HAL
open science

Mesures expérimentales dans les basses couches de l'atmosphère tropicale et insulaire (Guadeloupe) : Micro-météorologie et composition chimique des masses d'air nocturnes en zone de mangrove

Christophe d'Alexis

To cite this version:

Christophe d'Alexis. Mesures expérimentales dans les basses couches de l'atmosphère tropicale et insulaire (Guadeloupe) : Micro-météorologie et composition chimique des masses d'air nocturnes en zone de mangrove. Océan, Atmosphère. Université des Antilles et de la Guyane, 2011. Français. NNT : 11AGUY0438 . tel-00665882

HAL Id: tel-00665882

https://theses.hal.science/tel-00665882v1

Submitted on 3 Feb 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'identification : 11AGUY0438

UNIVERSITÉ DES ANTILLES ET DE LA GUYANE

THÈSE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université des Antilles et de la Guyane

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE

présentée par

Christophe d'ALEXIS
(christophedalexis@gmail.com)

Mesures expérimentales dans les basses couches de l'atmosphère tropicale insulaire (Guadeloupe) : Micro-météorologie et Composition chimique des masses d'air nocturnes en zone de mangrove

soutenue le 05 Juillet 2011

Composition du jury :

N. LOCOGE (Ecole des Mines de DOUAI, Pr.) : Rapporteur
F. ANSELMET (Ecole Centrale MARSEILLE, Pr.) : Rapporteur
R.-H. PETIT (Université des Antilles et de la Guyane, Pr.) : Directeur
M.-A. ARSÈNE (Université des Antilles et de la Guyane, Pr.) : Examinateur
C. BRÉVIGNON (Météo-FRANCE, Ingénieur) : Examinateur
D. BERNARD (Université des Antilles et de la Guyane, M.C.F.) : Co-Encadrant

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance et mes remerciements les plus sincères à Madame Nadine LOCOGE (Professeur à l'école des Mines de Douai) et à Monsieur Fabien ANSELMET (Directeur de recherche I. R. P. H. E. Marseille), pour me faire l'honneur d'être les rapporteurs de ce mémoire.

Je souhaite également remercier Madame Marie-Ange ARSÈNE (Professeur à l'Université des Antilles et de la Guyane U. A. G.) et Monsieur Christian BRÉVIGNON (Chef de service adjoint Météo-France Guyane) pour leur participation au jury en tant qu'examinateurs.

Je remercie aussi mon directeur de thèse, Madame Rose Helen PETIT (Professeur à l'U. A. G.), pour m'avoir accueilli au sein du groupe « aérosols », pour sa patience et son aide lors de nos séances de travail, souvent très animées, pour la rédaction et la correction de ce manuscrit.

Je tiens à exprimer ma plus vive gratitude à Monsieur Didier BERNARD (Maître de Conférences à l'U. A. G.) pour m'avoir accordé sa confiance en me proposant ce sujet et pour m'avoir permis de réaliser cette thèse dans de bonnes conditions, aussi bien humainement que professionnellement parlant. Je le remercie pour la qualité de son encadrement, sa disponibilité, malgré ses nombreuses contraintes notamment familiales, tout au long de la réalisation de ce projet. Ses conseils, ses orientations et sa contribution

dans ce travail ont été déterminants dans le déroulement et la finalisation de cette thèse.

Je tiens à remercier les ancien et nouveau directeurs du Laboratoire de Recherche en Géosciences et Énergie, Messieurs Christian ASSELIN DE BEAUVILLE, (Professeur Emérite à l'U. A. G.) et Narcisse ZAHIBO (Professeur à l'U. A. G.), de m'avoir accueilli au sein de cette équipe.

Ma reconnaissance va aussi aux personnes et organismes ayant collaboré significativement à ce travail de thèse :

- Monsieur Richard ÉMILION (Professeur à l'Université d'Orléans), pour l'aide apportée sur les différents problèmes statistiques
- Monsieur Jacques LAMINIE (Professeur à l'U. A. G.), pour ses compétences en calcul numérique
- Météo-France pour les données fournies et tout particulièrement Messieurs Hugues BERTHELOT, Christophe MONTOUT et André ABOUNA pour nos nombreuses discussions très enrichissantes.

Je remercie les membres du département de Physique, en particulier Messieurs Bruno Deshaies (Professeur, U. A. G.) et Constantin PONTIKIS (Habilité à diriger des Recherches, U. A. G.) pour leur aide précieuse, et l'ensemble des services administratifs et informatiques, pour leur accueil et leur soutien.

Ces travaux n'auraient pas pu être menés sans la sympathie de la famille HÉRON, qui nous a autorisés l'accès au site et le soutien financier, de la Région Archipel Guadeloupe et de Monsieur Eddy PILADE ; je leur adresse également toute ma gratitude.

Un grand merci aux collègues de bureau qui ont partagé mes longues heures de travail, pour leur bonne humeur leur générosité, leur aide et leur soutien ; ils ont su

faire du bureau un milieu de travail idéal. Je profite de l'occasion pour souhaiter la plus grande réussite aux doctorants pour leur soutenance future.

Je tiens également à adresser une mention spéciale pour Messieurs Jean-François DORVILLE (Post-Doctorant) et Frédéric DONDIN (Docteur) qui ont accepté de relire mon manuscrit de thèse, m'ont suggéré quelques corrections et ont contribué à sa mise en page. Mes remerciements également à Monsieur Fabien TERNAT (Post-Doctorant) pour la mise en contact avec son ancien directeur de thèse.

J'adresse aussi, pour finir, mes remerciements à mes parents, mes deux frères, ma compagne, tous les autre membres de ma famille et mes amis qui ont chacun à leur manière manifesté de l'intérêt à ce travail et m'ont accompagné, encouragé et soutenu.

Que toutes ces personnes, y compris celles que je n'ai pas citées, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

"Chacun n'apprend, au fond, que ce qu'il peut apprendre.

L'homme habile est celui qui, saisissant l'instant

Propice, a le coeur d'entreprendre."

Goethe, Faust I

Résumé

Les écoulements atmosphériques rencontrés en milieu naturel révèlent souvent une grande complexité liée par exemple à la transition mer-sol, à la présence et la nature des couverts végétaux, à l'orographie ... Ces perturbations de l'écoulement peuvent se répercuter sur la dispersion des polluants émis dans la masse d'air.

Le travail présenté dans cette thèse est fondé sur des mesures aux échelles micro-météorologiques et spatio-temporelles, fournies par un mât instrumenté implanté en mangrove, et permettant la caractérisation simultanée de phénomènes de grandes échelles, synoptiques, et de petites échelles principalement liées à la turbulence locale. Il met l'accent sur les transferts d'énergie, de quantité de mouvement, de chaleur à l'interface sol/mer et en particulier sur les conditions favorables, ou non, à la dispersion de polluants émis par l'écosystème mangrove.

L'analyse statistique des observations météorologiques à l'échelle journalière a permis de qualifier la station : il s'agit d'une station soumise à un régime « continental » au vent. En dehors de la présence des Alizés, elle révèle également, l'existence d'écoulements thermiques apparaissant essentiellement de nuit dont certains paramètres thermodynamiques ont été définis. Cette circulation se reconnaît par les éléments suivants : un écoulement de secteur N-O peu véloce accompagné d'une diminution brutale de température pouvant aller jusqu'à $2°C$. Pour cet écoulement nocturne, les distributions des intensités de vitesse ont été modélisées par des lois de type Rayleigh et/ou Weibull.

L'observation sur le terrain nous a montrés que la faible intensité du vent est défavorable à la dispersion des composés émis aux abords du site durant la nuit.

L'aspect turbulent de l'écoulement a aussi été étudié. L'analyse des séries temporelles a mis en évidence l'existence d'un trou spectral séparant les phénomènes de grande échelle de ceux de petites échelles liés à la turbulence. Ces derniers, peu étudiés en région tropicale, ont été traités par des approches spectrale et statistique. Elles ont permis de quantifier les flux turbulents de quantité de mouvement et de chaleur sensible, pendant la nuit, en milieu tropical humide, pour une durée de moyenne de l'ordre de 13 minutes. L'état de stratification de la couche limite de surface a été évalué à l'aide d'indices fournis par la théorie de similitude de Monin et Obukhov. Les mesures nocturnes effectuées au cours de ce travail ont été validées par l'application de la théorie de Kolmogorov via le tracé des spectres de vitesses et des cospectres de quantité de mouvement et de chaleur. Nous en avons déduit quelques grandeurs telles que le taux de dissipation de l'énergie et la taille des tourbillons rencontrés à cette altitude. Il ressort de ces résultats une adéquation des écoulements étudiés avec les hypothèses sur lesquelles sont établies les divers modèles de la turbulence en conditions neutre à quasi-neutre et stable.

Ce travail a également fait l'objet d'une analyse chimique des composés organiques volatils présents en traces dans la masse d'air traversant la mangrove proche du mât. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, a conduit à l'identification de composés de la famille des soufrés caractéristiques des régions côtières et marines, ainsi que des organohalogénés, des BTEX, ... classiquement retrouvés dans d'autres milieux.

Des relations entre la présence de ces composés sur le site et les conditions synoptiques ont également été établies. Nous avons vérifié qu'une stratification stable de l'atmosphère favorise la présence en quantités d'autant plus importantes et donc

la stagnation de ces polluants. L'ensemble de ces résultats servira ultérieurement à alimenter les modèles de dispersion spécifiques liés (directement ou indirectement) aux écosystèmes étudiés.

Mots clefs : mangrove, COV, couche limite de surface, turbulence, stratification, composés soufrés

Abstract

Atmospheric flows in the environment often show a great complexity related to sea-land transition, different types of vegetation cover, orography, ... These flow disturbances affect the dispersion of the different volatil compounds emitted in the atmosphere.

