

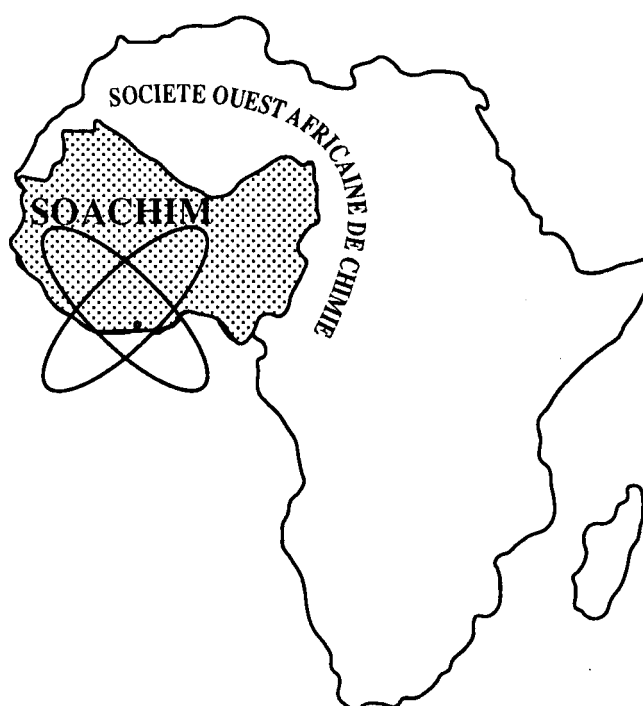
*Composition chimique de la partie soluble des
aérosols collectés dans la savane sèche de
Katibougou au Mali et dans la savane humide
de Lamto en Côte d'Ivoire.*

**Véronique Yoboué^{1*}, Justin Kouamé¹, Marcellin Adon¹,
Julien Bahino¹, Sékou Keita¹**

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2015), 039 : 11 - 22

20^{ème} Année, Juin 2015



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2

Cote INIST (CNRS France) : <27680>

Site Web: <http://www.soachim.org>

Composition chimique de la partie soluble des aérosols collectés dans la savane sèche de Katibougou au Mali et dans la savane humide de Lamto en Côte d'Ivoire.

Véronique Yoboué^{1*}, Justin Kouamé¹, Marcellin Adon¹, Julien Bahino¹, Sékou Keita¹

¹*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère et de Mécanique des Fluides, Université Félix Houphouët Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22 (Côte d'Ivoire).*

(Reçu le 20/05/2014 – Accepté après corrections le 10/06/2015)

Résumé : Cette étude réalisée dans le cadre du programme IDAF (IGAC-DEBITS-AFRICA) a permis la caractérisation chimique de la partie soluble des aérosols collectés en savane sèche à Katibougou et en savane humide à Lamto. Elle a porté sur 165 et 232 échantillons collectés respectivement à Katibougou de 1999 à 2003 et à Lamto de 1998 à 2004. Les ions organiques (HCOO^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$) et inorganiques (CO_3^{2-} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NH_4^+ , Cl^- , NO_3^-) ont été analysés par chromatographie ionique. La composition chimique moyenne annuelle des aérosols de Katibougou montre une prédominance de l'ion carbonate CO_3^{2-} ($2.15 \mu\text{g.m}^{-3}$) suivi des ions calcium Ca^{2+} ($0.81 \mu\text{g.m}^{-3}$) et sulfate SO_4^{2-} ($0.75 \mu\text{g.m}^{-3}$). A Lamto, l'ion SO_4^{2-} ($1.05 \mu\text{g.m}^{-3}$) est le plus abondant suivi des ions CO_3^{2-} ($0.46 \mu\text{g.m}^{-3}$) et NO_3^- ($0.37 \mu\text{g.m}^{-3}$). Les ions organiques sont à l'état de trace. Les concentrations moyennes mensuelles varient en fonction des sources et des saisons. On note une anti-corrélation entre les concentrations obtenues et la pluviométrie. A partir des concentrations moyennes annuelles des ions azotés (NO_3^- et NH_4^+), nous avons estimé le dépôt particulaire d'azote à $0.12 \text{ kgN.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ à Katibougou et à Lamto. Ce dépôt est négligeable et représente 1.2 % du dépôt total d'azote (gazeux, particulaire et humide).

Mots clefs : IDAF, aérosols, savane sèche, savane humide, dépôt particulaire, azote

Chemical composition of the soluble fraction of aerosols collected in the dry savanna of Katibougou in Mali and in the wet savanna of Lamto in Côte d'Ivoire

Abstract: In the framework of the IDAF (IGAC-DEBITS-AFRICA) program, this study aims to characterize the chemical composition of the soluble part of aerosols collected in Katibougou (dry savanna) and Lamto (wet savanna). For this study, 165 samples of aerosols were collected in Katibougou over the period of 1999-2003 and 232 samples in Lamto from 1998 to 2004. The organic (HCOO^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$) and inorganic (CO_3^{2-} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NH_4^+ , Cl^- , NO_3^-) ions were analyzed by ionic chromatography in aqueous phase. The annual average concentrations show that at Katibougou, the most abundant ion is the carbonate CO_3^{2-} ($2.15 \mu\text{g.m}^{-3}$) followed by the calcium Ca^{2+} ($0.81 \mu\text{g.m}^{-3}$) and the sulfate SO_4^{2-} ($0.75 \mu\text{g.m}^{-3}$). At Lamto, the dominant ion is SO_4^{2-} followed by CO_3^{2-} and NO_3^- (nitrate), with concentrations ($1.05 \mu\text{g.m}^{-3}$; $0.46 \mu\text{g.m}^{-3}$; $0.37 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectively). The organic ions concentrations are very low. The monthly average concentrations vary according to the aerosols sources and to the seasons. There is an anti-correlation between the measured concentration and the average precipitation. By using the annual average concentrations of nitrogen compounds (NO_3^- and NH_4^+), the nitrogen dry deposition of particulate was estimated at $0.12 \text{ kgN.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ in both ecosystems. This deposition is negligible and represents less than 1.2% of the total nitrogen deposition (gaseous, particulate and wet).

Keywords: IDAF, aerosols, wet savanna, dry savanna dry particulate deposition, nitrogen.

* Auteur de Correspondance : Véronique YOBOUE : Email : yobouev@hotmail.com

1. Introduction

L'évolution de la composition chimique de l'atmosphère et l'impact de ses changements sur l'environnement représentent une problématique scientifique majeure, particulièrement en région tropicale. L'étude des dépôts atmosphériques est essentielle pour une meilleure compréhension des mécanismes qui gouvernent la composition chimique de l'atmosphère afin de quantifier l'impact tant positif que négatif de ces dépôts sur notre écosystème. Notre travail s'inscrit dans les objectifs du réseau de mesure IDAF (IGAC-DEBITS-AFRICA) qui est la composante africaine du réseau international de chimie atmosphérique IGAC/DEBITS. Ces principaux objectifs sont entre autres l'étude des dépôts secs et humides des composés chimiques (azote, carbone, acide organique et soufre) en relation avec leur origine naturelle et anthropique à l'échelle des principaux écosystèmes du continent africain et l'identification des facteurs et des mécanismes physico-chimiques qui régulent ces dépôts. Pour atteindre ces objectifs, le réseau IDAF s'est doté de dix (10) stations représentatives des principaux écosystèmes africains (savane sèche, savane humide et forêt) dont sept (7) en Afrique de l'Ouest et Central et trois (3) en Afrique du sud (**Figure 1**).

