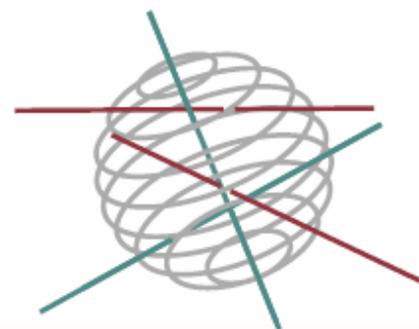


# SSD

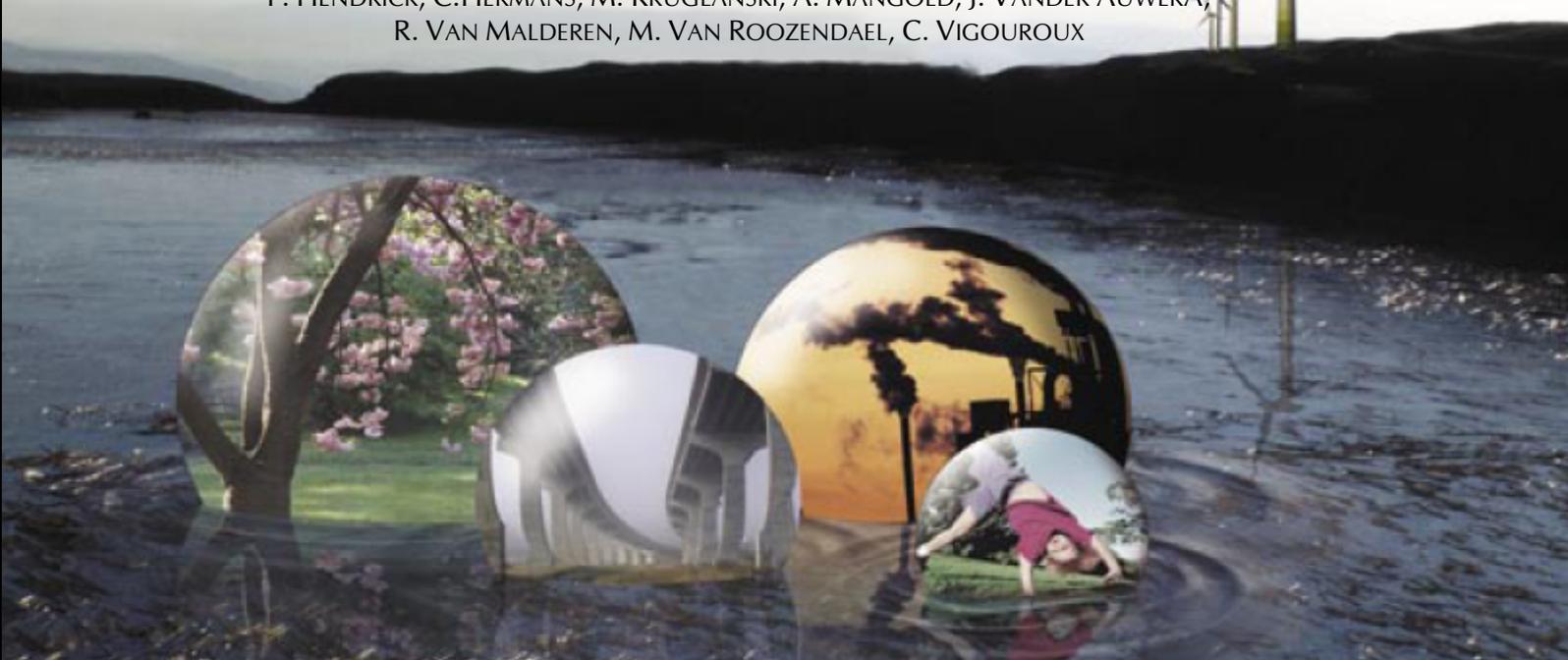
SCIENCE FOR A SUSTAINABLE DEVELOPMENT



**EXPLOITATION AVANCEE DE MESURES AU SOL  
POUR L'ETUDE DE LA CHIMIE ATMOSPHERIQUE  
ET DU CLIMAT**

«AGACC»