The work presented in this thesis is based on space-time micrometeorological measurements from an instrumented mast located in a Mangrove. These measurements allow simultaneous characterizations of large or synoptic and small or turbulent scale phenomena. The studied features are energy, momentum and heat transfers at the land-sea interface. They give the conditions favorable or not to the dispersion of the pollutants from the mangrove ecosystem.

Statistical analysis of daily meteorological observations has been used to describe the station : the site is subject to windward environmental features coupled with a « continental » type of climate. Apart from the trade winds, thermal flows also appear. Some thermodynamic parameters of the latter have been defined at night periods. This nocturnal breeze characterized by a low north-westernly wind accompanied by a sharp decrease in temperature up to $2°C$. For this specific flow, velocity distributions have been modelized by Rayleigh and /or Weibull laws. The low intensity of the wind speed seems unfavorable to the dispersion of compounds emitted around the site overnight.

The turbulent aspect of the flow was also studied. The analysed time series revealed the existence of a spectral gap separating the large scale phenomena from those of small scales associated with turbulence. The latter, little studied in tropical regions, have been treated by spectral and statistical approaches. They were used to quantify the momentum and sensible heat turbulent fluxes during the night, in the tropical humid region. We averaged our period over a 13 minutes time. The stratification (stable, neutral or instable) of the surface boundary layer was evaluated using index from the similarity theory of Monin and Obukhov. The nocturnal measurements conducted during this thesis have been validated through the Kolmogorov theory via the use of spectral (u, v and w components) and co-spectral (momentum and heat flux) analyses. We deduced some parameters such as the turbulence energy dissipation rate and the size of the eddies met at low altitudes by night.These results indicate an adequacy of the flows studied with the hypotheses on which are established the diverse models of the turbulence in neutral and quasi-neutral and stable conditions.

Chemical analyses of trace volatil organic compounds present in air masses crossing the mangrove close to the experimental mast were conducted. Gas-phase chromatography coupled with mass spectrometry, led to the identification of some of them ; it is about sulphur compounds which characterize coastal and marine regions, and organohalogen compounds, BTEX, . . ., classically found in similar environments.

Relations between the presence of these compounds on the site and meteorological synoptic conditions have also been established. We have checked that a stable stratification of the atmosphere favors stagnation and thus detection of pollutants. All these results will further be used in specific dispersion models linked directly or indirectly to the studied ecosystem.

Keywords : mangrove, VOC, boundary surface layer, turbulence, atmospheric stratification, sulfur compounds

Table des matières

remerciements **iii**

citation **vii**

Résumé **ix**

Abstract **xiii**

Table des matières **xv**

Liste des tableaux **xxii**

Liste des tableaux **xxiii**

Table des figures **xxiv**

Liste des figures **xxx**

Liste des symboles **xxxi**

Introduction **1**

1 La campagne expérimentale de mesure **3**

1.1 Introduction 3

1.2 Géographie de la Guadeloupe 3

1.3 Description du site expérimental de mesure choisi 4

1.4 Climatologie 7
1.4.1 Saisonnalité 8
1.5 Choix des périodes de mesures 11
1.6 Le dispositif expérimental physique 12
1.6.1 Présentation de l'instrumentation physique de mesure choisie . . 13
1.6.2 Mesure du vent : vitesse et direction 14
1.6.2.1 A100R : anémomètre à coupelles 14
1.6.2.2 Windsonic 2D : anémomètre sonique 2D 15
1.6.2.3 CSAT3 : anémomètre ultrasonique 3D 16
1.6.2.3.1 Description 16
1.6.2.3.2 Installation 17
1.6.2.3.3 Grandeurs mesurées 17
1.6.2.3.4 Principe de mesure 17
1.6.2.4 W200P : girouette potentiométrique 18
1.6.3 Température et humidité sous abri ventilé : HMP45C 18
1.6.4 Pression : PTB101B 19
1.6.5 Le mât 19
1.6.6 La centrale d'acquisition Campbell CR3000 21
1.6.6.1 Principe 21
1.6.6.2 Alimentation de la station 22
1.7 Les données expérimentales 22
1.7.1 Représentativité du poste météorologique 22
1.7.2 Validité des données acquises 23
1.8 Traitement des données 23
1.8.1 Projection 23
1.8.2 Les variables calculées 24
1.8.2.1 Fréquence d'acquisition 25
1.8.3 Réseau météorologique 25
1.9 Conclusion 26

2 Grandes échelles 29

2.1 Introduction 29

2.2 Description du régime micro-climatique sur le site 30

2.2.1 Introduction sur les courbes moyennes 30

2.2.2 La température 31

2.2.2.1 Introduction 31

2.2.2.2 Allure 31

2.2.2.3 Modification des tendances 32

2.2.2.4 Dissymétrie 33

2.2.2.5 Conclusion 34

2.2.3 Le vent 34

2.2.3.1 Introduction 34

2.2.3.2 Direction prépondérante de l'alizé 35

2.2.3.3 Principe des polygones 35

2.2.3.4 Description des polygones observés et types de régime 36

2.2.3.5 Lecture de la rose des vents 40

2.2.3.6 Interprétation de la direction du vent 40

2.2.3.7 Conclusion 41

2.2.4 Variation diurne de la pression en surface 42

2.2.4.1 Introduction 42

2.2.4.2 Description des courbes 43

2.2.4.3 Conclusion 45

2.2.5 Humidité 46

2.2.5.1 Introduction 46

2.2.5.2 Contenu en eau de l'air 46

2.2.5.3 Description des courbes d'humidité spécifique 48

2.2.5.4 Conclusion sur l'humidité 50

2.2.6 Conclusion sur les courbes moyennes 50

2.3 Etude d'un régime nocturne de vent, brise thermique 51

2.3.1 Description du régime particulier observé 51
2.3.1.1 Direction 52
2.3.1.2 Vitesse 53
2.3.1.3 Types de journées 54
2.3.1.4 Température 56
2.3.2 Origine du phénomène 57
2.3.2.1 Brise de pente 57
2.3.2.2 Brises thermiques 57
2.3.3 Distribution des vitesses en période de brise 60
2.3.3.1 Distribution expérimentale 60
2.3.3.2 Choix d'une loi théorique 61
2.3.4 Publication et synthèse sur la brise observée 63
2.4 Conclusion du chapitre 64

3 Petites échelles 67

3.1 Introduction 67
3.2 Définition, intérêt et interprétation des flux turbulents 68
3.3 Détermination micrométéorologique des flux par la méthode des fluctuations 69
3.3.1 La méthode des fluctuations turbulentes (eddy covariance method) 69
3.4 Paramètres dans la Couche Limite de Surface 70
3.5 Influence de la stratification sur les différentes échelles de l'écoulement : analyse spectrale 72
3.6 Les données utilisées 72
3.7 La projection dans l'écoulement moyen 73
3.8 Variabilité du signal (vent et température) 73
3.9 Choix d'une échelle de résolution 75
3.9.1 Séparation d'échelle : spectre de Van der Hooven 75

3.9.2 Optimisation de la séparation d'échelle, évolution de la largeur de trou spectral suivant la hauteur z et la fréquence d'échantillonnage f_e 78
3.9.3 Optimisation d'une durée de moyenne 81
3.10 Analyse de la CLN utilisant les flux de quantité de mouvement et de chaleur sur le site d'Arnouville : régimes de stabilité 84
3.10.1 Flux de quantité de chaleur et de quantité de mouvement 84
3.10.2 Corrélations entre vitesses horizontale et verticale et entre la température et la vitesse verticale 86
3.10.3 Comparaison des variances des fluctuations de vitesse et de température à la bibliographie. Utilisation des paramètres universels de la turbulence. 88
3.10.4 Conclusion 91
3.11 Taille des tourbillons-Taux de dissipation 93
3.11.1 Outil spectral 93
3.11.2 Calcul de spectres 93
3.11.3 Analyse des spectres d'énergie en fonction des vitesses longitudinales, verticales et des conditions de stabilité 94
3.11.3.1 Taille des tourbillons associés à chaque zone spectrale suivant l'horizontale. 98
3.12 Estimation du taux de dissipation. 100
3.12.1 Présentation de la méthode de calcul utilisée pour évaluer le taux de dissipation. 100
3.12.1.1 Vérification de l'isotropie : loi des $4/3$ 100
3.12.1.2 Calcul du taux de dissipation par la méthode des $4/5$ et fonctions de structure d'ordre 3. 101
3.12.1.3 Conclusion 104
3.13 Conclusion du chapitre 105

4 Identification de composés volatils 107

4.1 Introduction 107

4.2 Contexte : les Composés Organiques Volatils dans l'atmosphère 109

4.2.1 Les Composés Organiques Volatils Biogéniques 112

4.2.1.1 Les COVB non soufrés 112

4.2.1.1.1 Les hydrocarbures 112

4.2.1.1.2 Les organohalogénés 113

4.2.1.1.3 Les autres espèces 113

4.2.1.2 Les composés soufrés volatils 114

4.2.1.2.1 Les soufrés volatils océaniques 114

4.2.1.2.2 Les soufrés d'origine terrestre 116

4.2.2 Facteurs influençant les émissions 117

4.3 Contexte local : composés ciblés 119

4.4 Chaîne analytique installée au laboratoire pour l'étude des COV 121

4.4.1 Les gaz étalons utilisés 122

4.4.2 L'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) 122

4.4.2.1 Système d'injection du GC 3800 du laboratoire LaRGe : injecteur, Sample Preconcentration Trap (SPT) et vannes 122