Ce travail a pour objectif principal la caractérisation chimique de la partie soluble des aérosols collectés à Katibougou en savane sèche (Mali) et Lamto en savane humide (Côte d'Ivoire). Une étude comparative de la composition chimique des aérosols collectés le long du transect savane sèche-savane humide-forêt sera faite en relation avec les sources.

2. Caractéristiques climatologiques et géographiques des stations de mesures

2.1. La station de Katibougou (écosystème savane sèche)

2.1.1. Localisation du site

La station IDAF de Katibougou se trouve à 60 km au Nord-Est de Bamako, la capitale du Mali. Elle est située au sein de la station météorologique de Koulikoro à 12°57' de latitude Nord et à 07°32' de longitude Ouest avec une altitude de 290 m. Cette station est représentative de l'écosystème savane sèche de la zone soudano-sahélienne. Cet écosystème est très peu perturbé par les pollutions d'origines anthropiques provenant des villes de Bamako et de Koulikoro. Les principales sources d'émissions de gaz et de particules autour de la station sont la source terrigène (dust), la source agropastorale (agriculture et élevage), les feux de savane et les feux domestiques.

2.1.2. Caractéristiques climatologiques

La région de Katibougou a un climat semi-aride caractérisé par deux saisons : une saison sèche de Novembre à Avril et une saison humide de Juin à Septembre ^[2]. La pluviométrie annuelle moyenne est de 514 mm d'eau avec un maximum observé au mois d'Août. Les saisons sont déterminées par la position du F.I.T ^[3] qui atteint ses positions extrêmes à deux périodes de l'année. En Janvier, elle se situe au sud de la station (5°N) qui se trouve alors dans le flux d'harmattan. En Juillet, elle se situe au nord de la station qui reçoit alors les précipitations apportées par le flux de la mousson africaine.

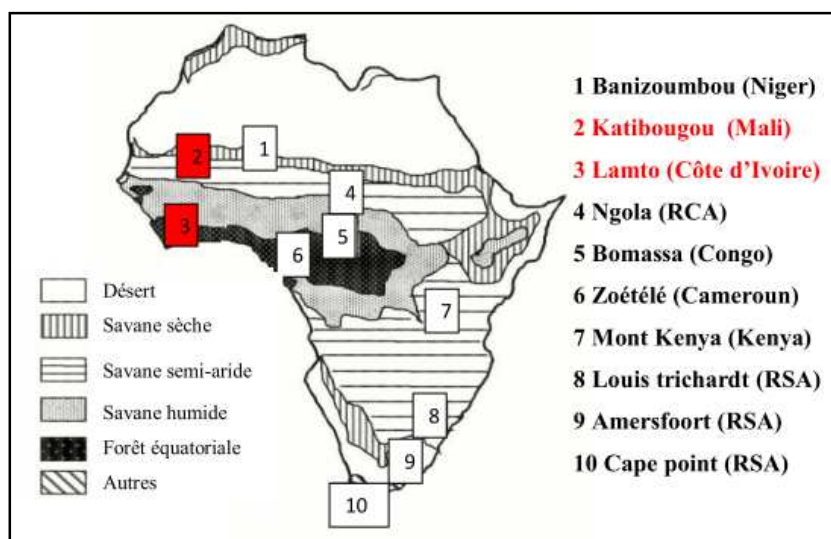


Figure 1 : Carte de végétation et de répartition des dix stations du réseau IDAF [1].

2.2. La station de Lamto (écosystème savane humide)

2.2.1. Localisation du site

La station IDAF de Lamto est située en Côte d'Ivoire sur l'axe Nord-Sud à 160 km d'Abidjan dans le 'V' Baoulé^[3]. Elle est implantée dans la réserve naturelle de Lamto située à 06°13' de latitude Nord et à 05°02' de longitude Ouest^[4] à une altitude de 105 m. La réserve écologique de Lamto s'étend sur 2700 ha et correspond aux savanes de type guinéen. La végétation de la station de Lamto est constituée d'une mosaïque de savanes séparées par des forêts-galeries dans les bas-fonds^[5,6]. Cette station est représentative de l'écosystème savane humide. Les sources d'émission de gaz et particules sont les mêmes qu'à Katibougou avec des amplitudes différentes.

2.2.2. Caractéristiques climatologiques

La station de Lamto se trouve dans une zone climatologique frontière entre les zones climatiques du sud et du centre, ce qui lui confère un climat chaud et pluvieux. La pluviométrie moyenne annuelle varie de 1083mm à 1486 mm sur la période d'étude (1998-2004) avec une moyenne annuelle de 1272 mm. Le climat y est déterminé par la position du F.I.T qui atteint ses positions maximales entre 5°N et 10°N^[6,7]. Ainsi on distingue deux grandes saisons (la saison sèche et la saison humide). La saison humide s'étend d'Avril à Octobre où la station est sous l'influence de la masse d'air océanique (mousson africaine) chargée d'aérosols marins et d'humidité^[3]. La saison sèche se situe de Novembre à Mars, période durant laquelle la station est sous l'influence de l'harmattan provenant du Sahara et chargé de poussières désertiques. Le mois d'Août représente l'intra saison.

3. Protocole de collecte et d'analyse des échantillons d'aérosol

3.1. Protocole de collecte des échantillons d'aérosol

Pour l'étude du dépôt particulaire, le réseau IDAF a élaboré une technique de collecte des particules pour toutes ses stations. La collecte des particules se fait en utilisant un système autonome appelé armoire de prélèvement équipé d'une batterie de 12 volts, d'une pompe, d'un compteur à gaz, d'un débitmètre à bille réglable et d'un porte filtre contenant un filtre téflon pesé. L'armoire est placée 3 à 4 m au-dessus du niveau du sol. Le prélèvement se fait en pompant un volume d'air au

travers d'un filtre téflon nucléopore de 37 mm de diamètre et de 0.2 µm de diamètre des pores. Le système de pompage fonctionne en continu pendant 24h avec un débit horaire moyen de 500 L/h. Les prélèvements sont effectués une fois par semaine et chaque échantillon est retiré et soigneusement conservé au réfrigérateur afin d'éviter toute pollution ou dégradation. Tous les échantillons ainsi collectés sont envoyés au Laboratoire d'Aérodologie de Toulouse pour y être analysés. Cette technique de prélèvement a progressivement été installée sur les stations du réseau IDAF. Ainsi la collecte des échantillons a débuté en 1998 à Lamto et en 1999 à Katibougou. Ce système de collecte en continu et sans spéciation de taille a été remplacé progressivement à partir de 2003 par un échantillonnage par spéciation de taille PM2.5 et PM10 (technique en vigueur jusqu'à ce jour). Les prélèvements se sont donc arrêtés en 2003 à la station de Katibougou et en 2004 à la station de Lamto.

