

PROGRAMME "GLOBAL CHANGE" ET DÉVELOPPEMENT DURABLE
SERVICES DU PREMIER MINISTRE
SERVICES FÉDÉRAUX DES AFFAIRES SCIENTIFIQUES, TECHNIQUES ET
CULTURELLES

Accords d'étude n° CG/DD/03A, CG/DD/03B et CG/DD/03C

SOURCES, CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES ET FORÇAGE CLIMATIQUE DES AÉROSOLS ATMOSPHÉRIQUES

WILLY MAENHAUT

Université de Gand (RUG), Unité d'Enseignement et de Recherche en Chimie
Analytique, Institut des Sciences Nucléaires, Groupe de Recherche de l'Aérosol
Troposphérique et de Microanalyse Nucléaire,
Proeftuinstraat 86, B-9000 Gand, Belgique

FREDDY ADAMS

Université d'Anvers (UIA), Centre d'Analyse Microscopique et de Trace (MiTAC),
Universiteitsplein 1, B-2610 Anvers, Belgique

et MAGDA CLAEYS

Université d'Anvers (UIA), Département des Sciences Pharmaceutiques, Groupe de
Recherche de Spectrométrie de Masse Bio-organique,
Universiteitsplein 1, B-2610 Anvers, Belgique

SYNTHESE DU RAPPORT SCIENTIFIQUE INTÉGRÉ FINAL

Pour la période de 4 ans, du 1/12/1996 au 30/11/2000

L'objectif général du projet était de contribuer à l'amélioration de la connaissance des sources, de la distribution spatiale et des caractéristiques des aérosols troposphériques importants pour le climat. Ceci a été atteint en effectuant des études sur des sites représentatifs de grandes zones géographiques ou localisés dans des régions où l'on s'attend à ce que le forçage radiatif par les aérosols anthropogéniques soit important. Plus particulièrement, des études ont été effectuées (a) en Europe dans le cadre du sous-projet AEROSOL d'EUROTRAC-2, (b) sur des sites dans la région méditerranéenne orientale et dans la région Arctique, qui sont des zones réceptrices pour la pollution provenant d'Europe, et (c) dans des régions tropicales et subtropicales.

Les objectifs spécifiques du projet étaient:

- (1) d'effectuer une caractérisation physico-chimique élargie de l'aérosol fin (submicrométrique) dans les régions d'étude,
- (2) pour une série de régions d'étude, de compléter ce travail par des mesures d'aérosol purement physiques, par la détermination des paramètres optiques (aérosol in-situ et caractéristiques intégrées dans la colonne verticale) et par la mesure de certains gaz traces atmosphériques,
- (3) de déterminer les impacts relatifs des trois types d'aérosol (sulfate fin, aérosol organique et poussières minérales) principalement responsables du forçage climatique par les aérosols, de différencier entre les apports naturels et anthropogéniques du sulfate fin et de l'aérosol organique, et d'examiner les types de sources, les régions-sources, les processus à la source, et les mécanismes de transport de ces trois types d'aérosols,
- (4) d'analyser dans quelle mesure la masse particulaire fine peut être reconstituée sur la base des types d'aérosols mesurés et donc dans quelle mesure une fermeture de la masse chimique de l'aérosol peut être atteinte,
- (5) de mettre les différents jeux de données d'aérosol en relation et de les appliquer dans des modèles de calcul des caractéristiques optiques de l'aérosol et du forçage radiatif.

Le projet comprenait le développement et l'implémentation de nouvelles méthodes et techniques pour l'échantillonnage des aérosols, pour des analyses de l'aérosol total et des particules individuelles, et pour l'interprétation et l'interrelation des données.

