ±1,1 (10)
	Louis Trichardt (95-05)	0,7 ±0,4 (71)	0,2 ±0,1 (27)	1,2 ±0,7 (65)	35 ±8,6 (72)	0,8 ±0,7 (70)
<b>Côtière/ Continental</b>	Cape Point (95-05)	1,2 ±0,6 (114)	0,5 ±0,2 (29)	1,5 ±0,7 (120)	27 ±7,3 (114)	0,7 ±0,4 (106)

\*En Afrique de l'Ouest et Centrale, le suivi d'O<sub>3</sub> a débuté en 2001 et du \*\*SO<sub>2</sub> en 2002.

\*\*\*En Afrique du sud, HNO<sub>3</sub> en 2003.

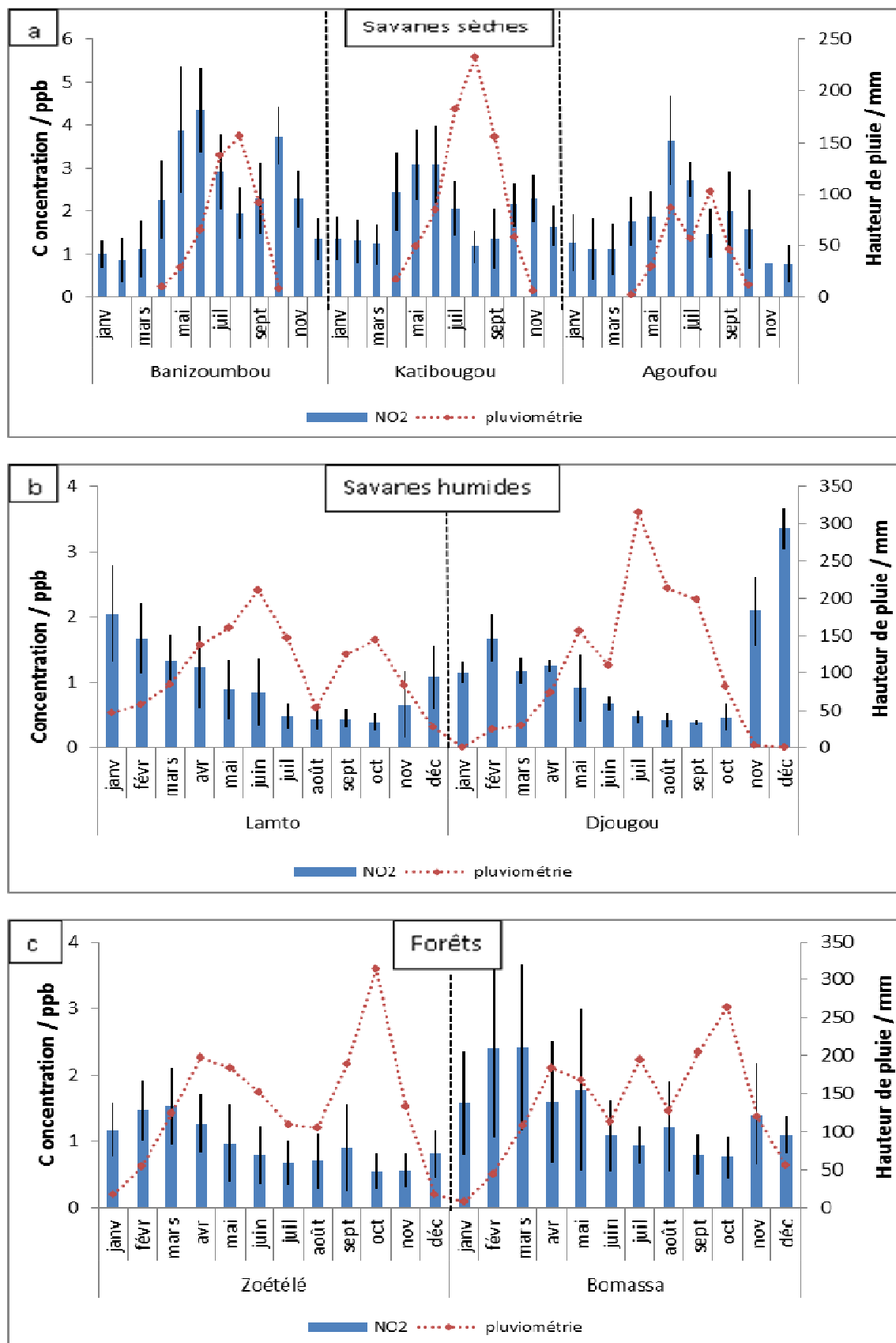
### 3.2.1. Le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>)

La figure 3.1(a,b,c) présente les variations mensuelles de NO<sub>2</sub> et de la pluviométrie respectivement en savanes sèches (3.1a : Banizoumbou, Katibougou, Agoufou), en savanes humides (3.1b : Lamto, Djougou), en forêts (3.1c : Zoétélé, Bomassa). Les barres verticales indiquent les écart-types calculés sur la période d'étude (1998-2007).

***En savanes sèches, représentées par les sites d'Agoufou et Katibougou au Mali, Banizoumbou au Niger***

Nous rappelons que la savane sèche est caractérisée par une saison sèche d'Octobre à Mai et une saison humide de Juin à Septembre. Le mois de Mai représente la transition entre les deux saisons. L'évolution mensuelle présentée à la figure (3.1a) montre l'existence d'un cycle saisonnier marqué des concentrations de surface de  $\text{NO}_2$  dans les régions arides et semi-arides d'Afrique de l'Ouest. Les concentrations moyennes mensuelles de  $\text{NO}_2$  sur les 10 années de mesures sont comprises entre  $0,9 \pm 0,3$  ppb et  $4,3 \pm 1,0$  ppb à Banizoumbou,  $1,2 \pm 0,5$  ppb et  $3,1 \pm 0,9$  ppb à Katibougou,  $0,8 \pm 0,4$  ppb et  $3,7 \pm 1,0$  ppb à Agoufou (où 5 années de mesures sont disponibles). Les variations des concentrations mensuelles de  $\text{NO}_2$  présentent la même évolution sur les trois sites de savanes sèches. Les concentrations augmentent significativement dès le mois d'Avril, au début de la saison des pluies. Un premier maximum est mesuré en Mai/Juin. Ceci est cohérent avec les émissions biogéniques de NO par les sols, issues de l'azote accumulé (sous forme d'ammonium et de nitrite) dans les sols, pendant la longue saison sèche. Ce contenu en azote des sols, résulte des pratiques agricoles comme le pâturage, l'application de fumier et la décomposition des résidus de céréales. Avec les premières pluies d'avril au début de la saison humide, la nitrification bactérienne est activée, et conduit à la consommation d'azote et à son émission sous forme d'importants « pulses » de NO (Yienger et Levy, 1995). Le NO est ensuite rapidement converti en  $\text{NO}_2$  dans l'atmosphère. Après consommation de cet excès d'azote, les émissions de NO en saison humide diminuent mais restent à des niveaux relativement élevés (Serça et al, 1998). Des mesures de flux de NO par les sols ont été réalisées à Banizoumbou au Niger ; et ces flux d'émissions sont représentatifs des activités pastorales et de l'ordre de  $6,09 \pm 2,64 \text{ ng N(NO) m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  (Serça et al, 1998). Ces mesures prouvent que les sols de savane au Niger sont de forts émetteurs de NO.

Un deuxième maximum se produit en fin de saison des pluies en Octobre/Novembre à Katibougou et Banizoumbou. Ce deuxième pic a pu être attribué au démarrage de la saison de feux de savanes de l'hémisphère nord (Jaeglé et al., 2004) ou à de nouveaux pulses de NO par les sols suite à la re-humidification des sols restés secs pendant une période plus ou moins longue. A Agoufou, site le plus haut en latitude, le second maximum observé en Septembre/Octobre résulte principalement de nouvelles émissions fortes de NO résultant des dernières pluies de fin de saison, qui surviennent après des périodes de sécheresse.



**Figure 3.1.** Evolution mensuelle des concentrations moyennes de NO<sub>2</sub> (1998-2007) sur le transect savanes sèches (a), savanes humides (b), forêts (c).

En savanes sèches, les concentrations moyennes saisonnières sont de  $3,1 \pm 0,6$  ppb,  $2,1 \pm 0,5$  ppb et  $2,5 \pm 0,6$  ppb en saison humide et de  $1,9 \pm 0,5$  ppb,  $1,8 \pm 0,2$  ppb et  $1,4 \pm 0,3$  ppb en saison sèche respectivement à Banizoumbou, Katibougou et Agoufou. Les concentrations mensuelles sont élevées en saison humide sur tous les sites.

La concentration moyenne annuelle de  $\text{NO}_2$  est de  $2,4 \pm 0,4$  ppb,  $1,9 \pm 0,3$  ppb et  $1,8 \pm 0,4$  ppb respectivement à Banizoumbou, Katibougou, et Agoufou (Tableau 3.1). Les concentrations interannuelles de  $\text{NO}_2$  sur le transect sont présentées dans le tableau (3.2).

**Tableau 3.2** : Concentrations interannuelles de  $\text{NO}_2$  (en ppb) dans les stations IDAF.

$\text{NO}_2$ (ppb)	Banizoumbou	Katibougou	Agoufou	Lamto	Djougou	Zoétélé	Bomassa
1998	2,0	2,2		1,5		1,3	2,0
1999	2,5	1,9		1,0		1,2	1,7
2000	3,0	2,3		1,2		1,1	1,4
2001	2,4	1,6		0,8		0,6	1,1
2002	2,9	2,3		0,9		1,1	2,1
2003	2,9	2,1		0,9		0,9	1,3
2004	2,1	1,7		0,7		0,8	1,1
2005	2,4	1,9	2,1	0,7	1,3	0,9	
2006	1,9	2,1	2,1	0,6	1,1	0,6	0,8
2007	1,8	1,4	1,3	1,1	1,2	0,9	
2008			1,7		1,2		
2009			1,9		1,1		
<b>Moyenne</b>	<b>2,4</b>	<b>1,9</b>	<b>1,8</b>	<b>1,0</b>	<b>1,2</b>	<b>0,9</b>	<b>1,4</b>
Ecart type	0,4	0,3	0,3	0,3	0,1	0,2	0,4
*C.V.(%)	19	15	17	29	10	23	31

\*CV : Coefficient de Variation en %

La variabilité interannuelle sur la période d'étude est estimée à 19%, 15% et 17% pour les trois sites de savanes sèches. Cette variabilité semble être liée aux variations de l'intensité des sources biogéniques d'oxydes d'azote associées aux variations d'amplitude des précipitations. La quantité de pluie mais aussi sa variabilité et sa répartition dans le temps sont déterminantes pour les émissions de  $\text{NO}_x$  par les sols (Davidson, 1992; Scholes et al., 1997). Dans le cadre du programme AMMA, Delon et al. (2008) et Stewart et al. (2008) ont étudié la variation des émissions de NO par les sols en fonction de la répartition spatiale des pluies pour la saison humide 2006 au Sahel. Ces travaux de modélisation montrent clairement que les émissions de  $\text{NO}_x$  au Sahel en saison humide, sont fortement dépendantes de l'humidité des sols, et donc reliées à la distribution temporelle des pluies. Cependant, la part de chacun des deux processus reste difficile à évaluer.