3.2. Protocole d'analyse des échantillons d'aérosol

Afin de déterminer la teneur en ions organiques et inorganiques de la partie soluble des échantillons d'aérosol, chaque filtre téflon est retiré du porte filtre et plongé dans 12 ml d'eau pure. Pendant 15 min, les échantillons d'aérosol sont extraits de ce bain d'eau par agitation aux ultrasons avec une puissance 18 MW. La solution obtenue est analysée par chromatographie ionique en phase liquide afin de déterminer les concentrations des ions organiques (HCOO^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$) et inorganiques (CO_3^{2-} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NH_4^+ , NO_3^- , Cl^-) composant l'aérosol. L'appareil utilisé est un chromatographe DIONEX MODEL QIC. La précision des mesures est de l'ordre de 10%. Les procédures de collecte et d'analyse des échantillons dans le réseau IDAF sont conformes aux standards internationaux. Les résultats des analyses sont contrôlés par le programme WMO/GAW (World Meteorological Organization / Global Atmospheric Watch) et sont disponibles sur le site [www.http://qasac-america.org/](http://qasac-america.org/)

4. Composition chimique des aérosols collectés dans l'atmosphère des stations de Katibougou et de Lamto.

Les aérosols issus des zones de savane sèche (Katibougou) au Mali et de savane humide (Lamto) en Côte d'Ivoire dépendent à la fois des sources d'émissions (terrigène, marine, biogénique, feux de biomasse, etc.) et du déplacement saisonnier des

masses d'air. L'objectif principal de cette étude est d'analyser l'évolution temporelle du contenu chimique de la partie soluble des aérosols atmosphériques présents dans ces deux écosystèmes en lien avec leurs différentes sources d'émissions. Cette étude permettra aussi d'évaluer le dépôt particulaire d'azote à la surface de ces deux écosystèmes.

La composition chimique de la partie soluble des aérosols prélevés sur cinq années d'étude (1999-2003) à Katibougou et sept années (1998 à 2004) à Lamto, a été déterminée. Nous avons obtenu sur la période d'étude à Katibougou (savane sèche), 165 échantillons dont 38, 32, 38, 34 et 24 respectivement en 1999, 2000, 2001, 2002 et 2003, représentant un volume total d'air pompé de 2750 m³. De même pour la station de Lamto en savane humide, 322 échantillons ont été obtenus dont 30, 47, 52, 51, 52, 38 et 52 respectivement en 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003 et 2004, représentant un volume total de 11247 m³ d'air pompé. Le nombre d'échantillons peut varier d'une année à l'autre par le fait du disfonctionnement des appareils (pompe ou compteur) et des coupures d'électricité (cas plus fréquent à Katibougou).

4.1. Caractéristiques moyennes annuelles et interannuelles

Les concentrations moyennes annuelles des différentes espèces chimiques contenues dans la partie soluble de l'aérosol collecté à Lamto et à Katibougou sont représentées sur la **figure 2**. L'analyse de la composition chimique des aérosols collectés dans les stations de Katibougou en savane sèche et de Lamto en savane humide, montre que les espèces chimiques les plus abondantes sont les mêmes dans les deux stations. En effet, les ions majeurs à Katibougou sont, par ordre de concentrations décroissantes, l'ion carbonate (CO₃²⁻: 2.15 µg.m⁻³), l'ion calcium (Ca²⁺: 0.81 µg.m⁻³), l'ion sulfate (SO₄²⁻: 0.75 µg.m⁻³) et l'ion nitrate (NO₃⁻: 0.61 µg.m⁻³). Ces espèces majeures sont suivies des espèces chimiques mineures dont les concentrations sont comprises entre 0.31 µg.m⁻³ pour l'ion potassium (K⁺) et 0.01 µg.m⁻³ pour l'ion magnésium (Mg²⁺).

A la station de Lamto, on retrouve les mêmes ions majeurs avec cette fois-ci le sulfate (1.05 µg.m⁻³) qui prédomine suivi du nitrate (0.66 µg.m⁻³), du carbonate (0.46 µg.m⁻³) et du calcium (0.35 µg.m⁻³). A ces ions on peut aussi ajouter Na⁺ (0.37 µg.m⁻³) et K⁺ (0.31 µg.m⁻³) dont les niveaux de concentrations sont aussi relativement élevés. Les espèces mineures à Lamto sont, par ordre de concentration décroissante, les ions suivants :

Cl⁻, C₂O₄²⁻, NH₄⁺, Mg²⁺. Les concentrations des ions organiques sont, dans les 2 stations, de l'ordre de 10⁻² µg.m⁻³.

L'ion propionate (C₂H₅COO⁻) est à l'état de trace dans les deux écosystèmes avec une concentration de l'ordre de 10⁻⁴ µg.m⁻³.

Le bilan ionique annuel total moyenné sur chaque période d'étude montre que l'atmosphère de la station de Katibougou (5.29 µg.m⁻³) est plus chargée en aérosols que celui de Lamto (3.89 µg.m⁻³). L'ion oxalate (C₂O₄²⁻: 0.17 µg.m⁻³) et l'ion ammonium (NH₄⁺: 0.14 µg.m⁻³) ont des concentrations identiques dans les deux écosystèmes (savane sèche ou savane humide). Ceci s'explique par le fait que ces deux ions sont émis par la source agropastorale et les feux de savane à des amplitudes différentes. En effet, la source agropastorale plus importante à Katibougou est compensée par la source feux de savane qui y est moins importante. Tandis qu'à Lamto, les feux de savane qui sont très importants sont compensés par la source agropastorale qui est relativement faible. En savane sèche, on constate que l'ion carbonate représente 41 % des ions contenus dans la partie soluble des aérosols. Tandis qu'à Lamto en savane humide, il ne représente que 12 % de la charge ionique. L'ion sulfate prédomine à Lamto, et représente 27 % de la masse ionique contre 14 % à Katibougou.

Les variations interannuelles des concentrations d'aérosols sont représentées sur la figure 3. L'étude interannuelle nous a permis de constater qu'à la station de Lamto, les concentrations des différentes espèces chimiques sont pratiquement constantes d'une année à l'autre. Cependant, on observe quelques variations pour certaines espèces chimiques telles que l'ion sulfate (SO₄²⁻), l'ion carbonate (CO₃²⁻) et l'ion chlorure (Cl⁻). En effet, les concentrations minimales sont enregistrées en 1999 et en 2000 pour l'ion chlorure (0.17 µg.m⁻³). En 2002, les concentrations étaient minimales pour les ions nitrate (0.47 µg.m⁻³) et sulfate (0.68 µg.m⁻³). Les concentrations maximales ont été mesurées en 2004 pour l'ion sulfate (1.3 µg.m⁻³) et en 2002 pour l'ion carbonate (0.9 µg.m⁻³). L'étude du bilan annuel montre qu'en savane humide (Lamto), sur la période 1998-2004, la charge ionique la plus faible a été enregistrée en 1999 avec 3.29 µg.m⁻³. L'année la plus chargée en aérosol est l'année 2004. Le bilan ionique de l'année 2003 est aussi élevée (4.25 µg.m⁻³) et pratiquement égale à celui de l'année 2004 (4.3 µg.m⁻³). A la station de Katibougou, on remarque une variation du bilan ionique total. En effet, sur les deux dernières années d'étude

(2002 et 2003), il y a une baisse du bilan ionique total qui passe de $7.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2001 à $3.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $4.04 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivement en 2002 et 2003. En

dehors de ces deux dernières années où les concentrations sont faibles, on constate que les concentrations des différentes espèces chimiques varient faiblement.

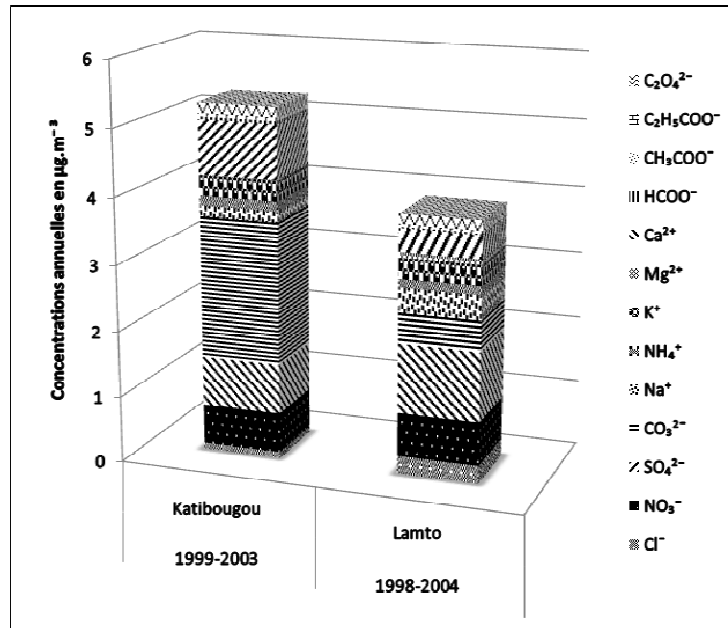


Figure 2 : Concentrations annuelles moyennées sur les deux périodes d'étude des espèces chimiques contenues dans la partie soluble de l'aérosol collecté à Katibougou et à Lamto.