4.4.2.2 Le gaz vecteur utilisé 127

4.4.2.3 La colonne 128

4.4.2.4 La détection 129

4.4.2.4.1 Détecteur à Ionisation de Flamme 129

4.4.2.4.2 Spectromètre de Masse 130

4.5 Méthode d'analyse des COV au laboratoire 136

4.5.1 Description de la rampe de programmation finale retenue 138

4.5.2 Résultats sur FID 139

4.5.3 Paramétrage indicatif choisi pour la MS 141

4.6 Prélèvements et identification des COVB en mangrove : zone d'accumulation et conditions micro-météorologiques 143

4.6.1 Prélèvement dans le milieu naturel 143
4.6.2 Caractéristiques météorologiques des périodes de mesure lors des prélèvements de COVB en mangrove 144
4.6.3 Analyse des COVB retrouvés dans la mangrove par spectrométrie de masse 146
4.6.3.1 Alcanes et isoalcanes : pics (k,o,t,x,7,8) 148
4.6.3.2 Composés organo-halogénés : Composés (f, 3) 149
4.6.3.3 Composés BTEX : Composés (r, w, 2) 149
4.6.3.4 Composés organiques volatils soufrés (S1, S2, S3) . . 151
4.6.3.5 Autres composés 153
4.7 Conclusion du chapitre 154

Conclusion **157**

Annexes **161**

Bibliographie **165**

Liste des tableaux

1.1 *Caractéristiques et hauteurs des différents capteurs utilisés.* 14

1.2 *Coordonnées des différents sites impliqués dans l'étude.* 27

2.1 *Estimation du maximum de vraisemblance pour les différentes distributions de probabilité.* 62

2.2 *Vraisemblance des distributions calculées pour les distributions de Weibull et de Rayleigh.* 63

3.1 *Valeurs du paramètre M obtenues 10 minutes après normalisation traduisant le degré d'évolution de la tendance des moyennes et des variances des séries temporelles de vitesse en fonction de la durée de moyenne. Exemple : la valeur 0,93 correspond au paramètre M pour lequel N vaut 23 minutes* $(13+10)$*, parmi les moyennes mesurées à 23 minutes et normalisées par* t_{13}*, 10% d'entre elles valent 0,93.* 83

3.2 *Ordre de grandeur représentatif des paramètres mesurés dans chaque régime de stabilité (x =* 1*, 2 et 3).* 88

3.3 *Récapitulatif des valeurs des paramètres retrouvées dans la bibliographie.* . . 89

3.4 *Comparaison des valeurs trouvées à Arnouville avec les valeurs référencées.* 92

3.5 *Estimation de la taille des tourbillons suivant l'horizontale associée aux spectres de type 1 et 2.* 98

3.6 *Temps* t_c *et fréquences* f_c *caractéristiques dans la zone inertielle.* 103

4.1 *Caractéristiques des principaux constituants chimiques gazeux de l'atmosphère d'après Delmas et al. (2005).* 110

4.2 *Exemples de sources et de puits de COV d'après Delmas et al. (2005).* . . . 112

4.3 *Tableau récapitulant les noms de quelques composés attendus en zone de mangrove.* 114

4.4 *Tableau récapitulant les noms de quelques composés organiques volatils soufrés attendus en zone de mangrove.* 117

4.5 *Inventaire et caractéristiques physico-chimiques des adsorbants présents dans le SPT pour la mesure des composés organiques atmosphériques. Source : Camel and Claude (1995), Grawlowski et al. (1999), Lhuillier et al. (2000).* 124

4.6 *Tableau présentant les temps de rétention des composés étalons pour différents échantillons.* 141

4.7 *Caractéristiques micro-météorologiques de la masse d'air lors des prélèvements effectués en période nocturne avec* $0 < \zeta < 2$. 145

4.8 *Caractéristiques micro-météorologiques de la masse d'air lors d'un prélèvement effectué en période nocturne avec* $\zeta < 0$. 145

4.9 *Caractéristiques micro-météorologiques de la masse d'air lors des prélèvements effectués en période diurne avec* $\zeta < 0$. 146

4.10 *Tableau récapitulant les types, noms et formules de quelques composés identifiés en mangrove.* 155

Table des figures

1.1 *a) Carte de l'archipel des Antilles dans la Caraïbe, b) Répartition des mangroves en Guadeloupe, le cercle rouge repère la mangrove de la Lézarde.* 5

1.2 *Sources d'émission potentielles de composés organiques volatils d'origine anthropique entourant le site de mesures.* 5

1.3 *Mangrove de la Lézarde : a) Vue aérienne où les flèches rouges représentent les direction longitudinale et transversale du couvert. b) Vue IGN. Le cercle rouge matérialise la position du mât. Source : modifié d'après Google Earth et Géoportail.* 6

1.4 *Schéma d'organisation des espèces végétales en présence dans la mangrove d'Arnouville en fonction de la distance à la côte et de la salinité. Source : Imbert et al. (1988).* 7

1.5 *Deux représentations topographiques de la zone étudiée en 3D dans un volume de dimension 10x7x0,25 km. Le cercle rouge situe la position du mât de mesure.* 8

1.6 *Statistiques du Raizet de 2005 à 2010. a) Histogramme de la pluviométrie mensuelle, b) Evolution moyenne des températures mensuelles de l'air, minimale en cyan, maximale en rouge et moyenne en magenta, et de la mer (bouée d'Anse-Bertrand) en bleu, c) Evolution de la durée d'insolation mensuelle, d) Evolution du cumul de rayonnement global solaire.* 10

1.7 *Trépied mobile de 3 m utilisé lors des prospections pour implanter le mât fixe de 10 m et tester les instruments de mesure.* 11
1.8 *Les jours de mesures de la campagne.* 12
1.9 *Mât instrumenté sur lequel sont placés : à l'intérieur du coffret le baromètre (a) et la centrale d'acquisition (b), le capteur de température et d'humidité (c), l'anémomètre à coupelles (d), la girouette (e), l'anémomètre sonic 3D (f) et l'anémomètre sonic 2D (g).* 20
1.10 *Système de basculement et plot de haubannage.* 21
1.11 *Les repères utilisés : a) repère météo, b) repère de l'anémomètre sonique 3D, c) repère cartésien, d) repère polaire.* 24

2.1 *Evolution horaire de la température en Atlantique, à la Désirade,à Arnouville et au Raizet. Les incertitudes calculées pour chaque moyenne horaire sont symbolisées par des petites barres verticales de couleur. Le trait en pointillé, explicité plus bas, matérialise l'heure à laquelle l'ordre des courbes est modifié.* 33
2.2 *Période d'observation des phénomènes atmosphériques influant sur le régime des perturbations. Source : Bleuse and Mandar (1996).* 35
2.3 *Evolution horaire du vecteur vent en Atlantique, à la Désirade, à Arnouville et au Raizet.* 36
2.4 *Evolution horaire de la vitesse du vent en Atlantique, à la Désirade, à Arnouville et au Raizet. Les incertitudes calculées pour chaque moyenne horaire sont symbolisées par des petites barres verticales de couleur.* 39
2.5 *Roses des vents en Atlantique (a), à la Désirade (b), à Arnouville (c) et au Raizet (d).* 41
2.6 *Influence de la côte et du couvert végétal sur la direction du vent.* 42
2.7 *Evolution de la pression sur toute la campagne de mesure.* 43

2.8 *Mise en évidence des différentes fréquences présentes dans le signal de pression mesuré à Arnouville. Les ondes principales référencées sont la P3 pour une période diurne et la P4 pour les périodes semi-diurnes.* 44

2.9 *Evolution de la pression de surface au dessus de l'Atlantique, à la Désirade, à Arnouville et au Raizet. Les barres verticales symbolisent l'incertitude de mesure. Les traits en pointillés mettent en évidence les heures d'apparition des pressions extrêmes.* 45

2.10 *Pression et vitesse en Atlantique (a), à la Désirade (b), à Arnouville (c) et au Raizet (d).* 46

2.11 *Humidité spécifique et température en Atlantique (a), à la Désirade (b), à Arnouville (d) et au Raizet (e) Humidité spécifique en Atlantique, à la Désirade, à Arnouville et au Raizet (c).* 49

2.12 *a) Histogramme des directions à Arnouville pendant toute la campagne, b) courbes moyennes directionnelles à Arnouville et à la Désirade, c) histogramme des directions à Arnouville pendant les nuits (en haut) et les journées (en bas) de la campagne et d) occurrence et durée cumulée des vents de secteur O apparaissant la nuit pendant toute la campagne. Les parties rouges désignent les vents de secteur O.* 53

2.13 *a) Histogramme de vitesse pour toute la campagne b)Histogramme des vitesses durant les nuits (en haut) et les journées (en bas) de la campagne. Les zones rouges désignent les classes de vent correspondant aux vents de secteur O.* 54

2.14 *a) Rose des vents et b) évolutions horaires du vent moyen en vitesse (rouge) et en direction (bleu) à Arnouville pour la journée du 28 Juin 2007 de 06h00 à 06h00 le lendemain. Cas où le secteur SE domine.* 55

2.15 *a) Rose des vents et b) évolution horaire du vent moyen en vitesse (rouge) et en direction (bleu) à Arnouville pour la journée du 18 Avril 2007 de 06h00 à 06h00 le lendemain. Cas où directions dominantes apparaîssent distinctement : E et O.* 55

2.16 *a) Rose des vents et b) évolution horaire du vent moyen à Arnouville pour la journée du 22 Avril 2007 de 06h00 à 06h00 le lendemain. Cas où les vents dominants de secteur O et E alternent pendant la nuit.* 56

2.17 *Histogrammes de température. Les zones rouges désignent les classes de vent correspondant aux vents de secteur O.* 56

2.18 *Les trois cas observés sur le site : a) observation d'un vent de secteur E sur le mât, l'épaisseur de la couche thermique observée est très faible voir nulle b) observation d'un vent de secteur O sur le mât, la hauteur de la couche thermique observée est supérieure à celle de l'instrument de mesure c) observation de vents intermittents de secteur O et E sur le mât, la hauteur de la couche thermique observée varie.* 59