En ce qui concerne la partie méthodologique, nous avons implémenté et évalué une technique d'analyse thermo-optique par transmission pour la détermination du carbone organique et du carbone élémentaire dans les aérosols. Nous avons participé aux "Carbon Shootout Stages I et II" du sous-projet AEROSOL d'EUROTRAC-2 et à d'autres "round-robins", organisés pour comparer les méthodes des différents participants et pour parvenir à des méthodes améliorées pour la détermination (et la différenciation) du carbone organique et du carbone élémentaire. Nous avons amélioré et évalué des méthodes pour l'extraction de composés organiques pour l'analyse détaillée par chromatographie capillaire en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme et par chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse. Nous avons commencé le développement d'une méthode pour la détermination quantitative dans des échantillons d'aérosols du levoglucosan (un marqueur spécifique de la combustion du bois) et des anhydrides de monosaccharide apparentés. Nous avons implémenté différents types de dérivation et d'extraction en phase solide en combinaison avec la chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse pour la

caractérisation et l'élucidation des structures des composés inconnus, présents en concentrations importantes dans les aérosols urbains et tropicaux. Un travail méthodologique a été effectué pour la microscopie électronique à transmission avec diffraction d'électrons en "selected area" et pour deux autres techniques d'analyse microscopique, la micro-fluorescence X avec sources de rayonnement en laboratoire ou synchrotron et la spectrométrie de masse statique d'ions secondaires.

Notre contribution au sous-projet AEROSOL d'EUROTRAC-2 comprend le développement, l'évaluation et l'application de méthodes analytiques pour le carbone organique et le carbone élémentaire et pour les composés organiques individuels. Au cours de l'année 1998, nous avons évalué et appliqué ces méthodes sur des échantillons d'aérosols, qui avaient été prélevés à Gand au cours de deux saisons différentes (été et hiver). Au cours de ces deux saisons, les échantillons d'aérosols ont été prélevés tous les jours avec trois types de porte-filtres. La masse de l'aérosol a été déterminée par pesée pour tous ces échantillons et tous les filtres à quartz ont été analysés pour le carbone organique et le carbone élémentaire. Des filtres sélectionnés d'un même type de porte-filtre ont été analysés pour les composés organiques par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme et par chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse. Au cours de ces deux campagnes de mesures à Gand, environ deux tiers de la masse particulaire PM₁₀ (= masse des particules de diamètre inférieur à 10 µm) se situait dans la fraction granulométrique fine (<2 µm). Tant en hiver qu'en été, le carbone total (= la somme du carbone organique et du carbone élémentaire) représentait le quart de la masse particulaire et le carbone élémentaire environ 25% du carbone total. Étant donné que l'aérosol organique contient également d'autres atomes (comme l'hydrogène, l'oxygène et l'azote) en sus du carbone, les données en carbone organique doivent être multipliées par un facteur de conversion pour obtenir la masse de l'aérosol organique. Pour les aérosols urbains, on utilise habituellement un facteur de 1.4. En utilisant ce facteur, on montre que l'aérosol carboné (= la somme de l'aérosol organique et de l'aérosol élémentaire) représente un tiers de la masse particulaire. Via les analyses détaillées des composés organiques, nous avons identifié plus de 100 composés appartenant à des classes chimiques différentes. En moyenne, leur masse totale ne s'élève qu'à 3% de la masse de l'aérosol organique. Pour les deux saisons, les *n*-alcanes et les acides gras représentent les classes de composés les plus importantes, mais les profils de distribution des composés individuels dans chaque classe différaient nettement entre les deux saisons. Le profil des *n*-alcanes pour les aérosols d'été est clairement influencé par les émissions de la végétation. Pour le profil des acides gras, la quantité des acides gras insaturés présents est plus faible en été qu'en hiver, ce qui indique une oxydation atmosphérique plus importante des acides gras insaturés pendant l'été. Les concentrations les plus élevées pour la classe des acides dicarboxyliques et les composés apparentés (dont on suppose qu'ils sont des produits de l'oxydation des hydrocarbures et des acides gras) se retrouvent dans les aérosols d'été. Certains composés de cette classe ne sont enregistrés que pendant les mois d'été et atteignent les plus hautes concentrations les jours d'été chauds avec des températures dépassant 25° et un niveau d'ozone élevé. Des dérivés de l'acide glutarique, identifiés récemment, se retrouvent parmi ces composés. À côté des classes déjà nommées, nous avons observé différents composés qui sont des marqueurs de

la combustion du bois, comme les acides diterpénoïques, les produits de pyrolyse du lignine et le levoglucosan. Les données quantitatives pour les acides diterpénoïques et les produits de pyrolyse du lignine indiquent que la contribution de la combustion du bois est supérieure en hiver qu'en été. Tant la combustion des bois tendres que celle des bois durs semble contribuer à la formation de l'aérosol organique, mais pendant l'hiver, la combustion du bois dur domine. Les hydrocarbures polyaromatiques sont également en concentrations plus importantes en hiver qu'en été.