M. DE MAZIERE, H. DE BACKER, M. CARLEER, E. MAHIEU,  
P. DEMOULIN, P. DUCHATELET, A. CHEYMOL, K. CLEMER, P.F. COHEUR, B. DILS, S. FALLY,  
F. HENDRICK, C. HERMANS, M. KRUGLANSKI, A. MANGOLD, J. VANDER AUWERA,  
R. VAN MALDEREN, M. VAN ROOZENDAEL, C. VIGOUROUX



ENERGY 

TRANSPORT AND MOBILITY 

AGRO-FOOD 

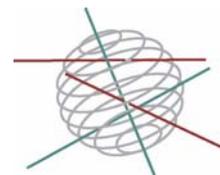
HEALTH AND ENVIRONMENT 

CLIMATE 

BIODIVERSITY 

ATMOSPHERE AND TERRESTRIAL AND MARINE ECOSYSTEMS 

TRANSVERSAL ACTIONS 



## *Atmosphère*



RAPPORT FINAL PHASE 1  
RESUME

EXPLOITATION AVANCEE DE MESURES AU SOL  
POUR L'ETUDE DE LA CHIMIE ATMOSPHERIQUE  
ET DU CLIMAT  
«AGACC»

SD/AT/01A



### Promoteurs

#### **Martine De Mazière**

Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique (IASB - BIRA)  
Avenue Circulaire 3 – 1180 Brussel  
Tel: 02/373.03.63 - Fax: 02/374.84.23  
martine.demaziere@aeronomie.be



#### **Hugo De Backer** Institut

Institut Royal Météorologique de Belgique (IRM-KMI)

#### **Michel Carleer**

Université Libre de Bruxelles (ULB) – Service de Chimie Quantique et  
Photophysique (SCQP)

ULB

#### **Emmanuel Mahieu**

Institut d'Astrophysique & Géophysique  
University of Liège (ULg)  
Groupe Infra-Rouge de Physique Atmosphérique et Solaire (GIRPAS)



### Auteurs

#### **Martine De Mazière**

avec la contribution de

**K. Clemer, B. Dils, F. Hendrick, C. Hermans,  
M. Kruglanski, M. Van Roozendael, C. Vigouroux**  
*BIRA-IASB*

**A. Cheymol, H. De Backer, A. Mangold, R. Van Malderen**  
*KMI-IRM*

**M. Carleer, P.F. Coheur, S. Fally, J. Vander Auwera**  
*ULB*

**P. Demoulin, P. Duchatelet, E. Mahieu**  
*ULg*



BELGIAN SCIENCE POLICY



Rue de la Science 8  
Wetenschapsstraat 8  
B-1000 Brussels  
Belgium  
Tel: +32 (0)2 238 34 11 – Fax: +32 (0)2 230 59 12  
<http://www.belspo.be>

Contact person:  
*Mrs Martine Vanderstraeten* : +32 (0)2 238 36 10  
Project Website: <http://www.oma.be/AGACC/Home.html>

Neither the Belgian Science Policy nor any person acting on behalf of the Belgian Science Policy is responsible for the use which might be made of the following information. The authors are responsible for the content.

No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without indicating the reference:

M. De Mazière, H. De Backer, M. Carleer, E. Mahieu, P. Demoulin, P. Duchatelet, A. Cheymol, K. Clemer, P.F. Coheur, B. Dils, S. Fally, F. Hendrick, C. Hermans, M. Kruglanski, A. Mangold, J. Vander Auwera, R. Van Malderen, M. Van Roozendaal, C. Vigouroux, - ***Exploitation avancée de mesures au sol pour l'étude de la chimie atmosphérique et du climat «AGACC»***. Rapport Final Phase 1 - Résumé. Brussels : Belgian Science Policy 2009 – 6 p. (Research Programme Science for a Sustainable Development)

Le projet AGACC (Exploitation avancée de mesures au sol pour l'étude de la chimie atmosphérique et du climat) rejoint la recherche scientifique internationale en ce qui concerne les problèmes environnementaux importants, comme le changement climatique et la dégradation de la qualité de l'air.