2.19 *Histogramme du module de la vitesse en période de vent d'ouest durant toute la campagne. Le trait vertical jaune représente la moyenne.* 60

2.20 *a) Fonctions densité de probabilité représentant la vitesse du vent pour les périodes de brise. La Weibull est tracée en vert, la Rayleigh en noire et la normale en rouge. b) Fonctions de répartition correspondants aux trois densités précédentes.* 62

2.21 *Comparaison de deux vents nocturnes, l'un est de secteur Est (en bleu) et l'autre de secteur Ouest (en rouge). Le vent d'Ouest est un processus à bande étroite.* 63

3.1 *Principaux états de la stratification thermique de la CLA en fonction du paramètre de stabilité* ζ. 71

3.2 *Échantillons de mesure nocturne effectués à une altitude de 5,6 m à l'aide de l'anémomètre sonique 3D pendant 5 minutes à une fréquence de 20 Hz présentant les composantes de vitesse u, v, w ainsi que la température virtuelle sonique pour trois situations d'écoulement du vent (Est, Ouest et mélange Est-Ouest).* 74

3.3 *Spectre de densité d'énergie de la vitesse horizontale du vent mesurée à 10 mètres au-dessus du sol à Arnouville tracé à 1 Hz de mi-avril à mi-août 2007.* 77

3.4 *Spectre moyen sur 12 morceaux de 7 jours de la densité d'énergie de la vitesse du vent mesurée à a) 5,6 m et b) 10 m pour une fréquence d'échantillonnage égale à 1 Hz.* 79

3.5 *Mise en évidence du trou mésométéorologique, du pic diurne et de la bosse de micro-échelle en fonction de la fréquence d'échantillonnage pour z=5,6 m. Spectres observés à a) 1 Hz, b) 5 Hz, c) 10 Hz et d) 20 Hz.* 80

3.6 *Evolution de la moyenne normalisée à t = 13, 27 et 54 minutes en fonction du nombre de points (durée τ) pour 1000 séries temporelles de la vitesse du vent.* 82

3.7 *a) Flux cinématique de quantité de mouvement et b) Flux cinématique vertical de chaleur exprimés en fonction du paramètre local de stabilité ζ en échelle semi-logarithmique. Les délimitations bleues séparent les sous régimes de stabilité 1, 2 et 3 mis en évidence par l'analyse.* 85

3.8 *Sous régimes de stabilité décelés pour les données d'Arnouville.* 85

3.9 *Evolution des coefficients de corrélation croisée en fonction de ζ pour a) la quantité de mouvement r_{uw} et b) de flux de chaleur r_{wT}.* 87

3.10 *Evolution des écart-types a) σ_u, b) σ_v, c) σ_w normalisés par la vitesse de frottement u_* et de la température d) σ_T normalisée par la température de frottement T_* en fonction de la stabilité ζ.* 90

3.11 *Spectre de la composante u de la vitesse pour des régimes de stabilité de faible, moyenne et forte stabilité. Les segments rouges représentent les pentes théoriques égales à 1, 0 et $-2/3$.* 96

3.12 *Spectre de la composante de vitesse verticale en condition faiblement stable. Les segments rouges représentent les pentes théoriques égales à 1 et $-2/3$.* 97

3.13 *Schématisation des tourbillons observés à 5,6 m.* 99

3.14 *Vérification de l'isotropie par la méthode des 4/3.* 102

3.15 *Vérification de l'isotropie par la méthode des 4/3 pour la série dont nous allons calculer le taux de dissipation.* 104
3.16 *a) Estimation des fonctions de structure d'ordre 3 et b) des taux de dissipation d'énergie cinétique turbulente associés.* 105

4.1 *Cycle du soufre dans les zones humides montrant les principales voies de transformations du soufre, a) cas innondé et b) cas exondé. Source : Hicks and Lamontagne (2006).* 118
4.2 *Photographies du site étudié au mois d'avril. a) Dépôt d'algues de types Thalassia testudinum et Syringodium filiforme sur le rivage sur 5-6 m de largeur. b) Décomposition progressive de ces dépôts.* 119
4.3 *Nature et disposition des adsorbants présents dans le SPT. La zone 1 correspond au Tenax GR, la 2 au Carbopack B et la 3 au Carbosieve S-III.* . . 123
4.4 *Phase de piégeage, V1 est en position + et V2 en position -.* 125
4.5 *Phase de désorption, V1 et V2 sont en positions +.* 126
4.6 *Phase d'injection, V1 et V2 sont en positions -.* 126
4.7 *Schématisation de l'injecteur de type 1177 split-splitless utilisé au laboratoire.* 127
4.8 *a) Colonne installée dans le four du GC. b) Schématisation d'une coupe transversale de la colonne.* 129
4.9 *Détecteur à Ionisation de Flamme.* 130
4.10 *Système d'analyse.* 131
4.11 *Les trois parties fondamentales du spectromètre de masse.* 132
4.12 *Système de mise sous vide MS.* 135
4.13 *Chromatogramme obtenu à partir de la méthode 1.* 137
4.14 *Chromatogramme obtenu à partir de la méthode 2.* 137
4.15 *Chromatogramme obtenu à partir de la méthode 3.* 138
4.16 *Schématisation de la rampe de programmation réalisée pour l'analyse des COV.* 140
4.17 *Mise en évidence des pics liés au sac de prélèvement.* 142

4.18 *Système de prélèvement portable a, et instrument de mesure du vent et de la température b.* 143
4.19 *Superposition des chromatogrammes obtenus pour les quatre échantillons gazeux représentatifs.* 147
4.20 *Chromatogramme avec les indices désignant les composés identifiés.* 148
4.21 *Comparaison des spectres de masse des composés analysés avec la référence de la bibliothèque NIST. Cas des alcanes.* 149
4.22 *Comparaison des spectres de masse des composés analysés avec la référence de la bibliothèque NIST. Cas des composés organohalogénés.* 150
4.23 *Comparaison des spectres de masse des composés analysés avec la référence de la bibliothèque NIST. Exemple de BTEX.* 150
4.24 *Comparaison des spectres de masse des compos analysés avec la référence NIST. Cas du sulfure de carbone.* 151
4.25 *Comparaison des spectres de masse des composés analysés avec la référence NIST. Cas de l'acide 4 phénol sulfonique.* 152
4.26 *Spectre de masse cas du Cyclohexyl isothiocyanate.* 152
4.27 *Réarrangement de Lossen. Source : Li (2010).* 153
4.28 *Comparaison des spectres de masse des composés analysés avec la référence de la bibliothèque NIST. Autres composés, cas du Benzaldéhyde.* . . . 154
C.1 *Certificat d'étalonnage de la bouteille de COV utilisée.* 164

Liste des symboles

Notations grecques

α	Constante de Kolmogorov
β	Paramètre de flottabilité
γ_d	Coefficient de Laplace de l'air sec
ε_d	Taux de dissipation
κ	Nombre d'onde
ζ	Paramètre de stabilité
Θ	Température potentielle
Θ_v	Température potentielle virtuelle
κ	Paramètre de forme (Weibull)
λ	Paramètre d'échelle (Weibull)
ρ	Masse volumique
$\sigma_{u,v,w,T}$	Ecart type
ς	Paramètre de Rayleigh
σ	Mode
τ_0	Flux de quantité de mouvement
ω	Vitesse de rotation

Notations latines

a	Entier allant de 0 à D
C_p	Capacité calorifique molaire à pression constante
C_v	Capacité calorifique molaire à volume constant
c	Célérité du son
c_p	Capacité calorifique massique à pression constante
c_v	Capacité calorifique massique à volume constant
D	Nombre de séquences d'une durée de deux heures
d	Distance séparant deux transducteurs
E_L	Flux de chaleur latente
e	Pression partielle de vapeur d'eau
e_w	Tension de vapeur saturante
f	Fréquence
f_c	Fréquence caractéristique
f_e	Fréquence d'échantillonnage
$f.E_f(f)$	Densité spectrale d'énergie
F_K	Densité spectrale de puissance
g	Constante gravitationnelle
H	Humidité relative
i	Indice d'incrémentation
j	Indice instant origine des séquences de mesure
k	Constante de Von Karman
L	Longueur de Monin-Obukhov
Log	logarithme népérien
M_k	Coefficient de rapport de vitesses moyennes
m_v	Masse de vapeur d'eau
m_a	Masse d'air sec

m	Masse d'air humide
n	Fréquence réduite
N	Régime de rotation
N	Durée d'une séquence
p	Pression atmosphérique
p_0	Pression atmosphérique standard
q	Humidité spécifique
Q	Flux de chaleur sensible
R	Constante universelle des gaz parfaits
R_a	Constante spécifique de l'air sec
R_v	Constante spécifique de la vapeur d'eau
$R(\tau)$	Autocorrélation temporelle avec (τ : temps)
r	Rapport de mélange
r_{wT}	Coefficient de corrélation entre w' et T'
r_{uw}	Coefficient de corrélation entre u' et w'
r	Rayon moyen des bras de l'anémomètre à coupelles
S_f	Densité spectrale de puissance
T	Température absolue
T_d	Température du point de rosée
T_v	Température virtuelle
T_*	Température de frottement
T_s	Température virtuelle de l'air corrigée par l'humidité
t_a	Train d'impulsion aller
t_r	Train d'impulsion retour
t_r	Temps de rétention
t	Temps
t_c	Temps caractéristique
$\overline{U}$	Vitesse moyennée

u_*	Vitesse de rugosité
u_a	Vitesse du vent au niveau de l'armature du CSAT3
$\widehat{u}(f)$	Transformée de Fourier de u
u,v,w	Composantes de vitesse instantanées du vent
u',v',z'	Fluctuations turbulentes suivant les trois direction
z_0	Longueur de rugosité
Z	Numéro atomique
z	Altitude