D'une façon générale, aucune tendance notable n'est observée pour les variations interannuelles de NO<sub>2</sub> en fonction de la pluviométrie dans chaque station, chaque écosystème et sur le transect.

***En savanes humides, représentées par les sites de Djougou au Bénin et Lamto en Côte d'Ivoire***

Les concentrations moyennes mensuelles de NO<sub>2</sub> en savanes humides sont comprises entre  $0,4 \pm 0,1$ ppb et  $2,0 \pm 0,7$ ppb à Lamto (moyenne sur 10 années de mesures), et entre  $0,4 \pm 0,1$ ppb et  $3,4 \pm 0,3$ ppb à Djougou (moyenne sur 5 années de mesures) (Figure 3.1b). De façon générale, les concentrations atmosphériques de NO<sub>2</sub> diminuent lentement de janvier à octobre ; puis elles augmentent pour atteindre un maximum observé en décembre. Le site de Djougou au Bénin montre des concentrations très élevées en novembre et décembre tandis qu'à Lamto, les fortes concentrations sont observées en janvier et février. Ce résultat peut aussi être attribué aux émissions de NO<sub>x</sub> par les combustions de biomasse. Les feux en Afrique présentent une saisonnalité bien connue avec au nord des feux de novembre à février, et au sud de juin à octobre. Galanter et al. (2000) ont montré que 75% des NO<sub>x</sub> en surface près de l'équateur étaient dus aux combustions de biomasse ayant lieu de décembre à février. Menaut et al. (1991) assurent que 5 à 15% de la savane sahélienne (savane sèche), 25 à 50% de la savane Soudanienne et 60 à 80% des savanes guinéennes (savane humide) sont brûlées chaque année.

Les concentrations saisonnières de NO<sub>2</sub> à Lamto sont deux fois plus élevées en saison sèche ( $1,4 \pm 0,4$ ppb) qu'en saison humide ( $0,7 \pm 0,2$ ppb). A Djougou (Bénin) les concentrations de saison sèche sont quatre fois plus élevées ( $2,0 \pm 0,6$ ppb) qu'en saison humide ( $0,5 \pm 0,1$ ppb). En 2005-2006 pendant les périodes de mesures extensives d'AMMA, nous avons mesuré à l'aide d'un analyseur de NO<sub>x</sub> actif (42i-TL Megatec) des concentrations similaires ( $3,2 \pm 1,6$ ppb) en saison sèche et ( $0,4 \pm 0,2$ ppb) en saison humide. Dans la savane humide de Lamto, Serça et al. (1998) ont mesuré des faibles émissions biogéniques de NO par les sols variant de  $0,11 \text{ ng NO-N m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  en fin de saison sèche, à  $0,56 \text{ ng NO-N m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pendant la saison humide. Les flux mesurés en saison humide sont cinq fois plus élevés qu'en saison sèche. Les fortes concentrations mesurées à Lamto en saison sèche ne sont donc pas à relier aux très faibles émissions de NO par les sols de savane, mais par les émissions de feux de savane à l'échelle régionale (Abbadie et al., 2006). Par opposition aux savanes sèches, les concentrations moyennes de NO<sub>2</sub> en savanes humides sont plus élevées en saison sèche (novembre à mars). Les concentrations moyennes annuelles de NO<sub>2</sub> sont de  $1,0 \pm 0,3$ ppb à

Lamto et  $1,2 \pm 0,1$ ppb à Djougou, avec une variabilité interannuelle de 29% et 10% respectivement (tableau 3.2). Cette variabilité est attribuée aux variations spatio-temporelles des feux de savanes. Les mesures IDAF nous ont permis de montrer que les combustions de biomasse en saison sèche pour les savanes humides, et les émissions de  $\text{NO}_x$  en saison humide pour les savanes sèches, ont des contributions comparables, soit : des concentrations 1,4 - 2,2ppb de  $\text{NO}_2$  dues essentiellement aux combustions de biomasse et 2,1-3,1ppb de  $\text{NO}_2$  dues aux émissions par les sols.

### ***En forêts du Congo (Bomassa) et du Cameroun (Zoétélé)***

Dans les forêts, les concentrations moyennes mensuelles de  $\text{NO}_2$  sont comprises entre  $0,5 \pm 0,3$ ppb et  $1,5 \pm 0,5$ ppb à Zoétélé (10 années de mesures) et  $0,8 \pm 0,3$ ppb et  $2,4 \pm 1,3$ ppb à Bomassa (8 années de mesures) (Figure 3.1c). Les concentrations moyennes mensuelles augmentent en saison sèche de décembre à février. La variation saisonnière est similaire sur les deux sites avec un maximum observé en février-mars correspondant au maximum d'émissions par les combustions de biomasse. Dans la forêt du Mayombe au Sud Congo, Serça et al. (1998) ont mesuré des flux de NO en saison humide ( $4,41 \text{ ng NO-N m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) trois fois supérieur à ceux de la saison sèche ( $1,54 \text{ ng NO-N m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ces flux de NO par les sols sont relativement élevés mais ce NO rapidement transformé en  $\text{NO}_2$  est capturé par la canopée des forêts (Jacob and Bakwin, 1991, Sparks et al., 2001). Dans les écosystèmes de forêts, les concentrations saisonnières de  $\text{NO}_2$  des deux saisons sont comparables:  $1,1 \pm 0,2$ ppb et  $0,9 \pm 0,3$ ppb à Zoétélé et  $1,6 \pm 0,5$ ppb et  $1,4 \pm 0,5$ ppb à Bomassa, respectivement en saison sèche et humide. Cependant, les valeurs des concentrations en saison sèche restent un peu plus élevées. Ces mesures montrent que la source de combustion de biomasse en saison sèche est équivalente aux émissions par les sols qui sont atténuées par la capture de la canopée en saison humide. Les concentrations moyennes annuelles sont de  $0,9 \pm 0,2$ ppb à Zoétélé et  $1,4 \pm 0,4$ ppb à Bomassa, avec une variabilité interannuelle de 23% de 31%, respectivement (tableau 3.2).

### ***En Afrique du Sud, représentée par les savanes sèches de Louis Trichardt et Amersfoort, et le site continental de Cape Point.***

En Afrique du Sud, les concentrations moyennes annuelles mesurées à Louis Trichardt et à Cape Point sont de 0,7 ppb et 1,2 ppb respectivement (tableau 3.1). Ces valeurs sont proches des concentrations annuelles mesurées en savanes humides et en forêts d'Afrique de l'Ouest



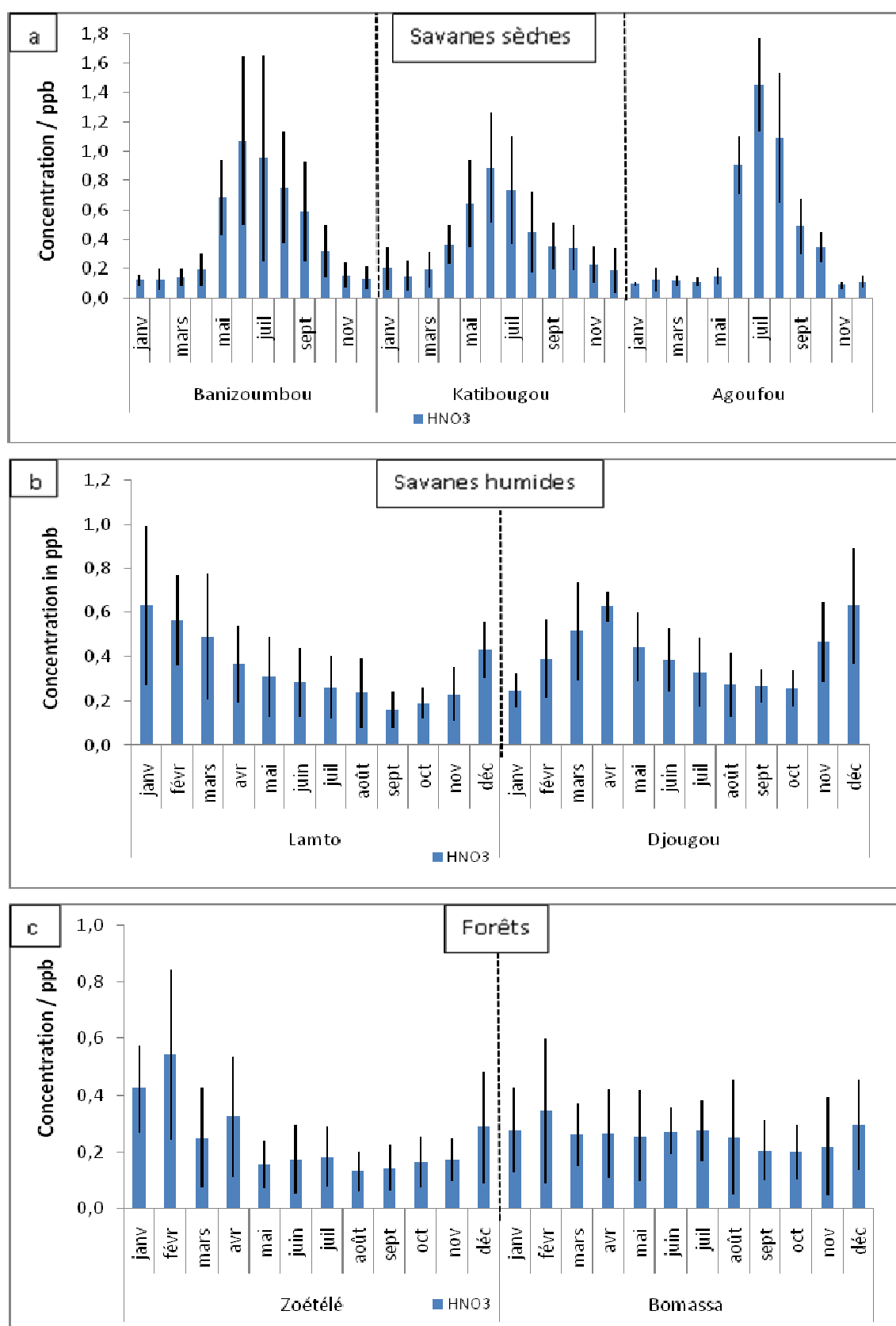
et Centrale (0,9 à 1,4 ppb). Le niveau de concentration moyenne annuelle mesuré à Amersfoort (2,8 ppb), site influencé par les émissions industrielles, est comparable aux niveaux de concentrations observées pour les savanes sèches d'Afrique de l'Ouest (1,8 à 2,4 ppb). Des trois sites d'Afrique du Sud, celui d'Amersfoort présente les plus hauts niveaux de concentrations. Ce résultat est la conséquence des émissions anthropiques de  $\text{NO}_x$  qui influencent fortement ce site proche du Highveld, zone très industrialisée (Martins et al., 2007).