On a pu démontrer qu'il existe un lien étroit entre la composition chimique de l'atmosphère – aussi bien la troposphère que la stratosphère - et le climat. La qualité de l'air est déterminée par la composition de la couche limite et de la basse troposphère, ainsi que par les émissions sous-jacentes.

C'est pourquoi AGACC exploite les observations passées et actuelles effectuées à partir du sol à Uccle (50.5°N, 4°E), Jungfraujoch (ISSJ, 46.5°N, 8°E) et Ile de La Réunion (21°S, 55°E) afin de mettre en évidence les changements chimiques qui ont un impact sur le climat et/ou sur la qualité de l'air de notre planète. Sont en particulier ciblées la détection et la quantification d'un certain nombre de constituants atmosphériques qui n'ont pas encore été examinés en détail, parce qu'ils requièrent des méthodes de détection avancées.

Plusieurs de ces techniques avancées de détection sont maîtrisées dans le consortium AGACC. En outre, une bonne synergie entre les diverses méthodes d'observation existe et est exploitée dans le projet, comme le démontre le présent rapport. Il faut également mentionner qu'AGACC bénéficie de l'implication de ses partenaires dans différents programmes de recherche internationaux - en particulier le NDACC (the Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) et l'Action COST WAVACS (Atmospheric Water Vapour and the Climate System ; Action ES0604) qui a commencé en 2007

Le projet est structuré selon un certain nombre d'activités et d'ensembles de travail (workpackages): les objectifs particuliers sont indiqués ci-après, avec les résultats obtenus à ce jour à la fin de la première phase du projet (15/12/2005 - Avril 2008)

#### WP1000 Vapeur d'eau atmosphérique

La vapeur d'eau est le plus important des gaz à effet de serre. On sait déjà que la quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère change. Davantage de recherches sont nécessaires pour clarifier ces changements et leur origine. WAVACS est un exemple de l'attention accordée à l'heure actuelle à ce constituant sur la scène internationale. Un des défis majeurs est la mesure de la vapeur d'eau dans la haute troposphère/basse stratosphère, où existent de larges gradients verticaux. Une autre complication vient du fait que la variabilité spatiale et temporelle de l'abondance de la vapeur d'eau est très importante. La détermination des abondances isotopiques de la vapeur d'eau peut éclaircir les processus qui conditionnent sa distribution dans l'atmosphère.

La technique de télédétection qui utilise la spectrométrie à Transformée de Fourier infrarouge (FTIR) peut être utilisée pour déterminer ces abondances isotopiques. Des stratégies d'inversion pour déterminer la quantité et la distribution verticale de la vapeur d'eau atmosphérique au dessus d'Uccle, du Jungfraujoch et de l'Ile de la Réunion ont été développées à partir d'observations FTIR à ces trois sites. Des résultats prometteurs ont été obtenus sur les 3 sites, aussi bien pour les isotopes primaires que secondaires ( $H_2^{16}O$ ,  $H_2^{18}O$ , HDO). Des comparaisons avec des données – bien que préliminaires - de l'instrument satellite IASI ont démontré la complémentarité des deux jeux de données et la nécessité d'une analyse commune. La détection précise de la vapeur d'eau par la technique FTIR est une activité à poursuivre, car cette technique offre la possibilité de détecter en même temps les isotopes qui nous livrent des informations à propos du transport et des processus dynamiques.

A Uccle, les profils (jusqu'à 8 à 12 km d'altitude) et les colonnes totales de vapeur d'eau ont été comparés avec divers autres instruments (radiosondages, données CIMEL, mesures par GPS). Les biais observés sont toujours inférieurs à 20%. La recherche sur ces disparités sera poursuivie, et des stratégies optimales d'inversion de données seront définies.

A Uccle, des séries temporelles de radiosondages existent depuis 1990. On sait que ces mesures sont contaminées par des artefacts. La méthode développée par Leiterer (2005) a été considérée comme la meilleure pour corriger ces artefacts. Après son application aux

sondages à Uccle, des évaluations préliminaires des tendances à long terme de l'humidité relative dans la troposphère haute et à la tropopause ont été faites. Avant 2001, on observe un accroissement à un taux de 0.97%/an, suivi, après 2001, d'une forte diminution, à raison de -3.57%/an. Ces changements de l'humidité relative semblent être causés par une hausse/baisse de la hauteur de tropopause, dont les raisons n'ont pas encore été identifiées. De prochains travaux incluront la recherche des variations temporelles et spatiales de l'abondance en vapeur d'eau atmosphérique.