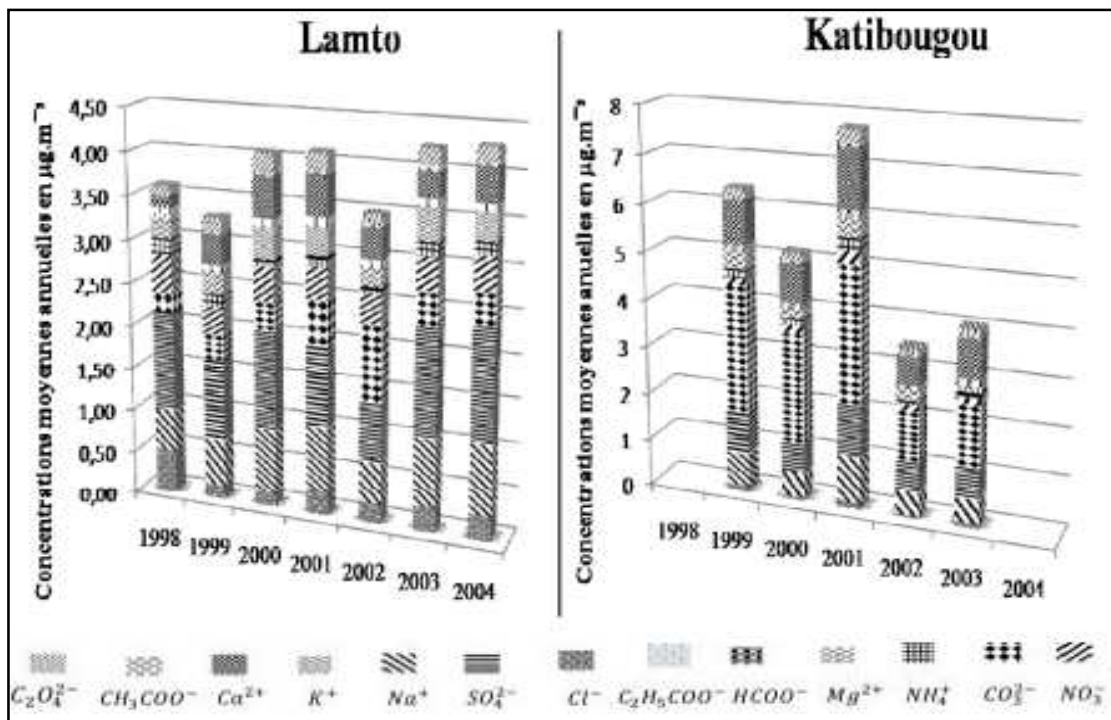


Figure 3 : Concentrations moyennes annuelles des espèces chimiques contenues dans la partie soluble des aérosols collectés à Katibougou et à Lamto.

4.2. Estimation du dépôt sec particulaire annuel dans les stations de Katibougou et de Lamto

Le dépôt sec se définit par un transfert vertical d'espèces gazeuses ou particulaires vers la surface et par une rétention ou une destruction à ce niveau [8]. Par opposition au dépôt humide, le dépôt sec est permanent et constitue le principal processus de transfert de particules atmosphériques vers le sol [9,10]. L'estimation du dépôt sec est cruciale dans l'étude des composés biogéochimiques et est l'un des objectifs majeurs du réseau IDAF. Le dépôt permet de débarrasser l'atmosphère de ses polluants et oxydants. Ce transfert de particules atmosphériques vers la surface terrestre a un impact important sur l'état de la végétation, sur les sols, sur les eaux de surface (acidification) [11] et sur la santé humaine et animale [12]. Connaissant la vitesse de dépôt de chaque particule, on peut estimer le dépôt sec par la formule (1) suivante :

$$D_s = C_x \cdot V_d \quad (1)$$

Où D_s : est le dépôt sec de l'espèce chimique x (en $g \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$) ;

V_d : est la vitesse de dépôt sec calculée (en $cm \cdot s^{-1}$) ;

C_x : est la concentration moyenne annuelle de l'espèce chimique x (en $\mu g \cdot m^{-3}$).

Le principal facteur influençant le dépôt sec particulaire est la taille des particules atmosphériques. Pour des particules de taille inférieure à $0.05 \mu m$, le transport se fait par agitation brownienne de manière analogue à la diffusion moléculaire des gaz. La vitesse de dépôt est minimale pour des particules de tailles comprises entre $0.1 \mu m$ et $1 \mu m$ avec des incertitudes d'au moins un ordre de grandeur pour les vitesses de dépôt, et cela même pour des couverts végétaux simples. Dans le cadre de cette étude, les aérosols ont été collectés à l'aide d'un filtre ne distinguant pas la taille des particules atmosphériques. Le dépôt sec a donc été estimé en utilisant une vitesse de dépôt moyenne de $0.15 \pm 0.05 cm \cdot s^{-1}$ [13].

En utilisant cette vitesse de dépôt pour toutes les espèces, on aboutit à une relation linéaire entre concentration et dépôt d'aérosols donnant ainsi les

mêmes interprétations qu'avec les concentrations. Il varie de $101.7 mg \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$ (CO_3^{2-}) à $0.47 mg \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$ (Mg^{2+}) à Katibougou et de $49.67 mg \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$ (SO_4^{2-}) à $0.95 mg \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$ ($HCOO^-$) à Lamto. Cependant, l'impact de ces substances chimiques sur l'environnement et particulièrement celui des composés azotés nous conduit à accorder un intérêt particulier au dépôt sec total d'azote. En effet, la pollution azotée est la pollution par toutes les formes nocives de l'azote pour l'eau, l'air, les sols ou les écosystèmes. Cet azote est produit par l'élevage, les pratiques agricoles (épandage d'engrais) et le transport des NO_x . Elle se manifeste principalement par l'eutrophisation, ou la dystrophisation qui apparaît quand il y a surabondance d'azote en général dans le milieu liquide, car les nitrates sont très solubles dans l'eau.

Le dépôt sec particulaire total d'azote est la somme du dépôt particulaire d'azote apporté par les ions nitrate (NO_3^-) et ammonium (NH_4^+). Ainsi, dans le tableau I sont résumées les valeurs de dépôt particulaire d'azote dans les 2 stations. On remarque que le dépôt sec particulaire d'azote à Lamto ($0.115 kgN \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$) est de même ordre de grandeur que celui de Katibougou ($0.116 kgN \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$). Cependant, les contributions des ions ammonium et nitrate au dépôt sec particulaire total d'azote varient en fonction des écosystèmes. L'ion nitrate a une contribution plus importante de 56 % et 59 % respectivement à Katibougou et Lamto. L'ion ammonium contribue à 44 % et 41 % respectivement à Katibougou et Lamto.