En conclusion partielle, nous pouvons remarquer que les concentrations de  $\text{NO}_2$  sont plus élevées en savanes sèches qu'en savanes humides et forêts, en ce qui concerne les sites d'Afrique de l'Ouest et Centrale.

### 3.2.2. L'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ )

Les concentrations moyennes mensuelles de l'acide nitrique gazeux, sur une période de 5 à 10 ans, sont comprises entre  $0,1 \pm 0,1$  ppb et  $1,4 \pm 0,4$  ppb en savanes sèches,  $0,2 \pm 0,1$  ppb et  $0,7 \pm 0,3$  ppb en savanes humides et entre  $0,1 \pm 0,1$  ppb et  $0,5 \pm 0,3$  ppb en forêts équatoriales (figure 3.2(a,b,c)). Les valeurs minimales mesurées sont similaires pour tous les écosystèmes et représentent deux à quatre fois la valeur de la limite de détection. Les valeurs maximales présentent un gradient négatif des savanes sèches (1,4 ppb) aux forêts (0,5 ppb).

Les résultats montrent que l'évolution mensuelle de  $\text{HNO}_3$ , observée dans chaque écosystème et sur le transect, est très comparable à celle de  $\text{NO}_2$  (à l'exception du maximum de  $\text{NO}_2$  observé en octobre/novembre en savanes sèches). Nous supposons que cette évolution similaire n'est pas liée à une interférence potentielle entre les capteurs passifs de  $\text{HNO}_3$  et  $\text{NO}_2$ . En effet, pour le capteur passif de  $\text{NO}_2$  (Tableau 2.3, chapitre 2), les molécules de NaOH (hydroxyde de sodium) réagissent avec le  $\text{CO}_2$  (dioxyde de carbone) atmosphérique pour former des molécules d'eau qui favorisent la rétention du  $\text{NO}_2$  sur le filtre. En conséquence, le choix de cette solution basique permet la capture simultanée d'autres gaz acides tel que  $\text{HNO}_3$  sur le filtre Whatman. Pour éviter ces interférences, il est important de noter que le choix de l'hydroxyde de sodium comme solution d'imprégnation pour l'échantillonnage de  $\text{NO}_2$  a pour but de maintenir un pH fortement basique ( $\text{pH} > 12$ ), limitant ainsi l'oxydation des ions nitrites  $\text{NO}_2^-$  en ions nitrates  $\text{NO}_3^-$ . De plus, le processus analytique pour les capteurs de  $\text{NO}_2$  permet à la fois la détermination des ions nitrates et nitrites. Nos résultats montrent que les concentrations de nitrates sont très faibles, comparées à celles des ions nitrites  $\text{NO}_2^-$ , avec un rapport qui n'excède jamais 6%.



**Figure 3.2 :** Evolution mensuelle des concentrations moyennes de  $\text{HNO}_3$  (1998-2007) sur le transect savanes sèches (a), savanes humides (b), forêts (c).

En outre, les concentrations des ions nitrites sont seulement utilisées pour déterminer les concentrations gazeuses de  $\text{NO}_2$ . Dans le cas des filtres de  $\text{HNO}_3$ , les ions nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) ne sont pas détectés, ou du moins, les concentrations sont en dessous de la limite de détection. Par conséquent, nous pouvons supposer que les interférences entre  $\text{HNO}_3$  et  $\text{NO}_2$  sont négligeables.

Si nous considérons les saisons, les concentrations moyennes de  $\text{HNO}_3$  le long du transect sont de  $0,8 \pm 0,2$  ppb,  $0,3 \pm 0,1$  ppb et  $0,2 \pm 0,1$  ppb en saison humide et de  $0,2 \pm 0,1$  ppb,  $0,5 \pm 0,2$  ppb et  $0,4 \pm 0,1$  ppb en saison sèche respectivement en savanes sèches, savanes humides et forêts.

Les plus fortes concentrations de  $\text{HNO}_3$  sont mesurées en saison humide pour les écosystèmes sahéliens arides ou semi-arides, contrairement aux savanes humides et forêts. Ces résultats sont cohérents avec le cycle saisonnier de  $\text{NO}_2$  mesuré, qui est maximum pendant la saison des pluies dans les écosystèmes savanes sèches. Des concentrations plus élevées de  $\text{HNO}_3$  pendant la saison humide peuvent être expliquées par une production croissante de  $\text{HNO}_3$  à partir des précurseurs à travers l'activité photochimique. Ce mécanisme est particulièrement actif en régions tropicales avec de fortes humidités et températures conduisant à une production maximale de radicaux hydroxyles ( $\text{OH}$ ) (Graedel and Crutzen, 1993). Pour  $\text{NO}_2$ , les savanes arides présentent un second maximum pendant la saison sèche (octobre/novembre), qui n'est pas observé pour  $\text{HNO}_3$ . La saison sèche se caractérise par une charge élevée de particules de poussières désertiques et de faibles émissions de précurseurs  $\text{NO}_x$ . Ainsi, les particules désertiques capturent l'acide nitrique gazeux ( $\text{HNO}_3$ ) et neutralisent l'acidité avec les carbonates de  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ . Carmichael et al. (1997) et Dentener et al. (1996) ont déduit que les particules désertiques peuvent influencer de manière significative les cycles atmosphériques des gaz traces tels que  $\text{HNO}_3$ , particulièrement en zones tropicales. L'interaction chimique des particules terrigènes avec l'acide nitrique gazeux pourrait expliquer les très faibles concentrations de  $\text{HNO}_3$  pendant la saison sèche dans les écosystèmes de savanes sèches. Dans les écosystèmes africains, ces processus hétérogènes conduisant à la neutralisation de l'acidité par les particules désertiques alcalines ont été clairement soulignés pendant la saison humide pour expliquer les faibles pH des précipitations en savanes semi-arides (Galy-Lacaux et al., 2009 ; Galy-Lacaux and Modi, 1998). Dans les écosystèmes de savanes humides et forêts, les faibles concentrations de  $\text{HNO}_3$  sont corrélées directement avec les faibles niveaux de concentrations de  $\text{NO}_2$  mesurés (Serça et al., 1998 ; Jaeglé et al., 2004), et peuvent être aussi attribuées à la très forte solubilité de  $\text{HNO}_3$  dans

l'eau, qui est ainsi facilement lessivé par les nuages et la pluie (Sigha et al., 2003 ; Yoboué et al., 2005).

Ce travail estime pour la première fois un ordre de grandeur pour les concentrations de  $\text{HNO}_3$  représentatives des différents écosystèmes d'Afrique de l'Ouest et Centrale (Tableau 3.1). Sur notre période d'étude (10 ans), les concentrations moyennes annuelles de  $\text{HNO}_3$  sont  $0,5 \pm 0,2$  ppb en savanes sèches et  $0,3 \pm 0,1$  ppb en savanes humides et forêts. Les concentrations interannuelles de  $\text{HNO}_3$  ainsi que les coefficients de variations pour chaque station sont présentées dans le tableau 3.3.

**Tableau 3.3** : Concentrations interannuelles de  $\text{HNO}_3$  (en ppb) dans les sites IDAF.

$\text{HNO}_3$ (ppb)	Banizoumbou	Katibougou	Agoufou	Lamto	Djougou	Zoétéélé	Bomassa
1998	0,2	0,2		0,3		0,2	0,2
1999	0,2	0,3		0,3		0,4	0,2
2000	0,7	0,3		0,3		0,2	0,4
2001	0,6	0,4		0,3		0,2	0,3
2002	0,6	0,5		0,5		0,4	0,2
2003	0,5	0,4		0,3		0,1	0,2
2004	0,4	0,4		0,4		0,2	0,2
2005	0,6	0,5	0,5	0,4	0,6	0,3	
2006	0,4	0,5	0,4	0,4	0,3	0,2	0,3
2007	0,3	0,4	0,5	0,3	0,3	0,3	
2008			0,4		0,5		
2009			0,4		0,4		
<b>Moyenne</b>	<b>0,5</b>	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>	<b>0,3</b>	<b>0,4</b>	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>
Ecart type	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
*C.V. (%)	39	26	13	18	31	31	28

\*CV : coefficient de variation

La fluctuation interannuelle moyenne de  $\text{HNO}_3$  est plus élevée à Banizoumbou (39%) pour des concentrations moyennes annuelles de 0,2 ppb en 1998-1999 à 0,7 ppb en 2000. Le coefficient de la variabilité interannuelle est de même ordre de grandeur (environ 30%) pour les stations de Katibougou, Djougou, Zoétéélé et Bomassa. Les concentrations interannuelles varient peu à Agoufou (13%) et à Lamto (18%). D'une façon générale, aucune tendance particulière n'est observée pour la variabilité interannuelle de  $\text{HNO}_3$  dans chaque écosystème et sur le transect. L'évolution spatio-temporelle de  $\text{HNO}_3$  dépend de plusieurs processus puisqu'il est essentiellement produit par oxydation de  $\text{NO}_2$  dans l'atmosphère.

Les mesures des niveaux de concentrations ambiantes de  $\text{HNO}_3$  sont rares, spécialement en zones tropicales. Gupta et al. (2003) ont mesuré une concentration moyenne

de 0,3 ppb de  $\text{HNO}_3$  dans un site rural indien (Rampur). Ce niveau est comparable aux concentrations de  $\text{HNO}_3$  obtenues pour les écosystèmes africains dans ce travail (0,3-0,5 ppb). Pour les sites d'Afrique du Sud, la valeur la plus élevée est observée à Amersfoort (0,9 ppb), savane sèche influencée par l'industrie, et la plus faible valeur à Louis Trichardt (0,2 ppb), comparable au site Zoétélé en forêt (Tableau 3.1). Pour Cape Point, site côtière/continental, la concentration moyenne annuelle est de l'ordre de 0,5 ppb, similaire à celle des sites des savanes sèches de l'Afrique de l'Ouest.