A côté de notre travail sur les techniques analytiques pour le carbone organique, le carbone élémentaire et les composés organiques spécifiques, notre contribution au sous-projet AEROSOL comprenait également des travaux sur (i) la comparaison et l'évaluation des méthodes de mesure de paramètres importants, comme la masse totale particulaire et le carbone, (ii) la détermination des distributions en taille précises de la masse et des espèces comme le carbone organique, le carbone élémentaire et d'autres types d'espèces prépondérantes, (iii) la fermeture du bilan de masse chimique, et (iv) l'attribution des types de sources aux différents constituants mesurés.

Plusieurs comparaisons entre des échantillonnages par filtres et des mesures in-situ de la masse particulaire et du carbone élémentaire ou du carbone-suie (tous pour l'aérosol PM_{2,5}, c.à.d. pour les particules de diamètre inférieure à 2,5 µm) ont été effectuées à Gand. Les instruments in-situ étaient un "tapered element oscillating microbalance" (TEOM, Rupprecht and Patashnick) pour la masse particulaire et un aethalomètre Magee Scientific pour le carbone-suie. Les mesures des TEOM s'élèvent en moyenne à seulement deux tiers de la masse particulaire obtenue par gravimétrie pour les échantillons sur filtres en quartz. Ces différences entre les mesures par TEOM et par pesée de filtre ont également été notées par d'autres chercheurs et ont été imputées à une perte d'aérosol semi-volatil dans le TEOM à la suite de l'échauffement à 50°C dans l'appareil. Des comparaisons ont également été effectuées pour la détermination par gravimétrie de la masse particulaire fine via des échantillonnages parallèles avec différents types de filtres. La masse particulaire fine obtenue avec les filtres Nuclepore (en polycarbonate) et les filtres Teflo (en Teflon) ne représente que 75% en moyenne de la valeur obtenue avec les filtres à quartz. Les différences peuvent être imputées soit à une perte d'aérosols semi-volatils dans les filtres Nuclepore et Teflo, soit à la collecte de composés sous forme de gaz dans le cas de filtres à quartz, ou encore à une combinaison des deux facteurs. Une étude plus approfondie doit éclaircir ce point. En automne 1999, nous avons étudié la répartition détaillée de la distribution en taille de la masse particulaire, du carbone organique, du carbone élémentaire et de différents éléments chimiques à Gand. Nous avons utilisé les données obtenues pour les calculs de fermeture du bilan de masse en fonction de la taille des particules. Six composantes ont été utilisées pour cette fermeture : (1) aérosol organique, (2) carbone élémentaire, (3) sulfate d'ammonium, (4) sel marin, (5) espèces crustales, et (6) fumée de biomasse. Les types d'aérosol dominants dans la fraction submicrométrique sont l'aérosol organique (représentant en moyenne 32% de la masse particulaire), le sulfate d'ammonium (27%) et le carbone élémentaire (10%). Dans la fraction supermicrométrique, l'aérosol organique (28% de la masse particulaire) et les espèces crustales (24%) sont les composantes les plus importantes; le sulfate d'ammonium et le sel marin représentent chacun environ 10%. En

moyenne, 74% de la masse particulaire gravimétrique est expliquée par ces six composantes. La masse non expliquée est probablement due au nitrate d'ammonium et à l'eau.

Nous avons également participé à l'expérience INTERCOMP 2000 du sous-projet AEROSOL d'EUROTRAC-2, dont le travail de terrain s'est déroulé en avril 2000 à la station de recherche Melpitz de l'Institute for Tropospheric Research (IfT), à environ 50 km au Nord-Est de Leipzig.