Abréviations

Av	Avicennia germinans
BTEX	Composés Chimiques Aromatiques
	(Benzène, Toluène, Ethyl-benzène et Xylènes))
CAS	Chemical Abstracts Service
CFD	Fonction de répartition de la loi normale
CL	Couche Limite
CLA	Couche Limite Atmosphérique
CLM	Couche Limite Marine
CLN	Couche Limite Nocturne
CLS	Couche Limite de Surface
COV	Composés Organiques Volatils
COVB	Composés Organiques Volatils Biogéniques
COVS	Composés Organiques Volatils Soufrés
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
2D et 3D	Deux et trois dimensions
E	Est
EFC	Electronic Flow controler

ENE	Est Nord Est
ESE	Est Sud Est
ESL	Eddy Surface Layer
FFT	Fast Fourier Transform
FID	Détecteur à Ionisation de Flamme
GPS	Global Positioning System
La	Laguncularia racemosa
MeSH	Méthanethiol
MFC	Mass Flox Controler
MO	Matière organique
MS	Spectromètrie de masse
N	Nord
NAN	Not A Number
NIST	National Institute of Standards and Technology
O	Ouest
OMM	Organisation Mondiale de la Météorologie
ONO	Ouest Nord Ouest
OSO	Ouest Sud Ouest
PCB	PloyChloroBiphényle
PM	Phase mobile
PS	Phase stationnaire
Rh	Rhizophora mangle
S	Sud
SE	Sud Est
SPT	Sample Preconcentration Trap
SSE	Sud Sud Est
SSL	Shear Surface Layer
TDF	Télécommunication De France

TF	Transformée de Fourier
TKE	Energie cinétique turbulente
TU	Temps universel
UAG	Université des Antilles et de la Guyane
V1,2,3,4	Vannes du chromatographe
x,y,z	Les axes du repère cartésien
ZIC	Zone Intertropicale de Convergence

Introduction

Durant ces dernières années, de nombreux travaux ont été menés sur les Couches Limites Atmosphériques pour des applications météorologiques, environnementales et théoriques. Les mécanismes tels que la turbulence, les transferts de quantité de matière, de chaleur et de quantité de mouvement, la compréhension de la dispersion de polluants y ont été étudiés principalement en région tempérée. Une faible partie de ces travaux a été réalisée en milieu tropical insulaire. Ces régions, présentant en général des conditions météorologiques stables ou établies, en termes de régimes de vent et de température, des couches atmosphériques de surface faiblement polluées, ont rarement fait l'objet d'études détaillées des mécanismes précédemment cités. Cependant, à l'échelle locale un certain nombre de sources, sont capables de transférer des Composés Organiques Volatils à la colonne atmosphérique en fonction de diverses conditions météorologiques. Nous avons choisi d'étudier la mangrove, écosystème côtier, émetteur de composés olfactifs.

Cette thématique étant pluridisciplinaire, deux aspects principaux seront développés dans ce mémoire. L'un est l'étude de la dispersion par des méthodes physiques : mesures météorologiques et traitements statistique et spectral. L'autre est l'identification des COV émis par la mangrove en période de stabilité atmosphérique. Le manuscrit est organisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre vise à présenter la campagne expérimentale de mesures. Il

se décompose en un rappel sur le climat général de la Guadeloupe, une présentation complète du site de mesures en termes de situation géographique et une description du dispositif d'acquisitions météorologiques et des autres données utilisées.

Le second chapitre traite de l'influence des phénomènes de grande échelle sur la dispersion de polluants. Il s'articule selon deux parties. L'une permet de mieux appréhender le micro climat régnant sur le site et l'autre fournit une analyse détaillée d'un phénomène particulier observé. Le troisième chapitre propose d'aborder la question de la dispersion du polluant pour de plus petites échelles, à l'aide d'une analyse spectrale et statistique du jeu de données recueilli.

Le quatrième et dernier chapitre décrit la mise en œuvre et l'adaptation de la chaîne analytique de mesure des Composés Organiques Volatils affectant le site et renseigne sur leur identité en période stable.

Chapitre 1

La campagne expérimentale de mesure

1.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons la campagne de mesure réalisée au cours de ce travail de thèse. Cette présentation est scindée en quatre parties. Nous commencerons par une justification du choix du site de mesure. Dans la section suivante nous expliquerons comment les périodes de mesures ont été définies. Il s'agira ensuite de décrire l'instrumentation mise en place sur site. Enfin nous préciserons les traitements appliqués aux données recueillies. L'objectif de cette campagne, qui est la première réellement dédiée à l'étude de l'influence de la turbulence sur la pollution dans la région, est de constituer une base de données fiables afin de fournir une meilleure connaissance des processus météorologiques propices à d'éventuelles situations de pollution.

1.2 Géographie de la Guadeloupe

L'archipel guadeloupéen, situé entre 15°57′ et 16°31′ nord, et entre 61°00′ et 61°48′ ouest, est composé de plusieurs îles : au sud de la Guadeloupe, sont situées l'île de Marie-Galante, les Saintes, la Désirade et Petite terre, deux cents kilomètres plus au

nord, se situent les îles de Saint-Barthélémy et de Saint-Martin. La Guadeloupe proprement dite, comporte deux îles principales :

- la Basse-Terre (848 km^2), à l'ouest, dont le point culminant est le volcan de la Soufrière (1467 m),
- la Grande-Terre (590 km^2), à l'est, constituée d'un plateau de calcaire récifal.

Elles sont séparées par un étroit bras de mer, la Rivière Salée, qui unit les Petit (au Sud) et Grand (au Nord) Culs de Sac marins.

1.3 Description du site expérimental de mesure choisi

L'étude que nous menons s'applique à l'écosystème mangrove. Il nous semble important, avant de justifier le choix du site de mesure, de préciser que la presque totalité des mangroves de l'île est concentrée entre la Basse-Terre et la Grande Terre, dans des secteurs baptisés Petit (au Sud) et Grand (au Nord) Culs de Sac Marins (figure 1.1). Ces formations végétales côtières s'étendent sur environ un vingtième de la surface totale de l'île ce qui représente à peu près 80 km^2 (Buttifant et al. (2008)). Les rivages de ces zones, au relief peu marqué, sont prolongés par des fonds coralliens, bien protégés des houles atlantiques, soumis à une influence maritime dominante et naturellement occupés par des mangroves. Après de multiples prospections et sous les recommandations du Docteur J-M Flower (Directeur du Conservatoire Botanique des Antilles-Guyane) et du Professeur D. Imbert (Université des Antilles et de la Guyane), c'est dans la baie du Petit Cul-de-Sac Marin, formée par les communes de la Côte Sud-Est de la Basse-Terre (Baie-Mahault, Petit-Bourg) et de la côte Sud-Ouest de la Grande-Terre (Gosier et Pointe-à-Pitre), que nous avons trouvé une côte à mangrove propice à l'étude (figure 1.3). Elle se situe dans une section nommée Arnouville non loin de l'embouchure de la rivière de la Lézarde sur le territoire de la commune de Petit-Bourg. Il nous a été confirmé, au travers d'une enquête réalisée auprès des riverains, la présence sur le site de composés fortement odorants se dispersant sur plusieurs centaines de mètres aux alentours du couvert. Cette couverture végétale semble faiblement touchée par

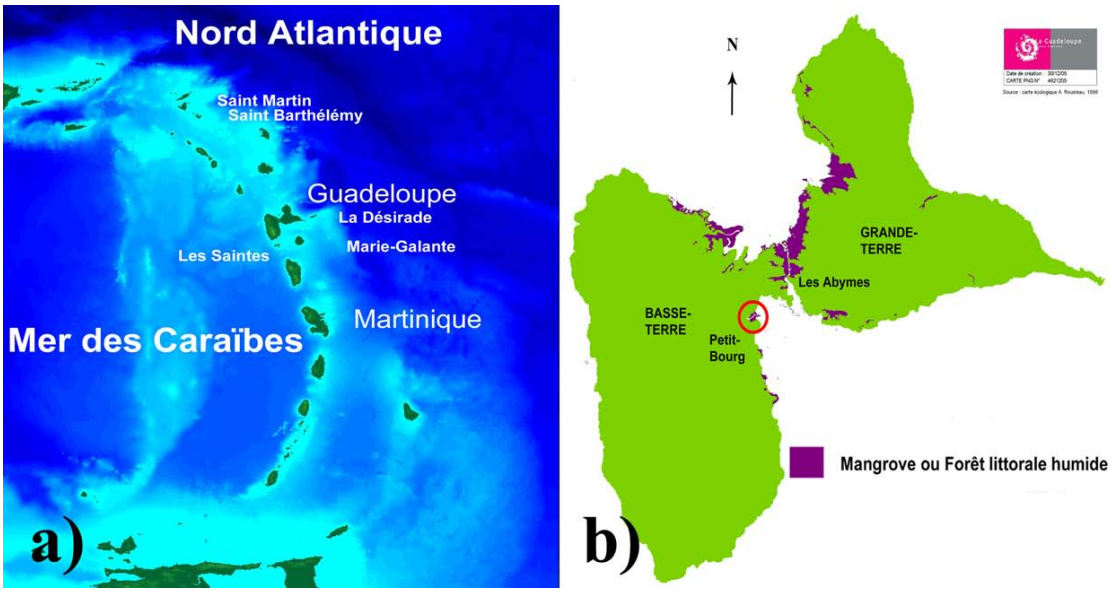


FIGURE 1.1: *a) Carte de l'archipel des Antilles dans la Caraïbe, b) Répartition des mangroves en Guadeloupe, le cercle rouge repère la mangrove de la Lézarde.*

les dépôts sauvages d'ordures qui contaminent fréquemment les zones de mangrove proches des régions habitées. L'accès au site est facile mais réglementé (Office National des Forêts, Conservatoire du littoral). L'implantation du matériel de mesure nous a été rendue possible par la collaboration d'un habitant du terrain jouxtant le site. Le couvert mesure environ 1,8 km de long sur 0,8 km de large soit une surface de $1,5\ km^2$ ce qui correspond à environ à un cinquantième de l'île. Ses coordonnées GPS sont :

- $61°35'15"W$,
- $16°13'19"N$.