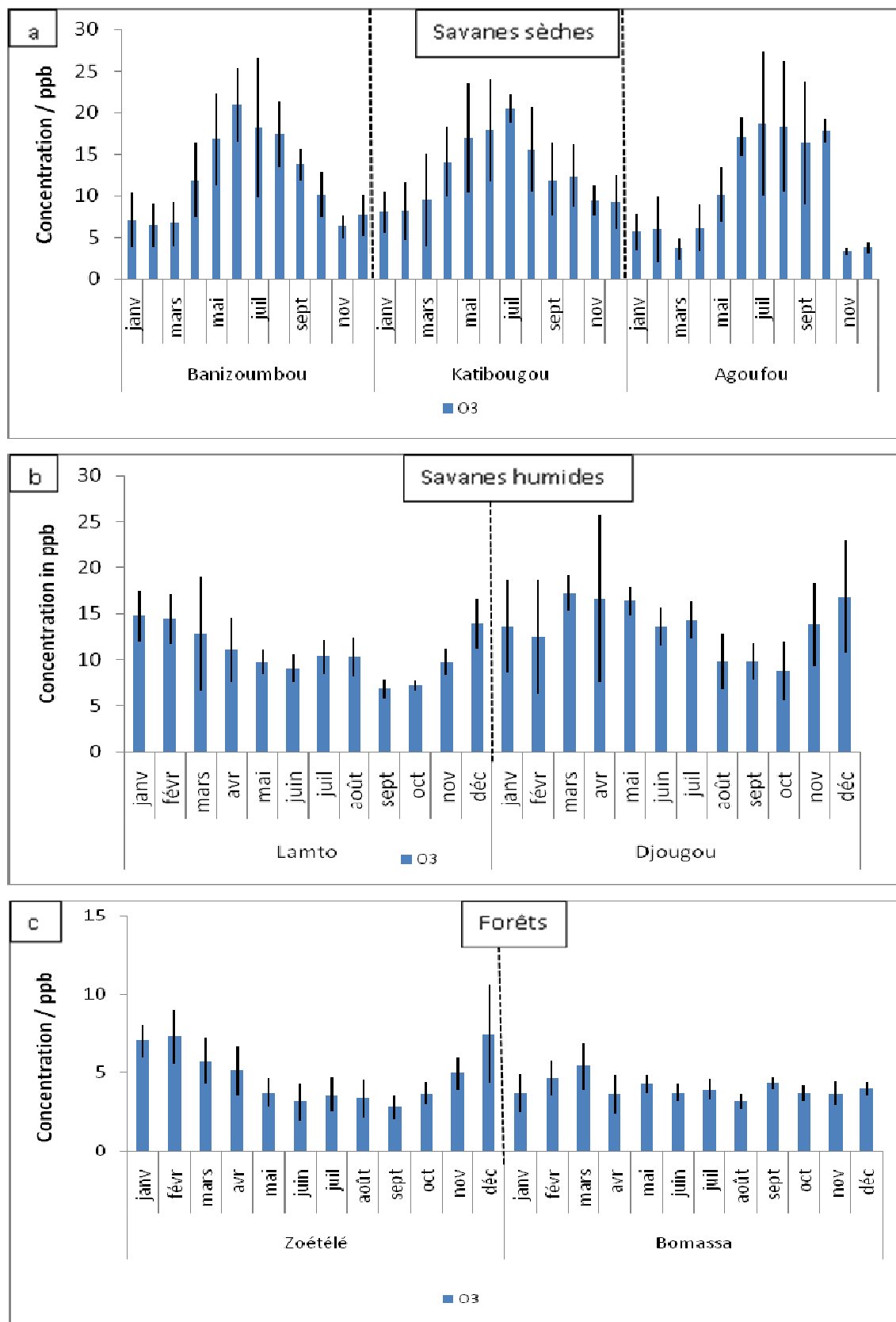
### 3.2.3. L'ozone ( $\text{O}_3$ )

Les concentrations moyennes mensuelles de l'ozone troposphérique, sur une période de 5 à 7 ans, sont comprises entre  $3,3 \pm 0,5$  ppb et  $21 \pm 4,5$  ppb en savanes sèches, entre  $6,9 \pm 1,0$  ppb et  $16,8 \pm 6,2$  ppb en savanes humides et entre  $2,8 \pm 0,8$  ppb et  $7,3 \pm 1,7$  ppb en forêts. La figure 3.3(a,b,c) présente l'évolution mensuelle de l'ozone sur le transect savanes sèches, savanes humides et forêts. Le long du transect des écosystèmes, la tendance saisonnière de l'ozone est comparable à l'évolution saisonnière de  $\text{NO}_2$ .

En savanes sèches, les concentrations moyennes saisonnières d' $\text{O}_3$  en saison humide ( $16,8 \pm 5,2$ ppb à Banizoumbou,  $14,8 \pm 3,9$ ppb à Katibougou et  $17,3 \pm 4,8$ ppb à Agoufou) sont environ deux fois plus élevées que celles de la saison sèche ( $7,9 \pm 1,9$ ppb à Banizoumbou,  $10,2 \pm 1,7$ ppb à Katibougou et  $6,8 \pm 2,1$ ppb à Agoufou).

En savanes humides, les concentrations moyennes saisonnières en saison sèche ( $13,2 \pm 2,5$ ppb à Lamto et  $15,6 \pm 3,7$ ppb à Djougou) sont comparables à celles de la saison humide des savanes sèches. En saison humide, les concentrations moyennes de l'ozone observées à Lamto et Djougou sont respectivement  $9,1 \pm 1,1$ ppb et  $12,5 \pm 2,2$ ppb.

Au niveau des deux sites forestiers, il y a peu ou pas de différence saisonnière dans les concentrations de l'ozone. Pour la forêt congolaise de Bomassa, les concentrations moyennes saisonnières sont  $4,0 \pm 0,8$ ppb et  $4,0 \pm 0,4$ ppb respectivement en saison humide et saison sèche. Pour Zoétélé au Cameroun, nous mesurons des concentrations moyennes d'ozone de  $7,2 \pm 1,1$ ppb en saison sèche et  $4,1 \pm 0,9$ ppb en saison humide.



**Figure 3.3 :** Evolution mensuelle des concentrations moyennes d'O<sub>3</sub> (2001-2007) sur le transect savanes sèches (a), savanes humides (b), forêts (c).

Dans les savanes semi-arides, le cycle saisonnier de l'ozone est bien marqué, avec un maximum en Juin-Juillet, au cœur de la saison humide. Ceci est le résultat de la production photochimique de l'ozone dans la couche limite associée aux fortes concentrations des  $\text{NO}_x$ . Pendant l'expérience AMMA en saison humide, Stewart et al. (2008) ont estimé la production d'ozone dans le Sahel à un taux de  $1 \text{ ppb.h}^{-1}$ , comme le résultat de fortes concentrations des  $\text{NO}_x$  dans la couche limite. En outre, les mesures aéroportées des concentrations des  $\text{NO}_x$  et de l'ozone aux basses altitudes pendant AMMA sur les transects présentent une bonne corrélation. La même corrélation est observée pour les mesures de gaz réalisées sur le réseau IDAF. La région du Sahel est un cas original d'étude pour la chimie atmosphérique où la production de l'ozone est principalement liée aux sources naturelles biogéniques des précurseurs. Les concentrations des gaz IDAF confirment aussi ce résultat.

Dans la savane humide de Lamto, les  $\text{NO}_x$  sont bien corrélées aux concentrations d' $\text{O}_3$  ( $R^2=0.7$ ). Lamto est fortement influencé par la combustion de biomasse d'Afrique de l'Ouest et Centrale, de décembre à février (Lacaux et al., 1995), et n'est pas ou peu influencé par des sources d'émissions anthropiques. La production d'ozone y est conduite par un régime de  $\text{NO}_x$ -limité. A Lamto (savane humide), les feux apparaissent généralement en janvier, c'est-à-dire en plein saison sèche et environ 80% de la surface du sol de la savane est brûlée annuellement (Abbadie et al., 2006). La combustion de biomasse contribue ainsi de manière significative à la production d'ozone à travers les émissions de ses précurseurs ( $\text{NO}_x$ , CO). En effet, Liu et al. (1987) ont montré une plus grande efficacité de production d'ozone pour de faibles rapports de mélange de  $\text{NO}_x$  dans les sites ruraux. De même, Galanter et al. (2000) ont montré que de décembre à février, la combustion de biomasse contribue indirectement de 30 à 40 % aux concentrations d'ozone au dessus de l'Afrique du Nord et Equatoriale à 940 hPa.

Pour les écosystèmes forestiers africains, les concentrations d'ozone sont faibles. Les concentrations moyennes annuelles sont autour de 4 ppb (tableau 3.1). Ce résultat est cohérent avec les mesures faites par Cros et al. (1987) dans la forêt Mayombe du Congo. En dessous de la canopée, à une altitude de 3 m, les niveaux d' $\text{O}_3$  observés sont faibles, toujours inférieurs ou égaux à 5 ppb. Pour les deux sites forestiers et surtout à Zoétéle, le maximum d' $\text{O}_3$  est observé pendant la saison de combustion de biomasse dans ces écosystèmes ; ce qui est aussi cohérent avec les observations de Cros et al. (1992). Plusieurs études ont montré que les forêts tropicales apparaissent être un puits majeur d' $\text{O}_3$ , à travers les dépôts sur le sol et le feuillage et la perte par des réactions chimiques avec les hydrocarbures et les oxydes d'azotes (Rummel et al., 2007, Jacob and Wofsy, 1990; Bakwin et al., 1990, Kaplan et al., 1988). Ainsi, dans les forêts, toutes les couches de la végétation peuvent participer à la destruction de l'ozone par les

dépôts secs et les réactions chimiques (Cros et al., 2000). Saunois et al. (2009) ont montré à partir de mesures des vols FAAM BAe-146 qu'il existe un fort gradient d'ozone entre la forêt et le sol nu dans la couche limite en Afrique de l'Ouest. Ils ont observé une augmentation du rapport de mélange d'ozone du 25 ppbv au dessus de la zone forestière jusqu'à 40 ppbv au dessus de la zone sahélienne dans la basse troposphère d'Afrique de l'Ouest. Ils ont aussi trouvé que les faibles valeurs d'ozone au dessus de la végétation sont essentiellement contrôlées par le dépôt sec au dessus des arbres et que le maximum d'O<sub>3</sub> est manifestement une conséquence des rapports de mélange des NO<sub>x</sub> plus élevés au nord de 12°N. Les mesures de surface d'IDAF tendent à confirmer ce fort gradient d'ozone entre les forêts (concentration moyenne saisonnière autour de 4 ppb) et les savanes sèches (autour de 16 ppb) pendant la saison humide. Des mesures ont aussi été conduites dans la forêt Amazonienne de la Guyane Française (Petit saut) où les observations d'ozone indiquent de faibles concentrations avec une moyenne annuelle de  $4,6 \pm 0,7$  ppb (de 2001-2007) (C. Galy-Lacaux, personnel communication, 2009).