Une grande partie du projet était destiné à l'étude approfondie des caractéristiques chimiques, physiques et optiques (radiatives) de l'aérosol dans la région de la Méditerranée orientale et à l'évaluation du forçage radiatif direct par les aérosols dans cette région. Ces études ont été effectuées en étroite collaboration avec des groupes de recherche étrangers, notamment le Département de Biogéochimie de l'Institut Max Planck de Chimie, Allemagne. Des mesures d'aérosol à long terme et des mesures intensives ont été effectuées à Sde Boker dans le désert du Néguev, Israël. Les mesures à long terme ont débuté en janvier 1995 et sont encore en cours. Les mesures intensives ont été effectuées au cours de deux campagnes (de 4 semaines chacune); la première a été nommée ARACHNE-96 et a eu lieu en juin-juillet 1996, la deuxième, ARACHNE-97, en février-mars 1997. Des articles détaillés ont été publiés sur les résultats des campagnes ARACHNE-96 et ARACHNE-97. Pour les mesures à long terme, les échantillons d'aérosol ont été collectés avec un appareil Gent PM10 "stacked filter unit", selon un schéma de 2-2-3 jours et analysés pour la masse particulaire, le carbone-suie et plus de 40 éléments. A partir de décembre 1995 et jusqu'en septembre 1997 compris, un néphélomètre intégrant a été utilisé pour la mesure continue de la diffusion de la lumière et de la rétrodiffusion pour 3 longueurs d'onde (450, 550 et 700 nm), l'appareil ayant ensuite été remplacé par un autre ne mesurant que la diffusion à 550 nm. De plus, des mesures quasi continues de l'épaisseur optique de colonne intégrée et de paramètres physiques et optiques de l'aérosol ont été maintenues avec un appareillage automatique combinant un photomètre solaire et un radiomètre. Au cours des campagnes intensives, une gamme étendue d'instruments a été utilisée pour la mesure des caractéristiques chimiques, physiques et optiques (radiatives) de l'aérosol et de gaz traces atmosphériques sélectionnés (CO , CO_2 , SO_2 , O_3). Durant ARACHNE-96, l'albédo de simple diffusion (ω_0) de l'aérosol sec a été en moyenne de 0,89 au cours des épisodes de pollution et de 0,94 au cours des périodes de conditions de fond. L'effet radiatif direct des aérosols de pollution peut être considéré comme entraînant un refroidissement. En ce qui concerne les mesures à long terme, les relations entre les données du néphélomètre et celles obtenues sur la chimie des aérosols avec le Gent PM10 "stacked filter unit" ont été étudiées. Ceci a été effectué pour la période allant de décembre 1995 à septembre 1997 compris. La valeur médiane du coefficient de diffusion total à 550 nm est de $66,7 \text{ Mm}^{-1}$, ce qui est typique pour des masses d'air continentales modérément polluées. Des valeurs de 1000 Mm^{-1} et plus ont été mesurées au cours de tempêtes de sable intenses. Les coefficients de diffusion massiques ont été calculés par régression multiple entre les coefficients de diffusion et les concentrations atmosphériques des poussières minérales, du sulfate et de la composante résiduelle. L'analyse des contributions des différents composants de l'aérosol indique que l'aérosol anthropogénique est responsable en moyenne de 70% de la diffusion. Le reste

provient principalement des intenses tempêtes de sable déjà signalées et de petits épisodes de poussières, se produisant typiquement vers la moitié de l'après-midi. Deux approches différentes ont été appliquées pour l'évaluation du forçage radiatif TAO ("Top of the atmosphere") par les aérosols anthropogéniques dans la région d'étude. La plus détaillée donnait un forçage radiatif de -2,5 et -4,9 Watt par mètre carré, respectivement au-dessus de surfaces désertiques et au dessus de la mer. Ces données sont en accord avec les prévisions des modèles globaux pour le forçage radiatif par les aérosols. Nous pouvons conclure que nos données indiquent un forçage radiatif négatif par les aérosols anthropogéniques dans la région méditerranéenne orientale et que la valeur de ce forçage correspond bien aux prévisions des modèles actuels.