#### WP1200 Aerosol

L'instrument CIMEL a été installé à Uccle (50.5°N, 4°E) durant l'été 2006. Le photomètre solaire a correctement fonctionné de juillet 2006 à septembre 2007. D'octobre 2007 à février 2008, l'instrument a été recalibré à Carpentras (44°N, 5°E). Depuis mars 2008, le photomètre solaire ainsi recalibré est à nouveau opérationnel. Les données mesurées, comme par exemple, la densité optique des aérosols (AOD), la distribution de tailles des aérosols et le contenu intégré en vapeur d'eau (IWV), sont disponibles sur le site internet d'AERONET (<http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>), et ont depuis été utilisées dans diverses études, dont une qui les compare à des données d'aérosols issues de l'instrument Brewer à Uccle.

Un nouvel instrument MAXDOAS a été construit, avec une configuration optimisée permettant la détermination de l'épaisseur optique des aérosols et de leurs propriétés optiques. Cet instrument permet d'observer le rayonnement solaire diffusé et direct ; pour ce dernier, l'instrument utilise un pointeur solaire. Les premiers tests de cet instrument sont en cours à Uccle. Une première version d'un algorithme d'inversion des aérosols à partir des spectres MAXDOAS a également été développée. Elle permet d'inverser des profils verticaux d'extinction par les aérosols ainsi que l'épaisseur optique totale de ces derniers, en se basant sur les mesures de colonnes obliques de la densité d'O<sub>4</sub> (en utilisant la technique DOAS) ainsi que sur les intensités relatives. Une amélioration importante de cet algorithme, comparativement aux algorithmes d'inversion rapportés précédemment, est l'implémentation du code de transfert radiatif LIDORT dans le modèle direct. Ceci permet un calcul analytique des fonctions de poids. La méthode d'estimation optimale a été utilisée pour résoudre le problème d'inversion. L'algorithme a été testé avec succès sur des spectres simulés. Les tests indiquent qu'on obtient quatre degrés de liberté pour l'inversion des profils d'aérosols. L'algorithme sera bientôt testé sur des spectres réels, et les résultats seront comparés avec les données CIMEL et Brewer.

#### WP1300 Gaz en traces liés au climat

Le formaldéhyde (H<sub>2</sub>CO) est un des composés carbonyles les plus abondants et un composant central dans l'oxydation des composés organiques volatils (COV). Il représente la totalité des COV oxydés. Sa mesure peut aider à contraindre les émissions des COV dans les modèles et constitue un support aux mesures de contrôle de la qualité de l'air. Les concentrations de NO<sub>x</sub> et COV déterminent la production de l'ozone troposphérique, un gaz à effet de serre dans la troposphère. Les sources de H<sub>2</sub>CO sont l'oxydation de méthane, l'oxydation biogénique des COV (isoprène), l'oxydation des hydrocarbures anthropogéniques, et la combustion de la biomasse. Sa destruction se fait par l'oxydation des radicaux OH et par photolyse. H<sub>2</sub>CO est une source majeure de CO.

Plusieurs stratégies ont été développées pour inverser H<sub>2</sub>CO des spectres MAXDOAS et FTIR, au dessus d'Uccle et de l'île de la Réunion. Pour ces deux stations, les résultats d'inversion de colonnes troposphériques de H<sub>2</sub>CO s'accordent très bien en ce qui concerne les relevés de variabilités diurne, journalière et saisonnière. Il y a également un bon accord avec les données corrélatives GOME ou SCIAMACHY, inversées indépendamment tout en utilisant la technique DOAS. Le léger biais observé entre les colonnes MAXDOAS ou les données SCIAMACHY et les colonnes FTIR trouve probablement son origine dans les incertitudes spectroscopiques. Au Junfraujoch, où les colonnes de H<sub>2</sub>CO sont à peu près 4 fois plus petites qu'à l'île de la Réunion, un dispositif expérimental particulier a permis de produire des résultats fiables. Des séries temporelles de décembre 2005 à février 2007 montrent clairement une variation saisonnière avec un minimum pendant l'hiver. Des

comparaisons des données observationnelles avec des simulations issues du modèle IMAGES sont en cours.