Le dépôt total d'azote est la somme des dépôts secs (gazeux et particulaires) et des dépôts humides. Les résultats du dépôt total d'azote dans les 3 principaux écosystèmes du réseau IDAF sont notés dans le Tableau II. On constate que dans les deux stations (Katibougou et Lamto), le dépôt sec particulaire d'azote est négligeable devant le dépôt sec gazeux et humide. Le dépôt sec particulaire d'azote obtenu à Katibougou constitue en effet 2.14 % du dépôt sec total d'azote (particulaire et gazeux) et 1.3 5 % du dépôt total d'azote (sec et humide). A Lamto, le dépôt sec particulaire d'azote représente 2.5 % du dépôt sec d'azote et 1.16 % du dépôt total d'azote (particulaire et gazeux).

Tableau I : Dépôt sec particulaire moyen annuel d'azote en $kgN \cdot ha^{-1} \cdot an^{-1}$ à Katibougou (savane sèche) sur la période de 1999-2003 et à Lamto (savane humide) sur la période 1998-2004.

Espèces chimiques	NH_4^+	NO_3^-	Total
Katibougou (1999-2003)	0.051 (44 %)	0.065 (56 %)	0.116
Lamto (1998-2004)	0.047 (41 %)	0.068 (59 %)	0.115

Tableau II : Bilan de dépôt d'azote (en kgN.ha⁻¹.an⁻¹) incluant le dépôt humide, et le dépôt sec sous forme gazeuse et particulaire (pourcentage de contribution de chaque type de dépôt au total) à l'échelle des trois stations représentant les principaux écosystèmes africains.

Ecosystèmes	Stations	Dépôt sec		Dépôt humide ** (NH ₄ ⁺ + NO ₃ ⁻)	Dépôt total
		Particulaire * (NH ₄ ⁺ + NO ₃ ⁻)	Gazeux ** (HNO ₃ +NH ₃ +NO ₂)		
Savane sèche	Katibougou (1999-2003)	0.116 (1.3%)	5.3 (61.5%)	3.2 (37.1%)	8.616
Savane humide	Lamto (1998-2004)	0.115 (1.2%)	4.6 (46.4%)	5.2 (52.4%)	9.915
Forêt	Zoétéélé (1998-2007)	0.087 (0.7%)	8.0 (63.05%)	4.6 (36.25%)	12.687

*Ce travail

** [2,14]

Sur le transect savane sèche-savane humide-forêt, on observe une croissance du dépôt total d'azote avec 8.616 kgN.ha⁻¹.an⁻¹ à Katibougou, 9.915 kgN.ha⁻¹.an⁻¹ à Lamto et 12.687 kgN.ha⁻¹.an⁻¹ à Zoétéélé au Cameroun. Le dépôt particulaire d'azote est négligeable dans les 3 écosystèmes et contrairement au dépôt total il décroît sur le transect savane sèche-savane humide-forêt. Le dépôt d'azote par voie gazeuse est prédominant dans les écosystèmes savane sèche et forêt avec des contributions respectives de 61.5 % à Katibougou et 63.05 % à Zoétéélé. A Lamto, le dépôt humide a une contribution plus importante (52.4 %) au dépôt total contrairement à Katibougou (37.1 %) et Zoétéélé (36.25 %).

4.3. Concentrations moyennes mensuelles et saisonnières des aérosols atmosphériques collectés à Katibougou sur la période de 1999 à 2003 et à Lamto de 1998 à 2004.

Dans cette partie nous étudierons l'évolution des concentrations moyennes mensuelles des espèces chimiques collectées dans les deux écosystèmes (savane sèche et savane humide). Les figures 4 et 5 montrent les évolutions temporelles des concentrations moyennes des espèces chimiques collectées à Katibougou et à Lamto ainsi que la pluviométrie mensuelle moyenne sur la période d'étude. L'analyse des figures 4 et 5 montre que les concentrations des différentes espèces chimiques collectées à Katibougou et à Lamto ont respectivement une variabilité quasi-identique

durant toute l'année. Cela pourrait s'expliquer par le fait que ces deux écosystèmes sont faiblement perturbés durant toute l'année ou que les sources d'émissions de ces différentes espèces chimiques sont restées constantes durant les périodes d'études. Cependant, nous notons qu'à Katibougou l'ion carbonate (CO₃²⁻) reste le plus abondant (quelques soient les mois de l'année) suivi respectivement des ions calcium (Ca²⁺), sulfate (SO₄²⁻) et nitrate (NO₃⁻). Par contre, à la station de Lamto, c'est l'ion sulfate (SO₄²⁻) qui est le plus abondant suivi respectivement des ions nitrate (NO₃⁻), des ions carbonate (CO₃²⁻) et des ions sodium (Na⁺).

De plus, nous avons relevé que les concentrations des ions à Katibougou et à Lamto atteignent deux valeurs maximales tout au long de l'année, en Mars et en Novembre pour Katibougou et en Février et Juillet pour Lamto. Par ailleurs, en tenant compte de la pluviométrie, on se rend compte qu'il y a une anti-corrélation entre les concentrations obtenues et la pluviométrie à Katibougou et à Lamto. Ainsi, les valeurs minimales de concentrations obtenues à Katibougou correspondent au maximum de pluviométrie (279 mm) en Août. En effet, pendant les saisons pluvieuses à Katibougou (Juin à Septembre) et à Lamto (Avril à Octobre) ^[14], on observe une diminution des concentrations des aérosols. Cela, s'explique par le lessivage important de l'atmosphère pendant la saison humide et par l'affaiblissement de certaines sources d'émissions notamment la source terrigène.

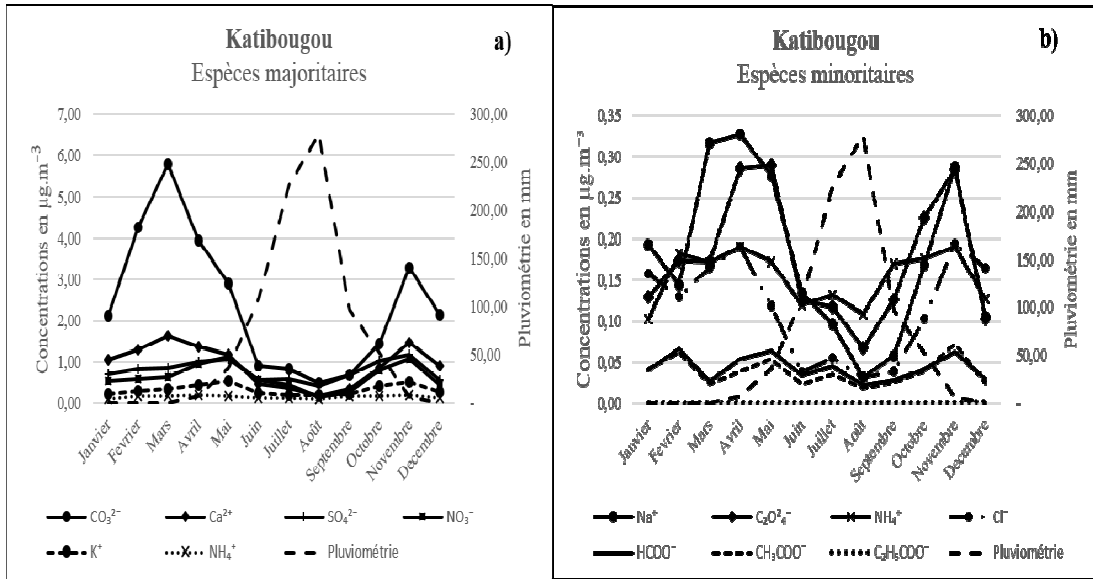


Figure 4 : Evolutions mensuelles moyennes des concentrations des ions mesurés dans la partie soluble des aérosols collectés à Katibougou de 1999 à 2003, (a) ions majeurs (b) ions mineurs