Les concentrations moyennes annuelles sont d'environ 11-14 ppb en savanes sèches et humides ( $11,9 \pm 2,3$  ppb à Banizoumbou,  $12,6 \pm 2,2$  ppb à Katibougou and  $11,4 \pm 2,2$  ppb à Agoufou,  $10,9 \pm 1,8$  ppb à Lamto et  $13,6 \pm 2,1$  ppb à Djougou) et 4-5 ppb en forêts ( $4,8 \pm 1,0$  ppb à Zoétéle et  $4,0 \pm 0,4$  à Bomassa). Les concentrations interannuelles sont présentées dans le tableau 3.4. Sur le transect et dans chaque écosystème, aucune tendance particulière n'est observée dans la variabilité interannuelle des concentrations d'ozone.

Les coefficients de variations sont compris entre 15 et 19% en savanes sèches et humides où les concentrations annuelles sont de même ordre de grandeur. La variabilité interannuelle est plus faible dans le site forestier de Bomassa (10%) où nous avons observé que les concentrations mensuelles sont pratiquement constantes (figure 3.3). La variabilité interannuelle à Zoétéle est de l'ordre de 21%. L'évolution spatio-temporelle de la distribution des concentrations d'ozone dépend de divers processus, puisque la production d'ozone est non linéairement dépendante de ses précurseurs (NO<sub>x</sub>, COV) provenant de la combustion de biomasse, la combustion des combustibles fossiles, des sources biogéniques et des sols (Jacob et al., 1990, 1991, 1995). Sous les tropiques, en absence des sources anthropiques, la variation saisonnière d'O<sub>3</sub> dans la couche limite est principalement une conséquence des processus photochimiques et l'échange entre la troposphère libre et les surfaces terrestres.



**Tableau 3.4 :** Concentrations interannuelles d'O<sub>3</sub> (en ppb) dans les sites IDAF.

O <sub>3</sub> (ppb)	Banizoumbou	Katibougou	Agoufou	Lamto	Djougou	Zoétélé	Bomassa
2001	12,2	10,9		11,2		3,6	3,7
2002	13,0	12,6		11,4		3,6	4,3
2003	13,4	13,7		11,0		4,5	4,0
2004	8,4	9,8		12,4		6,3	4,6
2005	15,1	15,5	14,9	12,4	15,7	5,6	
2006	11,0	14,9	9,7	11,0	15,6	5,2	3,5
2007	9,9	11,1	12,1	7,2	10,8	5,0	
2008			10,6		13,4		
2009			9,8		12,5		
<b>Moyenne</b>	<b>11,9</b>	<b>12,6</b>	<b>11,4</b>	<b>10,9</b>	<b>13,6</b>	<b>4,8</b>	<b>4,0</b>
Ecart type	2,3	2,2	2,2	1,8	2,1	1,0	0,4
*C.V. (%)	19	17	19	16	15	21	10

\*CV : coefficient de variation.

Peu d'études observationnelles en surface d'O<sub>3</sub> sont disponibles en zones tropicales. Dans la région Indienne, Naja and Lal (2002) ont rapporté des concentrations moyennes mensuelles d'O<sub>3</sub> comprises entre 18,1 ± 10,8 ppbv (octobre) et 33,6 ± 20,6 ppb (mars) dans un site rural de Gadanki (13.5°N, 79.2°E) pendant la période de 1993-1996. Pour un site côtier rural du Sud de l'Inde, de Mai 1997 à Octobre 2000, Debaje et al. (2003) ont rapporté des concentrations moyennes d'O<sub>3</sub> allant de 17±7 ppbv (octobre) à 23±9 ppbv (mai) à Tranquebar (11°N, 79.9°E). L'augmentation d'O<sub>3</sub> était attribuée à l'augmentation des émissions des NO<sub>x</sub> et d'autres précurseurs provenant des différentes sources à proximité de ce site. Les concentrations moyennes mensuelles d'O<sub>3</sub> mesurées dans les sites ruraux Indiens sont plus élevées que celles des sites ruraux Africains (2,8±0,8 ppb à 21 ±4,5 ppb sur le transect des écosystèmes, dans cette étude). Les concentrations moyennes annuelles en Afrique du Sud (27± 8,3 ppb à Amersfoort et Cape Point, 35±8,6 ppb à Louis Trichardt) sont plus de deux fois plus élevées que celles mesurées dans les écosystèmes de savanes sèches et humides (12 ppb) et de forêts (4 ppb) d'Afrique de l'Ouest et Centrale (tableau 3.1). Ceci est le résultat de la pollution industrielle, qui affecte directement tous les sites Sud Africains à cause de la circulation des masses d'air. Les niveaux très élevés d'ozone dans le site lointain de savane sèche de Louis Trichardt est aussi probablement due à une grande zone de mélange intercontinental des gaz précurseurs d'ozone (notamment : les composés volatils organiques provenant de la combustion de biomasse en Zambie et Zimbabwe, et NO<sub>2</sub> provenant des activités industrielles en Afrique du Sud) (Martins et al., 2007).

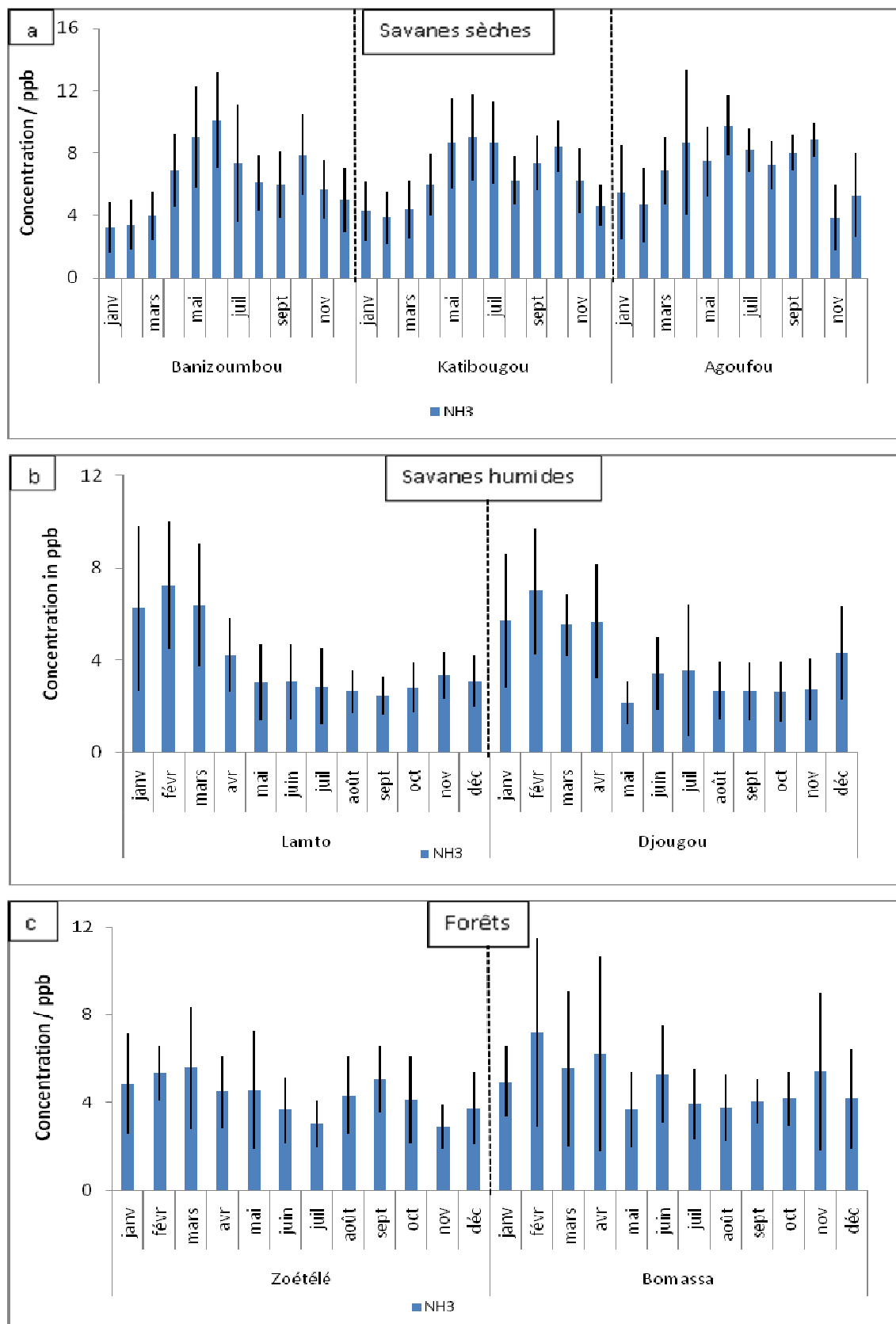
### 3.2.4. L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ )

Les concentrations moyennes mensuelles de l'ammoniac atmosphérique, sur une période de 5 ou 10 ans, sont comprises entre  $3,2 \pm 1,6$  ppb et  $10,1 \pm 3,1$  ppb en savanes sèches, entre  $2,2 \pm 0,9$  ppb et  $7,3 \pm 2,8$  ppb en savanes humides et entre  $2,9 \pm 1,0$  ppb et  $7,2 \pm 4,3$  ppb en forêts. L'évolution mensuelle de  $\text{NH}_3$  sur le transect des écosystèmes est représentée à la figure 3.4(a,b,c).

En savanes sèches, les concentrations moyennes de  $\text{NH}_3$  en saison humide sont :  $7,7 \pm 2,5$  ppb à Banizoumbou,  $8,1 \pm 1,9$  ppb à Katibougou et  $8,2 \pm 1,0$  ppb à Agoufou. En saison sèche, de faibles concentrations moyennes sont mesurées:  $5,3 \pm 1,6$  ppb à Banizoumbou,  $5,5 \pm 1,1$  ppb à Katibougou et  $6,4 \pm 1,0$  ppb à Agoufou. En savanes humides, le phénomène inverse est observé, les faibles concentrations moyennes de  $\text{NH}_3$  sont mesurées en saison humide ( $3,0 \pm 1,0$  ppb à Lamto et  $3,0 \pm 1,2$  ppb à Djougou) et les fortes concentrations moyennes en saison sèche ( $5,2 \pm 1,5$  ppb à Lamto et  $4,8 \pm 1,3$  ppb à Djougou). En forêts, aucune différence significative entre les deux saisons n'existe. Les concentrations moyennes saisonnières de  $\text{NH}_3$  sont  $4,1 \pm 1,0$  ppb et  $4,4 \pm 1,4$  ppb à Zoétélé, et  $4,6 \pm 1,6$  ppb et  $5,1 \pm 2,2$  ppb à Bomassa, respectivement en saison humide et saison sèche. Nous notons que les écosystèmes savanes humides et forêts présentent des concentrations saisonnières de même ordre de grandeur.