Par ailleurs, nous avons utilisé des méthodes statistiques de trajectoire des masses d'air pour déterminer les régions sources des constituants majoritaires des aérosols. Pour ce faire, nous avons utilisé le jeu de données de la "stacked filter unit" sur la période de 3 ans allant du début 1995 à la fin 1997. Les masses d'air qui arrivent à Sde Boker dans les basses couches (950 ou 960 hectoPascal) proviennent principalement du Nord-Ouest et demeurent dans la couche limite (au-dessous de 2000 mètres) pendant les 5 jours précédant leur arrivée sur site. La même remarque reste valable pour un niveau d'arrivée à 900 hectoPascal. Les concentrations les plus fortes de sulfate fin ont été relevées pour les masses d'air provenant du Nord; l'Ukraine semble être la région-source dominante, suivie par la côte ouest de la Mer Noire et par la Grèce. Par contre, le vanadium fin et le nickel fin (deux indicateurs de la combustion de fuel lourd) sont d'origine locale/régionale, avec comme sources probables les centrales électriques le long de la côte d'Israël. La Russie semble être la région source la plus importante pour le zinc fin. Le calcium supermicronique, un indicateur des poussières minérales, présente les plus fortes concentrations dans les masses d'air provenant du Sud-Est et de l'Ouest, comme l'on s'y attendait sur la base de la localisation des régions source désertiques principales.

Notre étude de l'aérosol dans les régions tropicales et subtropicales comprenait des études en Afrique (République du Congo, Zimbabwe, Afrique du Sud), dans la région brésilienne de l'Amazonie, en Indonésie et dans le Nord de l'Australie. Elle comprenait à la fois des mesures à long terme et des campagnes de mesure. L'accent des études était mis sur l'impact de la combustion de la biomasse et des émissions biogènes naturelles sur l'aérosol fin, actif au niveau du climat. Une partie de notre travail pour le Brésil a été exécuté dans le cadre de "Smoke, Clouds, Aerosols and Radiation - Brazil (SCAR-B) Experiment" et de "Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia" (LBA), et notre étude en Afrique du Sud cadrait partiellement dans la "Southern African Regional Science Initiative" (SAFARI 2000).

En ce qui concerne la valorisation de notre travail, celle-ci a été effectuée en partie via les canaux traditionnels, comme les publications dans des revues internationales et des communications au cours de conférences internationales. En ce qui concerne les études effectuées au sein des campagnes de mesure intensives, nos données ont également été mises en relation avec les résultats des autres participants, ce qui a amené des publications et communications communes. De plus, les résultats ont été rendus publics dans des ateliers de travail, des activités et des rapports, visant le transfert de la connaissance aux

conseillers et prescripteurs politiques. Nos jeux de données concernant les concentrations et la composition des aérosols atmosphériques fins pour différentes localisations européennes ont été utilisés dans le cadre de l'Union Européenne, plus exactement pour le travail de révision 2003 de la "Particulate Matter Directive" de l'UE.

Notre étude a montré que la détermination de paramètres de l'aérosol apparemment simples, comme la masse particulaire, est nettement moins triviale que généralement considérée. La mesure de la masse particulaire est compliquée par des artefacts négatifs et positifs. Il est absolument nécessaire de travailler sur le contrôle, l'élimination et l'évaluation de ces artefacts. Ce travail est utile pour les organisations de régulation, qui élaborent et/ou émettent des directives pour les poussières fines. Les particules carbonées représentent une fraction importante (souvent plus de 30%) de l'aérosol dans différentes régions. Cependant, nos connaissances sur la composition moléculaire détaillée de cette matière carbonée, de ses sources et de ces effets sur la santé humaine et sur le climat restent encore très limitées. Nous recommandons fortement d'effectuer des études complémentaires sur ces sujets. De même, de grandes incertitudes demeurent dans l'évaluation du forçage radiatif des aérosols sur le climat. Au cours de ces dernières années, de grands progrès ont été réalisés au niveau du forçage radiatif *direct* de l'aérosol, mais il reste encore beaucoup à faire en ce qui concerne leur forçage radiatif *indirect*, c.à.d. l'effet des aérosols sur les systèmes nuageux.