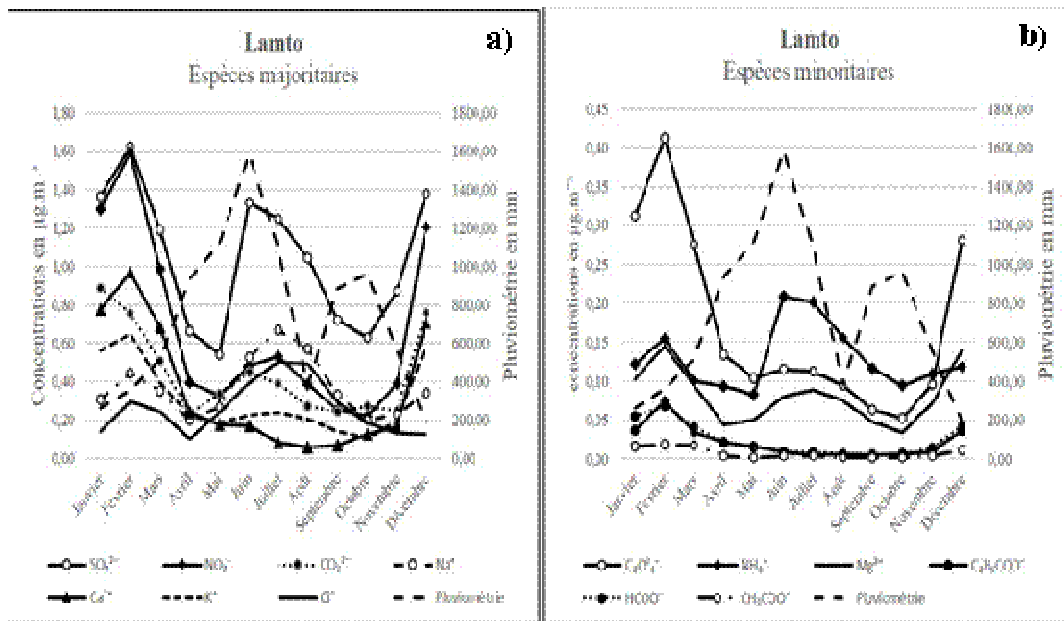


Figure 5 : Evolutions mensuelles moyennes des concentrations des ions mesurés dans la partie soluble des aérosols collectés à Lamto de 1998 à 2004, (a) ions majeurs (b) ions mineurs.

L'évolution mensuelle des concentrations est marquée par les saisons dans les 2 écosystèmes. Par conséquent une étude saisonnière nous permettra d'estimer les concentrations saisonnières (saison sèche- saison humide) et de faire une étude comparative à Katibougou et à Lamto. La figure 6 présente les concentrations moyennes saisonnières des différents ions mesurés dans la partie soluble des aérosols collectés dans les écosystèmes de la savane humide (Lamto) et de la savane sèche (Katibougou). L'analyse de la figure 6 nous montre

que les espèces chimiques majoritaires diffèrent d'une saison à l'autre et d'un écosystème à un autre. Nous notons un enrichissement de la majorité des ions en saison sèche dans les deux stations. A Lamto, on a un facteur d'enrichissement supérieur à 4 pour Ca^{2+} et un triplement des concentrations de l'ion nitrate (NO_3^-), de l'ion méthanoate ($HCOO^-$) et de l'ion éthanoate (CH_3COO^-). D'autres ions tel que le sulfate (SO_4^{2-}), le potassium (K^+), le carbonate (CO_3^{2-}) et l'oxalate ($C_2O_4^{2-}$) sont doublement enrichis pendant la saison sèche.

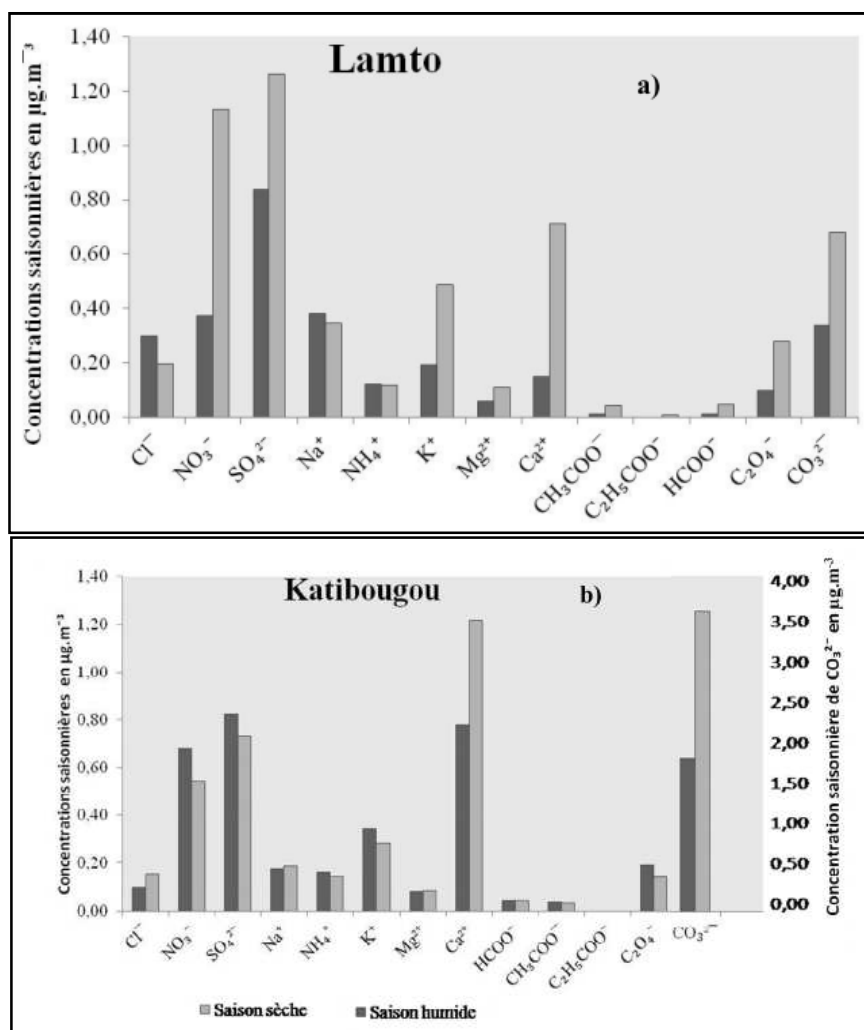


Figure 6 : Concentrations moyennes saisonnières des ions mesurés dans la partie soluble des aérosols collectés à Lamto (a) sur la période (1998-2004) et à Katibougou (b) sur la période (1999-2003).

A Katibougou, on a une faible augmentation des concentrations d'aérosols en saison sèche. Cependant pour CO_3^{2-} , Ca^{2+} et Cl^- le facteur d'enrichissement est presque égale à 2. Cette baisse des concentrations de la saison sèche à la saison humide dans les 2 stations est due à la fois au lessivage de l'atmosphère en saison humide et aussi à l'affaiblissement de certaines sources telles que la source terrigène et les feux de biomasse. Certains ions (Cl^- , Na^+) sont enrichis de la saison sèche à la saison humide à Lamto. Ceci s'explique par l'influence de la source marine à cette époque de l'année. La station de Lamto est en saison humide sous l'influence du flux de mousson qui est une masse d'air océanique riche en ions chlorure et sodium pendant la saison humide [3]. La masse ionique en saison sèche est plus importante à Katibougou ($7.14\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) qu'à Lamto ($5.42\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Il en est de même pendant la saison humide avec respectivement $5.2\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $2.88\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à Katibougou et à Lamto.