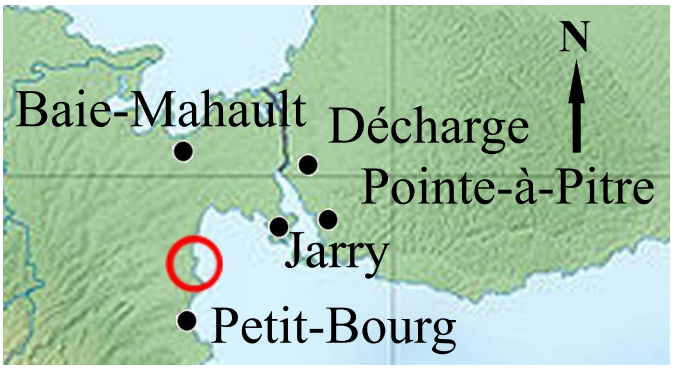


FIGURE 1.2: *Sources d'émission potentielles de composés organiques volatils d'origine anthropique entourant le site de mesures.*

Il est entouré de différentes sources d'émission potentielles de composés organiques volatils d'origine anthropique que nous avons répertoriées sur la figure 1.2. Nous pouvons citer par exemple :

- les villes de Baie-Mahault à 4,1 km au Nord, Petit-Bourg à 4 km au Sud et Pointe-à-Pitre à 6,3 km à l'Est ;
- la Zone Industrielle de Jarry à 3,5 km au Nord-Est ;
- la décharge de Grand-Camp (6,5 km) au Nord-Est ;
- la Route Nationale N1 (1 km à l'Ouest).

Il se caractérise par des arbres de tailles limitées par le milieu fortement salin (6 à 7 m au bord de mer, jusqu'à une dizaine de mètres maximum vers l'intérieur des terres). Les

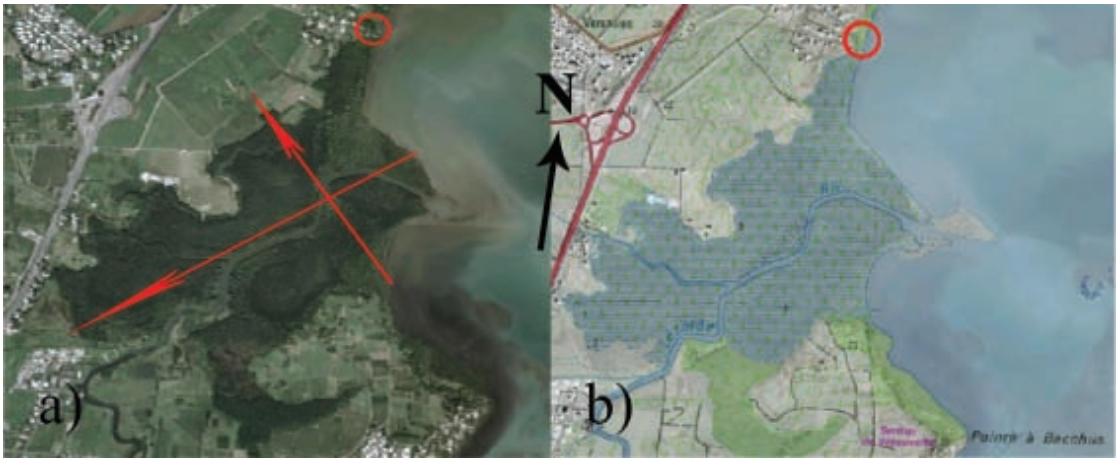


FIGURE 1.3: *Mangrove de la Lézarde : a) Vue aérienne où les flèches rouges représentent les direction longitudinale et transversale du couvert. b) Vue IGN. Le cercle rouge matérialise la position du mât. Source : modifié d'après Google Earth et Géoportail.*

principales espèces végétales spécifiques à ce milieu et retrouvées sur le site sont :

- le palétuvier rouge (Rhizophora mangle) qui se développe dans des zones très inondées, moyennement salées, peu érodées et riches en sédiments ;
- le palétuvier noir (Avicennia germinans) qui se développe juste en arrière du palétuvier rouge, en zone moins inondée, beaucoup plus salée et argileuse, il s'adapte à l'érosion ;
- le palétuvier blanc (Laguncularia racemosa) qui suit le palétuvier noir en colonisant des zones moins salées, moins inondées et argileuses.

Ils sont disposés comme indiqué à la figure 1.4. Les rouges sont symbolisés par les lettres Rh, les noirs par Av et les blancs par La. Ce couvert homogène constitue un des

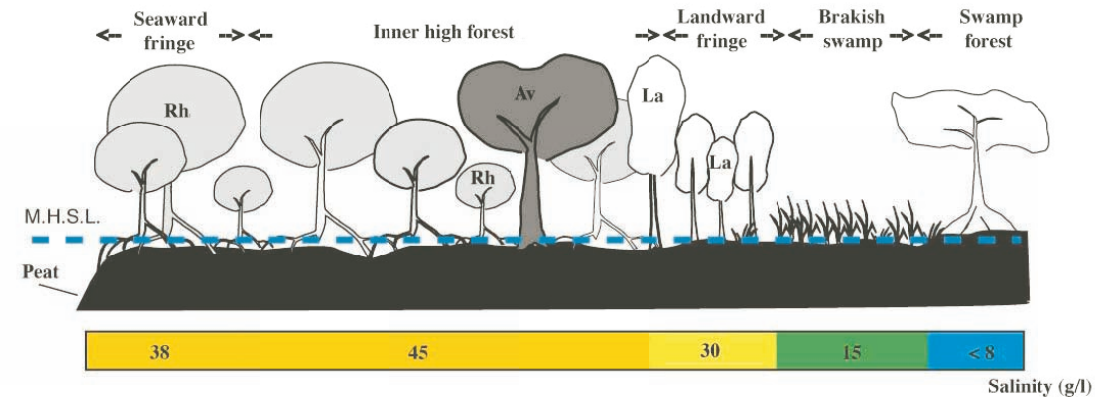


FIGURE 1.4: *Schéma d'organisation des espèces végétales en présence dans la mangrove d'Arnouville en fonction de la distance à la côte et de la salinité. Source : Imbert et al. (1988).*

principaux obstacles aux écoulements des grands courants atmosphériques atlantiques de Sud-Est (Alizés) abordant l'île. En aval de cette zone se trouve la forêt marécageuse. Pour achever cette présentation de la zone nous avons représenté sa situation topographique sur la figure 1.5. Elle met en évidence les différents « canaux » pouvant être suivis par l'écoulement et nous permet de constater que la mangrove choisie est implantée dans un bassin pouvant constituer une zone d'accumulation pour le polluant.

1.4 Climatologie

La climatologie complexe du site de type tropical humide, mérite d'être développée pour mieux comprendre les caractéristiques des écoulements se manifestant sur le littoral. Elle est principalement liée aux centres de pression (tel que l'anticyclone des Açores). Les variations annuelles conjuguées de la position de la ceinture anticyclonique tropicale et de la Zone Intertropicale de Convergence(ZIC), qui se déplace périodiquement du Nord au Sud, déterminent au cours de l'année aux Antilles deux longues saisons séparées l'une de l'autre par deux courtes périodes de transition plus ou moins marquées aux caractéristiques pluviométriques moins marquées.