Nous observons sur le transect (figure 3.4) que, de janvier en mars (saison sèche), les concentrations moyennes mensuelles de  $\text{NH}_3$  dans les écosystèmes savanes humides et forêts sont supérieures à 4 ppb (5-7 ppb). Sur la même période, les concentrations de  $\text{NH}_3$  sont faibles en savanes sèches de l'ordre de 4 ppb, à l'exception d'Agoufou. Ensuite, de mai à la fin de la saison humide, nous observons de fortes concentrations en savanes sèches, de 5 à 10 ppb. Dans la période 1990-1991, les concentrations de  $\text{NH}_3$  ont été mesurées à Lamto par Ferm et Rodhe (1997). Les concentrations de  $\text{NH}_3$  de l'ordre de 2 à 3 ppb étaient observées en Septembre-Octobre en 1990 et 5 à 7 ppb en Janvier-Février (1991). Ces mesures sont cohérentes avec celle d'IDAF.

La décomposition bactérienne de l'urée dans les excréments d'animaux et les émissions des sols fertilisés ou naturels font partie des principales sources de l'ammoniac atmosphérique (Schlesinger and Hartley, 1992 ; Bouwman et al., 2002). En régions tropicales, une autre source importante de l'ammoniac est représentée par les feux de savane et les bois de chauffage domestique (Lobert et al., 1990; Delmas et al., 1995; Brocard et al, 1996).



**Figure 3.4 :** Evolution mensuelle des concentrations moyennes de  $\text{NH}_3$  (1998-2007) sur le transect savanes sèches (a), savanes humides (b), forêts (c).

Pour les sites ruraux naturels du réseau IDAF, les sources industrielles d'azote et les émissions azotées provenant de l'utilisation de fertilisants sont négligeables (Potter et al., 2010). Dans les écosystèmes de savanes humides et de forêts, les concentrations de  $\text{NH}_3$  représentent une combinaison de toutes les sources naturelles avec une large contribution des sources de combustion de biomasse, comme le montre les fortes concentrations observées en saison sèche (figure 3.4). Dans un site rural du bassin Amazonien, Trebs et al. (2004) ont mesuré un rapport de mélange de  $\text{NH}_3$  de 8 ppb pendant la saison des feux, 3 fois plus élevé qu'en saison humide. Ce résultat est bien comparable aux concentrations mesurées en saison sèche dans les écosystèmes de savanes humides et de forêts d'Afrique de l'Ouest et Centrale. Pendant la saison humide dans la région Sahélienne, les feux de savane sont improbables et la principale source de l'ammoniac est vraisemblablement l'hydrolyse de l'urée à partir des urines des animaux déposées dans les zones de pâturage. Les fortes densités d'animaux domestiques sont concentrées sur les pâturages naturels frais qui demeurent verdoyant pendant la saison humide. McCalley et al. (2008) ont mesuré les émissions de NO et  $\text{NH}_3$  dans les sols désertiques de Mojave. Les résultats indiquent que les changements saisonniers des températures et des précipitations entraînent des émissions, avec des flux maximums en saison humide autour de  $0,9 \text{ à } 10 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (soit de  $0,3 \text{ à } 3 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ ). Au Niger, Modi et al. (1995) ont estimé les émissions de  $\text{NH}_3$  de  $0,5 \text{ kg ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ , représentant un flux de  $3,1 \text{ mmol m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ . La forte valeur de dépôt humide d'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) ( $6,3 \text{ mmole m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ ) estimée à Banizoumbou par Galy-Lacaux and Modi (1998) confirme l'importance de la source d'ammoniac dans cette savane semi-aride. Les flux d'ammoniac atmosphérique ont été estimés au Sahel et plus généralement en Afrique (Schlecht et al., 1998, Bouwman et al., 2002). Dans la zone sahélienne, l'agro pastoralisme semble être très important, représentant 25 à 30% du PIB (Produit Intérieur Brut). Le pastoralisme contribue de 10 à 15% du PIB du Mali et du Niger par exemple. Il est important de noter que le pastoralisme est principalement nomade. Récemment, Delon et al. (2010) ont estimé, à partir des excréments d'animaux domestiques, les émissions de  $\text{NH}_3$  dans les 3 sites sahéliens IDAF pour l'année 2006. Les flux moyens annuels N- $\text{NH}_3$  émis par volatilisation sont compris entre  $3 \text{ et } 6 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$  à Katibougou et entre  $7 \text{ et } 12 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$  à Agoufou et Banizoumbou. Nous supposons donc que les animaux domestiques représentent la principale source de  $\text{NH}_3$  dans ces écosystèmes semi-arides.

Les concentrations interannuelles sont présentées dans le tableau 3.5, pour tous les sites IDAF. Les concentrations moyennes annuelles de l'ammoniac en savanes sèches sont  $6,3 \pm 2,0$  ppb à Banizoumbou,  $6,6 \pm 1,0$  ppb à Katibougou et  $7,3 \pm 0,8$  ppb à Agoufou (avec une

variabilité interannuelle respectivement de 31%, 15% et 12%). Ces valeurs sont plus élevées que celles mesurées dans les autres écosystèmes:  $4,0 \pm 1,2$  à Lamto et  $3,7 \pm 1,1$  ppb à Djougou (savanes humides);  $4,2 \pm 0,9$  ppb à Zoétélé et  $4,7 \pm 1,7$  à Bomassa (forêts). La variabilité interannuelle sur la période d'étude est de 29%, 31%, 22% et 35% respectivement à Lamto, Djougou, Zoétélé et Bomassa. Les concentrations moyennes annuelles de  $\text{NH}_3$  sont de même ordre de grandeur en savanes humides et en forêts (environ 4 ppb).

**Tableau 3.5 :** Concentrations interannuelles de  $\text{NH}_3$  (en ppb) dans les sites IDAF.

$\text{NH}_3$ (ppb)	Banizoumbou	Katibougou	Agoufou	Lamto	Djougou	Zoétélé	Bomassa
1998	2,6	6,9		5,4		4,6	4,7
1999	4,1	5,4		3,0		5,3	2,9
2000	6,4	7,9		4,0		4,0	6,5
2001	8,7	7,0		4,2		4,4	6,2
2002	9,1	7,6		5,5		5,5	7,0
2003	6,6	5,6		2,4		2,7	2,6
2004	5,1	5,0		2,6		2,6	4,3
2005	7,4	6,8	8,3	3,1	3,0	4,0	
2006	6,4	6,1	7,0	4,8	3,2	4,5	3,7
2007	7,1	7,4	6,9	5,0	5,5	4,5	
2008			8,0		4,2		
2009			6,2		2,7		
<b>Moyenne</b>	<b>6,3</b>	<b>6,6</b>	<b>7,3</b>	<b>4,0</b>	<b>3,7</b>	<b>4,2</b>	<b>4,7</b>
Ecart type	2,0	1,0	0,8	1,2	1,1	0,9	1,7
*C.V. (%)	31	15	12	29	31	22	35

\*CV : coefficient de variation.

Aucune tendance spécifique dans la variabilité interannuelle n'est observée sur le transect des écosystèmes. Toutefois, à Banizoumbou, nous remarquons une augmentation progressive de  $\text{NH}_3$  de 2,6 ppb en 1998 à 9,1 ppb en 2002.

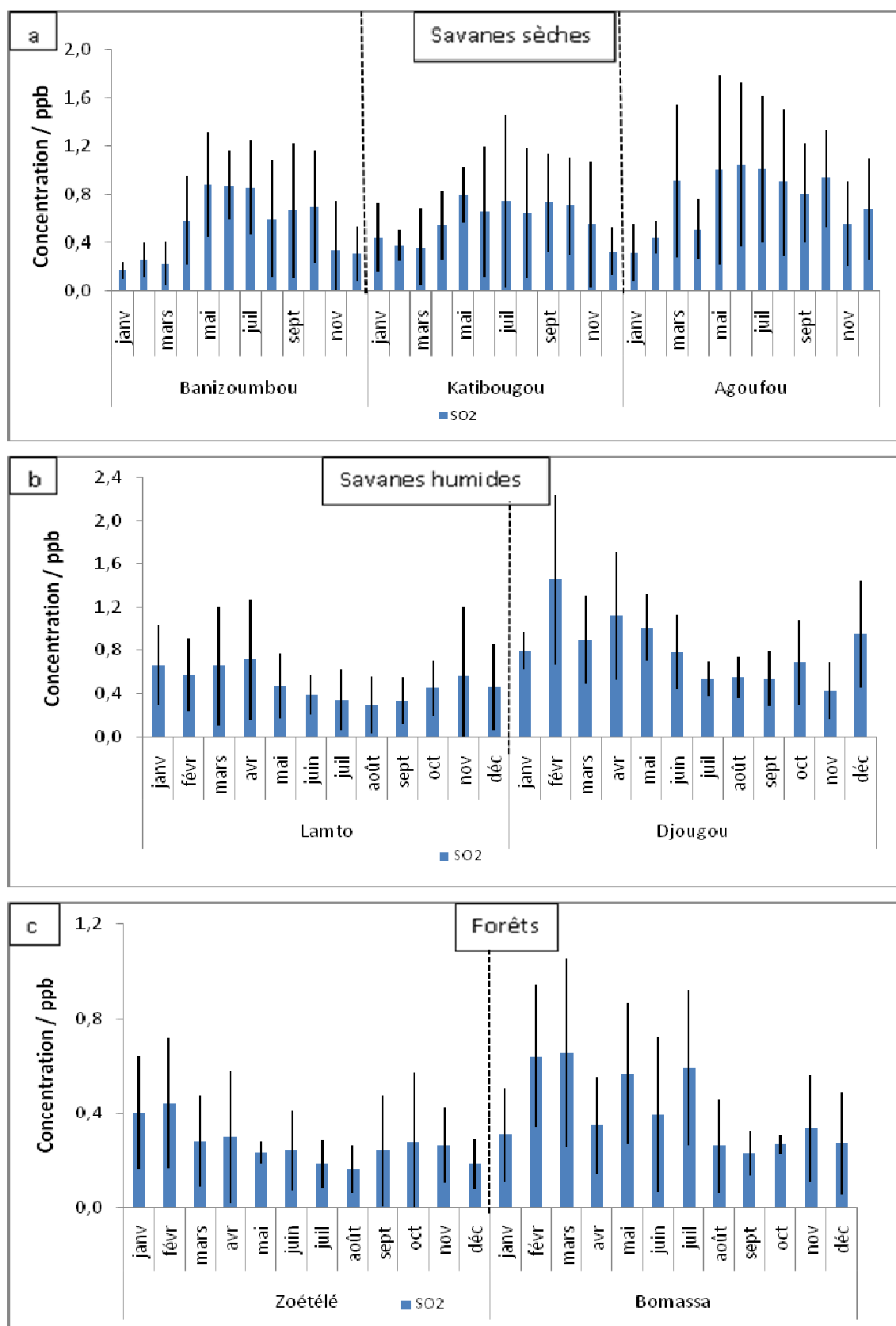
Pour les écosystèmes de savanes sèches, les concentrations moyennes annuelles de  $\text{NH}_3$  en Afrique de l'Ouest sont cinq fois plus élevées que celles mesurées dans les sites d'Afrique du Sud ( $1,2 \pm 0,7$  ppb à Amersfoort et à Louis Trichardt,  $1,5 \pm 0,7$  ppb à Cape Point) (tableau 3.1). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que ces régions de l'Afrique de l'Ouest sont des zones pastorales ; par conséquent une émission importante par volatilisation de  $\text{NH}_3$  à partir des excréments d'animaux. Les concentrations moyennes annuelles de l'ammoniac demeurent aussi élevées en savanes humides et en forêts (autour de 4 ppb). Carmichael et al. (2003) ont constaté que les niveaux ambiants d'ammoniac sont élevés dans le sous-continent Indien, le Sud-Est et le Sud de l'Asie et en Afrique. Ces concentrations reflètent la forte