5. Etude des sources le long du transect savane sèche-savane humide-forêt

A partir de l'étude saisonnière, des coefficients de corrélation et de l'étude comparative sur le transect, nous étudierons les contributions des sources marine, terrigène et végétale aux concentrations des espèces chimiques.

Le **tableau III** présente les concentrations des différentes espèces chimiques contenues dans l'aérosol de Katibougou, de Lamto et de Zoétélé (écosystème forêt). Les coefficients de corrélation ont été calculés à partir de la fonction Pearson avec un seuil de significativité de 5 %.

Tableau III : Concentrations moyennes annuelles en $\mu\text{g.m}^{-3}$ des espèces chimiques contenues dans l'aérosol de Katibougou, de Lamto et de Zoétélé.

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	HCOO^-	CH_3COO^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Katibougou 1999-2003 Savane sèche	0.09	0.61	0.75	2.15	0.17	0.14	0.31	0.01	0.81	0.04	0.04	0.17
Lamto 1998-2004 Savane humide	0.27	0.66	1.05	0.46	0.37	0.13	0.31	0.08	0.35	0.02	0.02	0.17
Zoétélé 1998-2007 Forêt	0.03	0.28	0.92	0.46	0.10	0.16	0.37	0.04	0.18	–	–	0.15

Ils nous permettront de traduire les relations existantes entre deux ions afin de vérifier si ces ions proviennent de la même source ou sont associés à un même processus de transport ou de dépôt.

L'ion propionate ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$) à l'état de trace dans les trois écosystèmes n'a pas été représenté dans le **tableau III**.

5.1. La contribution marine

Les éléments chimiques caractéristiques de la source marine sont les ions chlorure (Cl^-) et les ions sodium (Na^+)^[2]. Ces ions sont très présents à la station de Lamto ($0.27 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $0.37 \mu\text{g.m}^{-3}$) compte tenu de sa proximité avec l'océan atlantique (160km). La source marine y est confirmée par un fort coefficient de corrélation entre l'ion sodium Na^+ et l'ion chlorure Cl^- ($r = 0.81$). A la station de Katibougou, on observe de faibles concentrations de Na^+ ($0.17 \mu\text{g.m}^{-3}$) et Cl^- ($0.09 \mu\text{g.m}^{-3}$). Cela s'explique par l'éloignement (plus de 1000 km) de la station de Katibougou par rapport à la mer. Néanmoins les coefficients de corrélation calculés entre Cl^- et les ions Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et SO_4^{2-} présents à Katibougou sont compris entre 0.69 et 0.40.

5.2. La contribution terrigène

Les éléments chimiques caractéristiques de la source terrigène sont l'ion calcium Ca^{2+} et l'ion carbonate CO_3^{2-} . Les fortes concentrations d'ion calcium Ca^{2+} ($0.81 \mu\text{g.m}^{-3}$) et d'ion carbonate CO_3^{2-} ($2.15 \mu\text{g.m}^{-3}$) mesurées à Katibougou mettent en évidence la forte présence de la source continentale. Cet enrichissement est dû au transport des produits de l'érosion éolienne des zones semi-arides et des sols désertiques. En outre, les sols sahéliens et

sahariens contiennent également de fortes quantités de gypse (CaSO_4), de calcite (CaCO_3) et de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)^[14,15], donc riches en aérosols minéraux. En effet, l'étude des coefficients de corrélation montre que l'ion calcium est fortement corrélé respectivement à Katibougou et à Lamto à SO_4^{2-} ($0.72 \mu\text{g.m}^{-3}$, $0.44 \mu\text{g.m}^{-3}$), à CO_3^{2-} ($0.91 \mu\text{g.m}^{-3}$, $0.77 \mu\text{g.m}^{-3}$) et à Mg^{2+} ($0.88 \mu\text{g.m}^{-3}$, $0.68 \mu\text{g.m}^{-3}$). Le gradient positif de concentrations sur le transect de l'ion calcium Ca^{2+} et de l'ion carbonate CO_3^{2-} confirme bien l'influence de la source terrigène qui décroît de la savane sèche à la forêt en passant par la savane humide.

Par contre, les concentrations de l'ion sulfate (SO_4^{2-}) sont importantes dans les trois écosystèmes avec une valeur plus importante à Lamto en savane humide ($1.05 \mu\text{g.m}^{-3}$). Cela pourrait s'expliquer par le fait que SO_4^{2-} résulte de la combinaison de plusieurs sources (végétale, marine) et des transformations par photo-oxydation du dioxyde de soufre (SO_2) d'origine marine transporté à Lamto par la mousson africaine.

5.3. La contribution végétale et agropastorale.

Cette source est aussi bien active en saison humide (où la décomposition bactérienne est plus importante) qu'en saison sèche (où les feux de biomasse s'intensifient). Les éléments chimiques caractéristiques de cette source sont l'ion oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), l'ion potassium (K^+), l'ion éthanoate (CH_3COO^-) et l'ion nitrate (NO_3^-). De fortes corrélations entre l'oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et ces ions (K^+ , CH_3COO^- , NO_3^-) sont observées tant à Katibougou qu'à Lamto avec les coefficients de corrélations respectifs (0.73, 0.67, 0.88) à Katibougou et (0.91, 0.89, 0.81) à Lamto. Ce qui

confirme l'importance de cette source dans ces deux stations. Tous les éléments de la source végétale ont des concentrations sensiblement égales à Katibougou, à Lamto et à Zoétéélé. En effet, les feux de savane sont plus abondants à Lamto qu'à Katibougou, tandis que la source agro-pastorale est plus abondante à Katibougou qu'à Lamto. Ce qui entraîne une compensation relative des concentrations de ces espèces chimiques.

L'ion ammonium NH_4^+ principalement d'origine agropastorale (urée, engrais, excréments d'animaux...) est de même ordre de grandeur qu'à Zoétéélé ($0.16 \mu\text{g.m}^{-3}$), Katibougou ($0.14 \mu\text{g.m}^{-3}$) et Lamto ($0.13 \mu\text{g.m}^{-3}$). Nous avons calculé de forts coefficients de corrélations à Katibougou entre NH_4^+ et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (0.67), K^+ (0.52), et NO_3^- (0.51). Ces coefficients calculés pour les mêmes espèces chimiques à Lamto sont faibles.

6. Conclusion

Cette étude avait pour objectif d'étudier la composition chimique de la partie soluble des aérosols collectés à Katibougou (savane sèche) et à Lamto (savane humide) en vue d'identifier les principales sources d'émission des particules dans l'atmosphère.

Les principaux résultats de cette étude sont les suivants :

Les concentrations interannuelles des espèces chimiques contenues dans la partie soluble des aérosols collectés à Katibougou et à Lamto ont montré une faible variabilité (20%) sur les deux périodes d'études. Nous avons donc pu conclure sur une caractérisation moyenne de la composition chimique des aérosols en savane sèche et humide. L'étude des évolutions temporelles a montré que l'aérosol de Katibougou est toujours dominé par les ions carbonates suivis des ions calcium et sulfate avec des concentrations moyennes annuelles respectives de $2.15 \mu\text{g.m}^{-3}$, $0.81 \mu\text{g.m}^{-3}$, $0.75 \mu\text{g.m}^{-3}$. Par contre à Lamto, l'ion prédominant est le sulfate ($1.05 \mu\text{g.m}^{-3}$) suivi du nitrate ($0.66 \mu\text{g.m}^{-3}$) et du carbonate ($0.46 \mu\text{g.m}^{-3}$).