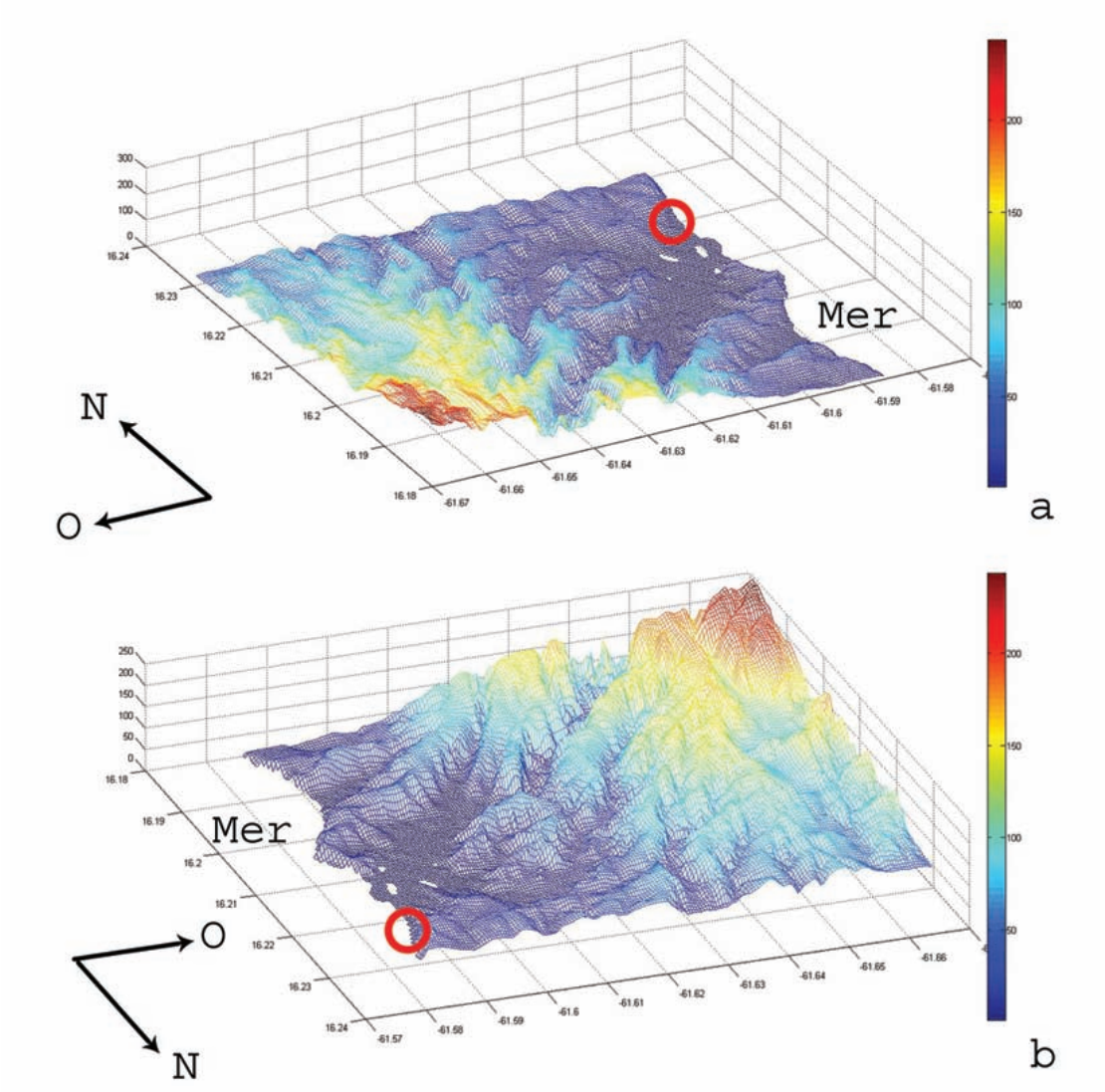


FIGURE 1.5: *Deux représentations topographiques de la zone étudiée en 3D dans un volume de dimension 10x7x0,25 km. Le cercle rouge situe la position du mât de mesure.*

1.4.1 Saisonnalité

Les deux saisons principales sont :

– Le Carême, saison sèche de décembre à mai, centré sur mi-janvier-mars. L'anticyclone des Açores se décale vers le Sud et dirige vers les îles un vent d'Est bien établi connu sous le nom d'Alizés. La ZIC est dans sa position la plus au sud. L'alizé suit la face méridionale de l'anticyclone des Açores peu développé. La couche d'alizé est instable ; elle est surmontée d'une couche très stable : la couche d'inversion, qui stoppe les mouvements verticaux.

– L'Hivernage, saison plus humide de juillet à novembre. Pendant l'hivernage, la ZIC remonte vers le nord. L'anticyclone des Açores se renforce, tout en se décalant vers les latitudes tempérées. L'alizé prend une direction sud-est ; il est très humide. Des phénomènes à grande échelle (cyclones, lignes de grains), ou à échelle locale (convection diurne favorisant le développement de nuages vecteurs d'averses souvent violentes et orageuses) apparaissent. La saison cyclonique type s'étend normalement de début juin à fin Octobre.

Entre l'hivernage et le Carême, prend place une période de transition parfois très pluvieuse (surtout en mai et novembre) qui voit les perturbations dites de saison froide affecter la Guadeloupe. De mai à juillet, la ZIC remonte vers le nord, l'air véhiculé par l'alizé prend des caractéristiques de plus en plus tropicales. L'alizé d'Est à Sud-Est constitue le régime dominant des vents. Son orientation, vers l'Ouest, s'explique par la rotation de la terre sur elle-même qui engendre les forces de Coriolis. Ce vent maritime souffle sur l'île de façon relativement régulière presque toute l'année avec une vitesse moyenne annuelle de $5,2\ m.s^{-1}$. Ses fluctuations sont plus importantes à l'intérieur des terres que sur le rivage en raison de la présence de phénomènes thermiques. Si le régime du vent varie peu au cours de l'année en direction comme en force, la morphologie de l'île et le fort ensoleillement dont elle bénéficie, entraînent des variations spatiales et temporelles sensibles parmi lesquelles une forte évolution diurne en Guadeloupe continentale, due au réchauffement du sol et, par conduction, de la masse d'air à son voisinage. Les statistiques récupérées à la station du Raizet sont données à la figure 1.6. L'insolation moyenne annuelle est maximale en Août avec plus de $7h$ d'ensoleillement. Le rayonnement global quotidien est supérieur à 2000 $J.cm^{-1}$ d'Avril à Août. Ces deux paramètres restent toujours assez élevés sur toute l'année. La température moyenne annuelle de l'air s'établit autour de $27°C$ avec des extrêmes peu marqués, inférieurs à $25°C$ de Janvier à Mars et supérieurs ou égaux à $29°C$ en Septembre. La température de la mer lors d'une année normale oscille autour de $28°C$ avec des minima et des maxima de 26 et $29°C$ en Février et en Septembre. Le flux d'Est d'alizé dirige presque constamment l'air perpendiculairement aux reliefs de la Basse-Terre, d'orientation Nord-Sud ; ce relief

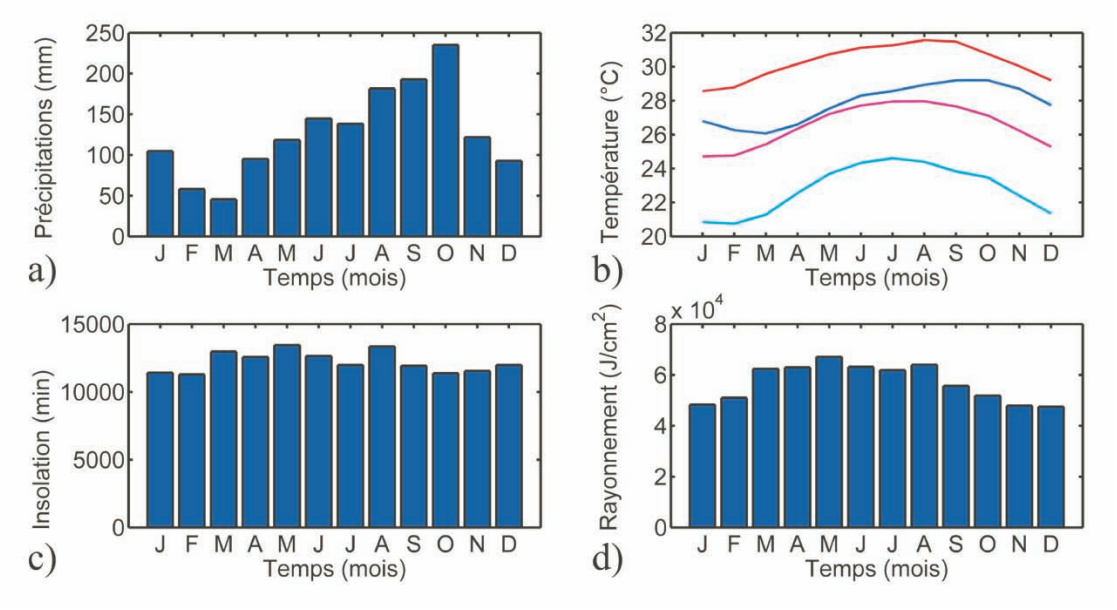


FIGURE 1.6: *Statistiques du Raizet de 2005 à 2010. a) Histogramme de la pluviométrie mensuelle, b) Evolution moyenne des températures mensuelles de l'air, minimale en cyan, maximale en rouge et moyenne en magenta, et de la mer (bouée d'Anse-Bertrand) en bleu, c) Evolution de la durée d'insolation mensuelle, d) Evolution du cumul de rayonnement global solaire.*

régule le régime des pluies. Ainsi, à l'Est des montagnes, la pluviométrie s'accroît avec l'altitude (de 2 $m.an^{-1}$ jusqu'à plus de 10 $m.an^{-1}$ au sommet de la Soufrière). En effet, le volcan modifie les déplacements des masses d'air chaud et humide de basse altitude, qui, poussées vers la montagne, se soulèvent le long de celle-ci, aidées par la convection, se refroidissent en prenant de l'altitude et perdent de leur humidité par précipitations sur les pentes. Les périodes sèches y sont donc de courtes durées. Du fait de la dissymétrie induite par la position de la chaîne de montagne, la côte orientale, au vent, enregistre des précipitations supérieures à celles de la côte occidentale, sous le vent. Sur le versant Ouest, la pluviométrie décroît fortement sous la dépendance d'un effet de foehn, pour atteindre seulement 1 $m.an^{-1}$ sur la Côte sous le vent. Le plateau calcaire de la Grande-Terre a une saison sèche de plusieurs mois. La moyenne annuelle des précipitations en Guadeloupe est de 2300 $mm.an^{-1}$ avec deux maxima principaux en septembre et novembre et un maximum secondaire en mai, liés aux perturbations des régions tempérées. Un minimum se fait remarquer en février.

1.5 Choix des périodes de mesures

Dans le cadre du projet Atmomangrove, qui consiste à mieux comprendre l'écosystème « mangrove » et son influence sur la qualité de l'air pour les territoires tropicaux, deux campagnes de mesure ont été menées :

- 2006 : campagne de prise en main de l'appareillage sur trépied de 3m et premières caractérisations du site (figure 1.7) ;
- 2007 : campagne de mesures sur le mât de 10 m, essentiellement réalisée en saison sèche, dont les résultats et interprétations sont présentés aux chapitres suivants.