émission de  $\text{NH}_3$  à partir des activités agricoles, l'élevage et l'utilisation des biocarburants. Tout récemment, Meng et al. (2010) ont mesuré les concentrations de  $\text{NH}_3$  et d'autres gaz ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ) par les capteurs passifs (sur une base mensuelle) dans dix sites ruraux, situés dans 9 provinces de Chine. Les concentrations moyennes annuelles de  $\text{NH}_3$  sur une période de deux ans (2007-2008) sont comprises entre  $2,8 \pm 3,0$  ppb à Shangdianzi dans le Nord-est de Beijing à  $13,7 \pm 8,4$  ppb à Houma. Ces valeurs sont bien comparables aux concentrations de  $\text{NH}_3$  mesurées sur le transect des écosystèmes africains (de  $3,7 \pm 1,1$  ppb à  $7,3 \pm 0,8$  ppb) dans cette étude. Toutefois, les concentrations de  $\text{NH}_3$  mesurées dans certains sites ruraux de Chine (Houma et Huaian) sont assez élevées, de l'ordre de 14 ppb.

### 3.2.5. Le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ )

Les concentrations moyennes mensuelles de  $\text{SO}_2$ , sur une période de 5 ou 6 ans, varient de  $0,2 \pm 0,1$  ppb à  $1,0 \pm 0,7$  ppb en savanes sèches ; de  $0,3 \pm 0,2$  ppb à  $1,5 \pm 0,8$  ppb en savanes humides et de  $0,2 \pm 0,1$  ppb à  $0,7 \pm 0,4$  ppb en forêts. L'évolution mensuelle de  $\text{SO}_2$  sur le transect des écosystèmes est représentée à la figure 3.5(a,b,c).

En général, nous mesurons de faibles concentrations du dioxyde de soufre sur le transect savanes sèches – savanes humides – forêts et les valeurs inter- mensuelles varient fortement, comme le montre les écart-types (figure 3.5). Si nous considérons les saisons, les concentrations moyennes de  $\text{SO}_2$  sur le transect sont  $0,8 \pm 0,3$  ppb,  $0,6 \pm 0,2$  ppb,  $0,3 \pm 0,2$  ppb en saison humide, et  $0,5 \pm 0,2$  ppb,  $0,7 \pm 0,4$  ppb,  $0,4 \pm 0,2$  ppb en saison sèche, respectivement pour les écosystèmes savanes sèches, savanes humides et forêts. Nous observons le même ordre de grandeur de  $\text{SO}_2$  entre les saisons sèche et humide dans chaque écosystème, avec une valeur plus élevée en saison humide pour les savanes sèches. Ces résultats suggèrent une contribution des émissions du sol et des sources de combustion de biomasse. Bien que les sols ont été longtemps reconnus comme puits de  $\text{SO}_2$  (Garland, 1977), il a été suggéré que les sols sulfatés acides peuvent en fait émettre du  $\text{SO}_2$  (Van Breemen, 1982, 1993). Le dioxyde de Soufre ( $\text{SO}_2$ ) peut également être généré à travers des réactions impliquant le sulfite dissous ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) (Barnett and Davis, 1983), qui apparaît naturellement dans les sols. Macdonald et al. (2004) ont montré que les sols sulfatés acides contenant les sulfures partiellement oxydés sont une source de  $\text{SO}_2$  atmosphérique, et que l'évolution de  $\text{SO}_2$  semble être liée à l'évaporation de la surface du sol. En outre, la combustion de biomasse (combustion des forêts, des prairies, des déchets agricoles) est une source importante de  $\text{SO}_2$  dans l'atmosphère (Bates et al., 1992; Arndt et al., 1997). Cependant, la teneur de la



**Figure 3.5 :** Evolution mensuelle des concentrations moyennes de  $\text{SO}_2$  (2002-2007) sur le transect savanes sèches (a), savanes humides (b), forêts (c).

végétation en soufre est faible comparée aux éléments de carbone et d'azote, et les facteurs d'émission de SO<sub>2</sub> pour les processus de combustion sont plus faibles que celles des espèces carbonées et azotées (Lacaux et al., 1995).

Les concentrations moyennes annuelles de SO<sub>2</sub> sont faibles pour tous les sites IDAF excepté Amersfoort (tableau 3.1). Pour les sites d'Afrique de l'Ouest et Centrale, les concentrations moyennes annuelles de SO<sub>2</sub> sont de même ordre de grandeur en savanes sèches ( $0,6 \pm 0,2$  ppb à Banizoumbou et Katibougou,  $0,8 \pm 0,3$  ppb à Agoufou) et en savanes humides ( $0,5 \pm 0,2$  ppb à Lamto et  $0,8 \pm 0,3$  ppb à Djougou). Pour les écosystèmes forestiers, les concentrations moyennes annuelles de SO<sub>2</sub> sont deux fois plus faibles ( $0,3 \pm 0,1$  ppb à Zoétélé et  $0,4 \pm 0,2$  ppb à Bomassa). Pour les sites d'Afrique du Sud, la forte concentration moyenne annuelle de SO<sub>2</sub> mesurée à Amersfoort ( $2,8 \pm 1,1$  ppb) est liée aux activités anthropiques du Highveld, zone très industrialisée (Martins et al., 2007). Pour les deux autres sites sud africains, les concentrations moyennes annuelles de SO<sub>2</sub> sont  $0,8 \pm 0,7$  ppb à Louis Trichardt et  $0,7 \pm 0,4$  ppb à Cape Point, du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les sites des savanes d'Afrique de l'Ouest. Les concentrations interannuelles de SO<sub>2</sub> pour les sites d'Afrique de l'Ouest et Centrale sont présentées dans le tableau (3.6). Nous remarquons une forte variabilité interannuelle de SO<sub>2</sub> entre 34 et 47% pour tous les sites de mesure.

**Tableau 3.6 :** Concentrations interannuelles de SO<sub>2</sub> (en ppb) dans les sites IDAF.

SO <sub>2</sub> (ppb)	Banizoumbou	Katibougou	Agoufou	Lamto	Djougou	Zoétélé	Bomassa
2002	0,3	0,4		0,4		0,2	0,5
2003	0,8	0,8		0,8		0,4	0,5
2004	0,4	0,4		0,3		0,2	0,1
2005	0,5	0,4	0,7	0,5	0,5	0,3	
2006	0,6	0,8	1,1	0,3	0,7	0,1	0,5
2007	0,7	0,6	1,1	0,8	1,2	0,4	
2008			0,5		0,9		
2009			0,4		0,6		
<b>Moyenne</b>	<b>0,6</b>	<b>0,6</b>	<b>0,8</b>	<b>0,5</b>	<b>0,8</b>	<b>0,3</b>	<b>0,4</b>
Ecart type	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2
C.V.(%)	34	38	40	46	34	47	47

\*CV : coefficient de variation.

Aucune tendance n'a été observée dans la variabilité interannuelle des concentrations de SO<sub>2</sub> dans chaque écosystème et sur le transect.

En Chine, Meng et al. (2010) ont mesuré les concentrations mensuelles de SO<sub>2</sub> par la méthode des capteurs passifs dans 10 sites ruraux sur la période 2007-2008. Les



concentrations moyennes annuelles de  $\text{SO}_2$  varient de  $0,7 \pm 0,4$  ppb au niveau du site reculé de Waliguan à  $67,3 \pm 31,1$  ppb à Kaili dans la province de Guizhou. Les résultats ont montré de grandes variations géographiques et saisonnières des concentrations. Seules les concentrations de  $\text{SO}_2$  mesurées sur le site reculé de Waliguan sont de même ordre de grandeur que celles mesurées sur le transect des écosystèmes africains (de 0,3 à 0,8 ppb) dans le cadre du réseau IDAF. Pour les autres sites ruraux de Chine, les concentrations sont beaucoup plus élevées ; par exemple pour l'année 2007, elles sont comprises entre  $2,6 \pm 2,5$  ppb et  $72,3 \pm 25,0$  ppb.

Le dioxyde de soufre et l'ammoniac jouent un rôle important dans les processus de formation d'aérosols, en plus de leur influence dans l'acidité des précipitations. Il est intéressant de noter que le rapport de mélange de  $\text{NH}_3/\text{SO}_2$  dépasse 10 pour les écosystèmes forestiers (14 à Zoétélé, 12 à Bomassa) et les savanes sèches (11 à Banizoumbou et Katibougou) excepté Agoufou (9). Pour les savanes humides, un rapport de 8 et 5 est observé respectivement à Lamto et à Djougou. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés par Carmichael et al. (2003) pour 24 sites ruraux lointains dans le monde entier, pour lesquels le rapport (ratio) pour 15 sites dépasse 10 et un rapport  $<1$  n'était observé pour aucun des sites. Pour les sites Sud Africains, nous notons plutôt de faible rapport de mélange de 1,46 et 2,73 observé respectivement à Louis Trichardt et Cape Point, alors qu'un rapport de 0,42 est observé à Amersfoort (Martins et al., 2007).