Le méthane ( $\text{CH}_4$ ) est le troisième gaz à effet de serre, après  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ . L'information sur ses espèces isotopiques peut fournir des indications concernant l'origine et l'âge de la masse d'air sondée. Plusieurs stratégies d'inversion fructueuses pour la détection de  $^{13}\text{CH}_4$  ont été développées au Jungfraujoch, et ont été comparées entre elles. La stratégie recommandée utilise 1 micro-fenêtre dans la région sensible du détecteur MCT, et fournit une bonne sensibilité jusqu'à 14 km d'altitude. Les inversions de  $\text{CH}_3\text{D}$  sont plus difficiles à cause d'interférences importantes avec la vapeur d'eau. Deux stratégies d'inversion fructueuses ont été développées au Jungfraujoch. Une des stratégies basées sur plusieurs micro-fenêtres a d'ores et déjà été vérifiée avec succès à l'île de la Réunion pour des spectres enregistrés à angle zénithal élevé, malgré des interférences très significatives dues à la vapeur d'eau. Le rapport isotopique  $\delta\text{D}$  ainsi déduit semble se comporter comme prévu. La deuxième stratégie, basée sur un traitement simultané de plusieurs spectres, sera testée plus tard.

Il a également été possible d'inverser des séries temporelles de concentrations de cyanure d'hydrogène (HCN) au Jungfraujoch, en utilisant une stratégie basée sur un fit simultané de 5 raies d'absorption de HCN dans la région spectrale de  $3260\text{-}3310\text{ cm}^{-1}$ . La source principale de HCN serait la combustion de la biomasse, ce qui en fait un très utile révélateur des incendies. L'oxydation par le radical OH fait partie des processus provoquant sa destruction, même si l'hypothèse de son absorption par les océans est considérée comme son principal processus de destruction. La série temporelle de HCN au Jungfraujoch montre une signature importante de l'apport de produits de combustion de la biomasse en 1998. La comparaison des séries temporelles de colonnes partielles entre 7 et 20 km d'altitude au dessus du Jungfraujoch avec des colonnes partielles corrélatives provenant de l'instrument ACE-FTS démontre un excellent accord. La variation saisonnière en particulier, avec un maximum en juillet, est observée de façon identique dans les 2 séries temporelles. Davantage de recherches seront nécessaires pour pouvoir inverser HCN des spectres FTIR de l'île de la Réunion, en raison des interférences plus importantes avec la vapeur d'eau.

L'Acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) est une espèce parmi les hydrocarbures non méthaniques (NMHCs) qui peut être détectée par technique FTIR. Comme produit d'incinération et de combustion de la biomasse, l'acétylène est émis en surface puis transporté et brassé dans la troposphère. Le processus majeur de destruction de  $\text{C}_2\text{H}_2$  se fait par réaction avec OH. Nous avons démontré que l'acétylène peut être inversée à partir des spectres FTIR au Jungfraujoch, en utilisant quatre raies d'absorption situées aux environs de  $3251, 3255, 3278$  et  $3305\text{ cm}^{-1}$ . Les séries temporelles des colonnes troposphériques au dessus du Jungfraujoch permettent la caractérisation de la forte variation saisonnière de  $\text{C}_2\text{H}_2$ , avec des colonnes maximales observées généralement autour de mi-février. En moyenne, l'amplitude crête-à-crête de la variation saisonnière s'élève à presque 90% de la colonne moyenne annuelle. L'augmentation observée pour HCN en 1998 suite à la combustion de biomasse, va de pair avec celle observée dans les séries temporelles de  $\text{C}_2\text{H}_2$ , comme c'est le cas également pour les données de CO et  $\text{C}_2\text{H}_6$ . La comparaison des séries temporelles des colonnes partielles entre 7 et 17 km d'altitude en provenance de l'instrument FTIR basé au Jungfraujoch et l'instrument satellite ACE-FTS, montre un accord raisonnable, malgré le fait que la seconde série semble avoir un biais positif, surtout pendant l'été. Pour le moment, la comparaison couvre la période de début 2004 jusqu'à fin 2007. Il sera nécessaire d'étendre la série temporelle des données ACE-FTS pour confirmer ces premières conclusions.