A partir des concentrations annuelles moyennées sur les périodes d'études, nous avons estimé le dépôt sec particulaire des différentes espèces chimiques. Globalement, le dépôt particulaire est fortement lié aux concentrations des espèces chimiques contenues dans la partie soluble des aérosols et il varie de $101.7 \text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (CO_3^{2-}) à $0.47 \text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Mg^{2+}) à Katibougou et de $49.67 \text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (SO_4^{2-}) à $0.95 \text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (HCOO^-) à Lamto. L'étude particulière portée sur l'azote nous

a permis d'estimer le dépôt sec particulaire d'azote ($\approx 0.12 \text{kgN.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$), identique dans les deux écosystèmes. Les contributions de NH_4^+ et de NO_3^- au dépôt particulaire d'azote varient en fonction des écosystèmes. A Katibougou, la contribution de NO_3^- est de $0.065 \text{kgN.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (56 %) contre $0.051 \text{kgN.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (44 %) pour NH_4^+ . A Lamto, les contributions sont de $0.068 \text{kgN.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (59%) pour NO_3^- et $0.047 \text{kgN.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (41%) pour NH_4^+ . Dans les deux écosystèmes l'ion nitrate a la plus forte contribution au dépôt particulaire d'azote. Sur le transect savane sèche-savane humide-forêt, nous avons comparé le dépôt sec particulaire au dépôt sec gazeux, au dépôt humide et au dépôt total. Globalement, le dépôt particulaire d'azote est négligeable et représente à peine 2.5 % du dépôt sec total (particulaire et gazeux) et moins de 1.4 % du dépôt total d'azote (humide et sec).

Les études mensuelles et saisonnières des concentrations des espèces chimiques ont montré que les ions sont enrichis en saison sèche dans les deux écosystèmes. Les facteurs d'enrichissement varient suivant l'importance des sources d'émissions des aérosols. Pendant la saison sèche, il y a une accumulation de particules émises dans l'atmosphère par les sources locales et lointaines actives en cette période de l'année (source terrigène, feux de biomasse et source agro-pastorale). La faible pluviométrie ou l'absence de pluie en cette période ne permet pas le lessivage de l'atmosphère. L'analyse des coefficients de corrélations significatifs entre les différentes espèces chimiques nous a permis de retrouver la signature de trois principales sources d'aérosols : les sources terrigène, marine et végétale (feux de biomasse et biogénique).

L'étude sur le transect nous a permis de comparer la composition chimique moyenne des aérosols prélevés dans les trois principaux écosystèmes (savane sèche-savane humide-forêt). Les sources des aérosols varient en fonction des écosystèmes étudiés. Pour la source terrigène, un gradient négatif de concentrations de carbonate et de calcium a été établi montrant ainsi l'importance de cette source qui décroît de la savane sèche à la forêt. L'influence de la source marine est plus importante en savane humide avec des concentrations plus importantes de Cl^- et Na^+ et un fort coefficient de corrélation entre ces deux ions (0.81). Des trois sites étudiés, Lamto est le plus proche de la mer. Plus on s'éloigne de la mer, nous avons un gradient négatif de concentration de Cl^- et Na^+ .

Les concentrations des ions NH_4^+ , K^+ , CO_4^{2-} restent presque identiques sur le transect. Ils sont

émis dans l'atmosphère par l'une des trois sources (agropastorales, biogéniques, feux de biomasse) ou par plusieurs de ces sources au même moment. Suivant l'écosystème, l'une des trois sources est prédominante. Par exemple, pour l'ion ammonium NH_4^+ , les trois sources existent mais on constate une importance de la source agropastorale en savane sèche. En savane humide, la source combustion de biomasse est importante et en forêt la source biogénique est de plus en plus active. La résultante de ces trois sources donne au final des concentrations sensiblement équivalentes pour les trois écosystèmes.

Bibliographie

- [1] Laouali D., Galy-Lacaux C., Yoboué V. caractéristiques chimiques des précipitations en région semi-aride du Niger, Soc.Ouest-Afric.chim (2009). N°6 ; 47-36.
- [2] Adon M., Galy-Lacaux C., Delon C., Yoboué V., Solmon F. and Kaptue Tchunte A.T. Dry deposition of nitrogen compounds, (NO_2 , HNO_3 , NH_3), sulfur dioxide and ozone in west and central African ecosystems using the inferential method. *Atmos. Chem. Phys.* (2013), 13, 11351-11374.
- [3] Diawara A., Yoroba F., Kouadio K. Y., Kouassi K. B., Assamoi P. Climate Variability in the Sudano-Guinean Transition Area and Its Impact on Vegetation: The case of the Lamto Region in Côte d'Ivoire. Hindawi Publishing corp. *Adv Meteorol.* (2014) ID 831414.
- [4] Menaut J.C and César J. Structure and primary productivity of Lamto savannas, Ivory Coast. *Ecology*, (1979) 60, 1197-1210.
- [5] Gautier L. Contact Forêt Savane en Côte d'Ivoire centrale: Evolution de la surface forestière de la réserve de Lamto (sud de V-baoulé). *Candoella*, (1990) 45,627-641.
- [6] Sultan B and Janicot S ,Abrupt shift of the ITCZ over West Africa and intra-seasonal variability. *Geophysical Research Letters* (2000), vol. 27, no. 20, pp. 3353–3356.
- [7] Yoboué V., Galy-Lacaux C., Lacaux J.P. and Silué S., Rainwater chemistry and wet deposition over the Wet Savanna Ecosystem of Lamto (Côte d'Ivoire). *J.Atm. Chem* (2005). 52,174-141.
- [8] Whelpdale D.M., Wet and dry deposition, in chemistry of the unpolluted and polluted troposphere. eds. Georgii H.W. et Jaeschke W., (1982) 375-391.
- [9] Hicks B. B., Dry deposition to forests – On the use of data from clearing, *Agr. Forest Meteorol.*(2006): 136, 214–221.
- [10] Gao W., Wesely M. L., and Doskey P.V. Numerical modeling of the turbulent diffusion and chemistry of NO_x , O_3 , isoprene, and other reactive trace gases in and above a forest canopy. *J. Geophys. Res.*, (1993) 98, 18 339–18 353.
- [11] Treshow M. and Anderson F.K.Plant stress from air pollution. Wiley,Chischester,New-york,Brisbane, Toronto, Singapore, (1989): p.283.
- [12] Andreae M.O., Biomass burning: Its History, Use and Distribution and its Impact on environmental quality and global climate,Global biomass burning: Atmospheric, Climate and Biospheric Implications, edited by J.S Levine, (1991): 3-21.
- [13] Whelpdale D.M. et al.,: Global air deposition assessment, World Meteorological Organisation Atmosphere , Watch ,Edited by D.M. Whelpdale and M.S. Kaiser (1996), N°106, 1996.
- [14] Adon M. : Etude des concentrations de gaz atmosphériques et estimation des flux de dépôt sec à l'échelle des principaux écosystèmes africains, PhD, Université Paul Sabatier-Toulouse III, France, 2011.
- [15] Löye-Pilot M. D., Martin J. M., and Morelli J.,: Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean, *Nature*(1986), 321, 427-428.
- [16] Galy-Lacaux C. and Modi A.I.,: Precipitation chemistry in Sahelian savanna of Niger, Africa, *J. Atm.Chem.* (1998),30,319-343.