### 3.3. Conclusion

Cette étude rapporte, pour la première fois, les mesures des concentrations de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_3$ , et  $\text{SO}_2$  dans sept sites reculés en Afrique de l'Ouest et Centrale, dans le cadre du réseau de mesure IDAF. Les sites sont représentatifs d'un transect d'écosystèmes : savane sèche – savane humide – forêt. Les mesures mensuelles des concentrations ont été obtenues en utilisant un ensemble de capteurs passifs IDAF sur une période de dix ans de 1998 à 2007 (ou cinq ans pour deux des sites, 2005-2009). Les études de validation et d'inter-comparaison conduites avec les capteurs passifs IDAF, résumées dans le chapitre 2 (Adon et al., 2010), assurent la précision et la qualité de ces mesures. La base de données IDAF obtenue pour les gaz est disponible sur le site : <http://idaf.sedoo.fr> . La reproductibilité des capteurs passifs IDAF a été estimée à 9,8%, 20%, 14,3%, 10% et 16,6% pour respectivement  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_3$ , et  $\text{SO}_2$ . Pour chaque type d'écosystème, nous avons étudié les séries de données à

long terme pour caractériser les niveaux des concentrations des gaz en surface, et pour documenter les cycles saisonniers selon les sources atmosphériques des gaz. Nous avons également comparé les concentrations des gaz obtenues dans les écosystèmes d'Afrique de l'Ouest et Centrale avec les résultats obtenus dans d'autres parties du monde telles que l'Afrique du Sud, l'Asie et l'Inde.

Dans notre étude, nous avons constaté que pour tous les gaz mesurés, les concentrations saisonnières étaient plus élevées en savanes sèches pendant la saison humide. En revanche, les concentrations étaient plus élevées en savanes humides pendant la saison sèche. En forêts, aucune différence significative entre les saisons sèche et humide n'a été observée. Le long du transect d'écosystèmes, la variabilité de  $\text{NO}_2$  met en évidence l'importance de deux principales sources des  $\text{NO}_x$ , c'est-à-dire, la combustion de biomasse et les émissions biogéniques par les sols. Les mesures IDAF tendent à démontrer que la combustion de biomasse en saison sèche dans les écosystèmes de savane humide et de forêt conduit à des concentrations de  $\text{NO}_2$  de 1,1 à 2,2 ppb. Ces concentrations sont de même ordre de grandeur que celles des sources biogéniques des sols des  $\text{NO}_x$  pendant la saison humide dans les écosystèmes de savanes sèches semi-aride et aride (2,1 à 3,1 ppb pour  $\text{NO}_2$ ).

L'évolution mensuelle de  $\text{HNO}_3$  est comparable à celle de  $\text{NO}_2$ . De fortes concentrations de  $\text{HNO}_3$  en savanes sèches pendant la saison humide (0,5-1 ppb) peuvent être expliquées par la production croissante de  $\text{HNO}_3$  à partir des gaz précurseurs ( $\text{NO}_x$ ) soumis à une forte activité photochimique.

Les mesures IDAF soulignent que les concentrations d' $\text{O}_3$  en savanes sèches pendant la saison humide varient de  $14,8 \pm 3,9$  à  $17,3 \pm 4,8$  ppb, et sont de même ordre de grandeur que celles observées en savanes humides pendant la saison sèche, qui sont comprises entre  $13,2 \pm 2,5$  et  $15,6 \pm 3,7$  ppb. La saisonnalité nette mesurée avec les capteurs passifs IDAF en savanes semi-arides nous permet d'argumenter en faveur d'une production d'ozone liée aux  $\text{NO}_x$ . Les émissions biogéniques sont probablement le principal contributeur à la production d'ozone, à travers les émissions des  $\text{NO}_x$  comme précurseurs, pendant la saison humide dans les régions de savanes sèches et la combustion de biomasse pendant la saison sèche dans les régions de savanes humides. Dans les écosystèmes forestiers, les faibles concentrations d' $\text{O}_3$  mesurées à la fois en saison sèche et en saison humide (4-7 ppb) indiquent que les forêts tropicales semblent être un puits important d' $\text{O}_3$ .

Pour  $\text{NH}_3$ , les fortes concentrations mesurées pendant la saison humide en savanes semi-arides (7.5-8.5 ppb) sont principalement liées à la source animale (l'hydrolyse de l'urée) dans les zones de pâturage. Il est à noter que le transect des écosystèmes présente une

concentration moyenne saisonnière de  $\text{NH}_3$  de même ordre de grandeur (environ 5 ppb) en saison sèche.

Les concentrations moyennes annuelles de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{HNO}_3$  mesurées dans les savanes sèches sont plus élevées que celles mesurées dans les savanes humides et forêts, qui ont toutes deux des concentrations comparables. Les concentrations annuelles de  $\text{NH}_3$  sont autour de 6-7.5 ppb en savanes sèches et 4-5 ppb en savanes humides et forêts. Les concentrations annuelles de  $\text{NO}_2$  sont autour de 2-2,5 ppb en savanes sèches et 1 ppb en savanes humides et forêts, tandis que les concentrations annuelles de  $\text{HNO}_3$  sont autour de 0,5 ppb en savanes sèches et 0,3 ppb en savanes humides et forêts. Les concentrations moyennes annuelles d' $\text{O}_3$  et  $\text{SO}_2$  sont faibles pour tous les écosystèmes africains étudiés. Les concentrations moyennes annuelles d' $\text{O}_3$  sont autour de 11-14 ppb en savanes sèches et humides et 4-5 ppb en forêts, et  $\text{SO}_2$  autour de 0,5-1 ppb en savanes sèches et humides et 0,3 ppb en forêts.

Les résultats de cette étude ont démontré que les capteurs passifs sont appropriés pour le suivi long terme et la mesure des concentrations de gaz sur des sites reculés. Le faible coût associé à ces mesures signifie que des données de bonne qualité couvrant de vastes régions du monde peuvent être obtenues facilement. Les sites reculés IDAF ne sont pas encore touchés par des sources anthropiques de gaz et de particules. Ce suivi se poursuit afin d'étudier les modifications de l'amplitude des sources. On estime que dans les prochaines décennies la pression démographique sera plus importante dans ces régions avec une utilisation croissante de fertilisants ; ce qui induira une forte augmentation des émissions des gaz et particules. Ces mesures ont été implémentées dans des villes africaines (Dakar, Bamako) dans le cadre du programme POLCA (POLlution de Capitales Africaines).

### **3.4. Article: Long term measurement of sulfur dioxide, nitrogen dioxide, ammonia, nitric acid and ozone in Africa using passive sampler (Adon et al., 2010).**

Tous les résultats discutés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans la session AMMA dans le journal *Atmospheric chemistry and Physics*. Cet article est le premier sur la base de données gaz IDAF ; il a permis de présenter la fiabilité et la validation de nos mesures par capteurs passifs.

La copie de la première page de cet article est donnée à la page qui suit.

J'ai présenté ce travail dans un oral lors de la conférence internationale AMMA à Ouagadougou (Juillet 2009), grâce à un financement IGAC.

## Long term measurements of sulfur dioxide, nitrogen dioxide, ammonia, nitric acid and ozone in Africa using passive samplers

M. Adon<sup>1,2</sup>, C. Galy-Lacaux<sup>1</sup>, V. Yoboue<sup>2</sup>, C. Delon<sup>1</sup>, J. P. Lacaux<sup>1</sup>, P. Castéra<sup>1</sup>, E. Gardrat<sup>1</sup>, J. Pienaar<sup>3</sup>, H. Al Ourabi<sup>4</sup>, D. Laouali<sup>5</sup>, B. Diop<sup>6</sup>, L. Sighe-Nkamdjou<sup>7</sup>, A. Akpo<sup>8</sup>, J. P. Tathy<sup>9</sup>, F. Lavenu<sup>10</sup>, and E. Mougin<sup>11</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire d'Aérodynamique, UMR 5560, Université Paul-Sabatier (UPS) and CNRS, Toulouse, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Université de Cocody, Abidjan, Côte d'Ivoire

<sup>3</sup>School of Chemistry, North-West University, Potchefstroom 2520, South Africa

<sup>4</sup>Département de Physique, Université d'Alep, Alep, Syria

<sup>5</sup>Département de Physique, Université Abdou Moumouni, Faculté des Sciences, Niamey, Niger

<sup>6</sup>Département de Physique, Université de Bamako, Bamako, Mali

<sup>7</sup>Centre de Recherches Hydrologiques, Yaoundé, Cameroon

<sup>8</sup>Département de physique, Université Abomey Calavi, Cotonou, Benin

<sup>9</sup>Direction Générale de la Recherche Scientifique et Technologique, Brazzaville, Congo

<sup>10</sup>Centre d'études spatiales de la biosphère, UMR 5126, Toulouse, France

<sup>11</sup>Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, UMR 5563 UR154 UPS/CNRS/IRD, Toulouse, France

Received: 18 December 2009 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 12 February 2010

Revised: 9 July 2010 – Accepted: 26 July 2010 – Published: 10 August 2010

**Abstract.** In this paper we present the long term monitoring of ambient gaseous concentrations within the framework of the IDAF (IGAC-DEBITS-AFRICA) program. This study proposes for the first time an analysis of long-term inorganic gas concentrations (1998 to 2007) of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>, determined using passive samplers at seven remote sites in West and Central Africa. Sites are representative of several African ecosystems and are located along a transect from dry savannas-wet savannas-forests with sites at Bani-zoumbou (Niger), Katibougou and Agoufou (Mali), Djougou (Benin), Lamto (Côte d'Ivoire), Zoetele (Cameroon) and Bomassa (Congo). The strict control of measurement techniques as well as the validation and inter-comparison studies conducted with the IDAF passive samplers assure the quality and accuracy of the measurements. For each type of African ecosystem, the long term data series have been studied to document the levels of surface gaseous concentrations. The seasonal and interannual variability have also been analyzed as a function of emission source variations. We compared the measured West and Central African gas

concentrations to results obtained in other parts of the world. Results show that the annual mean concentrations of NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> measured in dry savannas are higher than those measured in wet savannas and forests that have quite similar concentrations. Annual mean NO<sub>2</sub> concentrations vary from 0.9±0.2 in forests to 2.4±0.4 ppb in the dry savannas, NH<sub>3</sub> from 3.9±1.4 to 7.4±0.8 ppb and HNO<sub>3</sub> from 0.2±0.1 to 0.5±0.2 ppb. Annual mean O<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> concentrations are lower for all ecosystems and range from 4.0±0.4 to 14.0±2.8 and from 0.3±0.1 to 1.0±0.2 ppb, respectively. A focus on the processes involved in gas emissions from dry savannas is presented in this work, providing explanations for the high concentrations of all gases measured at the three dry savannas sites. At these sites, seasonal concentrations of all gases are higher in the wet season. Conversely, concentrations are higher in the dry season in the wet savannas. In forested regions, we measure no significant difference between wet and dry seasons. This unique database of long term gases concentrations monitoring is available at: <http://medias.obs-mip.fr/idadf/>.



Correspondence to: M. Adon  
([adonatma@yahoo.fr](mailto:adonatma@yahoo.fr))