#### WP 1400 Etudes de faisabilité

L'Éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) est issu d'une variété de sources anthropogéniques (ex. voitures en milieu urbain) et naturelles (ex. plantes, volcans, feux de forêts). Il est difficile de détecter  $\text{C}_2\text{H}_4$  dans les spectres FTIR, étant donné sa très courte durée de vie chimique, et plus particulièrement à

un site de mesure situé en haute altitude comme c'est le cas du Jungfraujoch. Cependant, nous avons démontré qu'il est possible de clairement détecter les absorptions d'éthylène dans les spectres FTIR au Jungfraujoch lors d'évènements spéciaux, tels que, par exemple, lors de combustion de biomasse importante, lorsque l'abondance en  $C_2H_4$  est 4 fois supérieure à la moyenne.

D'autres études de faisabilité ont été initiées, examinant les absorptions de HCFC-142b ( $CH_3CClF_2$ ) dans des spectres enregistrés à soleil bas au Jungfraujoch. Plusieurs stratégies d'inversion ont été testées.

#### WP 2000 : ACQUISITION ET EXPLOITATION DES DONNEES DE SUPPORT

Des mesures spectroscopiques en laboratoire, en support à l'analyse des spectres atmosphériques, ont été poursuivies. L'accent a été mis sur la vapeur d'eau et sur ses isotopes, sur la zone d'absorption à 9 micromètres de l'acide formique ( $H_2CO_2$ ) ainsi que sur la bande 1-0 de  $^{13}C^{16}O$  à  $2096\text{ cm}^{-1}$ .

Des listes de raies de HDO ( $11500\text{-}23000\text{ cm}^{-1}$ ) et  $D_2O$  ( $8800\text{-}9520\text{ cm}^{-1}$ ) ont été générées. Des listes de raies expérimentales de HDO et  $D_2O$  qui couvrent la vaste gamme allant de  $5600$  à  $11600\text{ cm}^{-1}$  ont également été produites. Elles contiennent les positions de raie, les intensités, les coefficients d'élargissement propre et de l'air, ainsi que les déplacements suite à la pression, de même que leurs incertitudes. Dans la région du proche IR ( $4200\text{-}6600\text{ cm}^{-1}$ ), une liste complète de raies d'absorption a été produite pour les isotopes  $H_2^{16}O$ ,  $H_2^{17}O$ ,  $H_2^{18}O$  et HDO. Ces données sont accessibles à la communauté scientifique par internet (<http://www.ulb.ac.be/cpm>). Le continuum de la vapeur d'eau en dessous des lignes discrètes est à l'étude.

Une nouvelle base de données pour la région à 9 microns de l'acide formique a été générée : celle-ci est dorénavant distribuée comme une mise à jour de la base de données HITRAN et sera incluse dans la future version de GEISA.

Nos résultats pour les intensités de raies de  $^{13}C^{16}O$  sont en moyenne 1.5% plus élevés que ceux disponibles dans la base de données HITRAN, caractérisés par une incertitude allant de 2 à 5%. Cet excellent accord indique que la précision de la bande 1-0 des intensités de raies de  $^{13}C^{16}O$  dans HITRAN est probablement proche de 2 %.

Comme détaillé ci-dessus, nos investigations ont également utilisé des données auxiliaires et complémentaires, lorsque cela s'avérait nécessaire.

#### WP 3000 Valorisation des résultats

Tous ces résultats ont été présentés à des symposiums internationaux ou lors de réunions annuelles des groupes NDACC, UV-VIS et Infrarouge. Certaines publications avec comité de lecture ont également été produites. Nous attendons également beaucoup de bénéfice de l'Action COST WAVACS. Les résultats issus de mesures en laboratoire ont été ou seront intégrés dans des bases de données spectroscopiques internationales, telles que HITRAN et GEISA. Notre participation aux projets européens comme SCOUT-O3, GEOmon et HYMN démontre également la reconnaissance de notre expertise.