FIGURE 1.7: *Trépied mobile de 3 m utilisé lors des prospections pour implanter le mât fixe de 10 m et tester les instruments de mesure.*

Les travaux présentés dans ce document s'appuient sur la campagne de mesures réalisée durant la saison sèche de l'année 2007. Les dates d'initialisation et d'arrêt de l'expéri-

mentation ont été déterminées à partir des témoignages des riverains. Ces derniers nous ont affirmés que les odeurs se faisaient d'avantage ressentir à partir du mois d'avril.

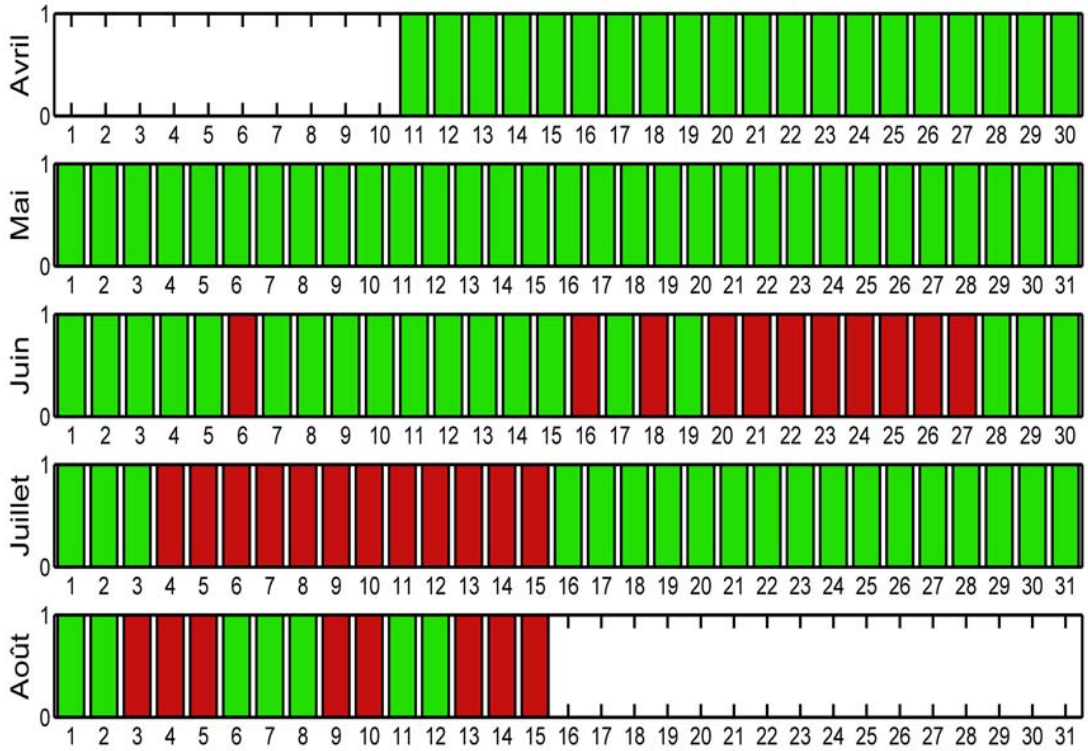


FIGURE 1.8: *Les jours de mesures de la campagne.*

Ainsi la période d'analyse sélectionnée, s'est étendue du 11/04/07 au 15/08/07 soit 127 jours (figure 1.8) ; en réalité seuls 96 jours sont exploitables en raison d'incidents techniques et/ou météorologiques, ils sont représentés en vert tandis que les journées ayant été exclues sont en rouge. Cette période ne correspond pas à une saison clairement définie mais caractérise plutôt une période de transition qui s'étend de la fin de la saison sèche (Carême) jusqu'au début de la saison humide (ou hivernage débutant d'ailleurs par la période cyclonique) (Brévignon (2003)). Cette « saison intermédiaire » est à tendance sèche et anticyclonique.

1.6 Le dispositif expérimental physique

Le choix des appareillages et des installations est gouverné par les objectifs suivants :

– Calculer des tendances saisonnières et journalières (grandes échelles), c'est-à-dire les caractéristiques micro-météorologiques locales du site,
– Calculer des corrélations entre les différentes variables météorologiques (petites échelles) pour calculer les différents transferts de quantité de mouvement, de chaleur, ...

1.6.1 Présentation de l'instrumentation physique de mesure choisie

L'analyse de la Couche Limite Atmosphérique (CLA) passe tout d'abord par la mesure sur différents types d'instruments. Nous avons choisi d'utiliser un mât météorologique instrumenté comme système d'observation. La mesure représente une variable à un instant donné et en un point donné. Le système d'observation utilisé, permet de mesurer en simultané :

– la direction et le module horizontal de la vitesse du vent à une hauteur de dix mètres,
– les composantes longitudinales (u), transversales (v), et verticales (w) de la vitesse du vent à une hauteur de cinq mètres,
– la pression, la température et l'humidité relative à une hauteur de deux mètres.

La mesure des variables météorologiques, a été effectuée en continu par les capteurs fonctionnant à des fréquences égales à 1Hz. Des mesures supplémentaires ont été effectuées à des fréquences de 20 Hz. Tous les capteurs fonctionnent en simultané à des altitudes différentes. Les caractéristiques des différents capteurs sont données dans le tableau 1.1. Tous les capteurs ont été étalonnés par les constructeurs avant la période d'expérimentation. La figure 1.9 montre la disposition des différents instruments sur le mât. La tour est placée à proximité de la mangrove de façon à pouvoir capter l'ensemble des vents susceptibles d'y parvenir.

Paramètres mesurés	Instruments	Type	Plage de mesure et précision	Hauteur de mesure
Pression (hPa)	Capteur barométrique	PTB101B	600 : 1060 ± 0,5	1,5
Humidité relative (%)	Capteur HR capacitif	HMP45C	0,8 : 100 ± 1	2
Température ($°C$)	Capteur HR capacitif Anémomètre sonique 3D	HMP45C CSAT3	-39.2 : 60 ± 0,2 -30 : 50 ± 0.026	2 5.6
Direction du vent (°)	Girouette potentiométrique Anémomètre sonique 2D	W200P WindSonic	0 : 360 ± 2 0 : 360 ± 3	2 10
Module du vent ($m.s^{-1}$)	Anémomètre à contacts Anémomètre sonique 2D	A100R WindSonic	0.25 : 75 ± 0.1 0.01 : 60 ± 2	2 10
Composantes u, v et w de la vitesse du vent ($m.s^{-1}$)	Anémomètre sonique 3D	CSAT3	x : 0 : 30 ± 0.015 y : 0 : 60 ± 0.03 z : 0 : 8 ± 0.004	5.6

TABLE 1.1: *Caractéristiques et hauteurs des différents capteurs utilisés.*

1.6.2 Mesure du vent : vitesse et direction

Le vent représente le mouvement de l'air et se déplace dans un plan horizontal et aussi verticalement, mais à une vitesse bien inférieure au déplacement horizontal. L'écoulement de l'air dans la CLA est généralement turbulent ce qui entraîne une très grande variabilité des grandeurs mesurées. En effet, vitesse et direction varient continuellement dans le temps et dans l'espace.

1.6.2.1 A100R : anémomètre à coupelles

Fabriqué par Vector Instruments et adapté aux applications relatives aux mesures des paramètres de l'écoulement atmosphérique, il est constitué de 3 coupelles sphériques en plastique attachées aux extrémités de 3 bras radiaux horizontaux disposés à 120 ° et montées sur un axe vertical équipé d'un dispositif de comptage de tours. Le triangle ainsi constitué tourne autour d'un axe vertical monté sur des roulements à bille supportés par

un moyeu. La vitesse de rotation de l'anémomètre est proportionnelle à la vitesse du vent. En effet, la vitesse du vent est mesurée par la formule suivante : $V = r \times \omega$ avec V : vitesse (en $m.s^{-1}$), r : rayon moyen des bras (en m), ω : $\omega = 2\pi N$ vitesse de rotation (en rad/s) et N : régime de rotation (en $tour.s^{-1}$). L'anémomètre est fabriqué dans un alliage d'aluminium anodisé, d'acier inoxydable et de plastique le rendant résistant aux intempéries et utilisable en continu. Ce type d'anémomètre a une vitesse de démarrage de $0,2\ m.s^{-1}$. Il est situé à 2 m du sol, hauteur conforme aux recommandations de Fritschen and Gay (1979) qui situent la hauteur minimale des anémomètres à 5 fois la longueur de rugosité z_0 que nous estimons entre 0,3 et 0,5 m sur le site.

1.6.2.2 Windsonic 2D : anémomètre sonique 2D

Fabriqué par Gill Instruments, ce capteur mesure la direction et le module de la vitesse horizontale du vent en employant une technologie basée sur la durée de transmission des ondes ultrasoniques entre deux couples de transducteurs qui sont alternativement émetteurs et récepteurs d'un train d'onde ultrasonore. Les temps de transit aller et retour sont mesurés et, par différence, la vitesse du vent le long de l'axe formé par les deux transducteurs est déduite. Cette technique est éprouvée pour la mesure de vent ou de flux d'air dans les domaines et secteurs de la météorologie, de l'environnement et de l'aéroportuaire par exemple. Les mesures effectuées sont fournies sur une sortie série RS232. Il résiste aux corrosions extérieures terrestres ou marines et ne nécessite pratiquement pas de maintenance ou d'étalonnage. L'intérêt de ce type d'anémomètre est de ne pas avoir de pièces en mouvement et de pouvoir mesurer un vent turbulent. Afin que la mesure de ce vent de surface ne soit pas perturbée par la présence d'obstacles ou par la rugosité du terrain, nous avons suivi les recommandations de l'OMM en plaçant le windsonic (en terrain dégagé) à 10 mètres au-dessus du sol, c'est la hauteur de référence pour la mesure du vent synoptique. Lors du montage une attention particulière a été portée à l'alignement correct de la flèche située sous le capteur avec le Nord.

1.6.2.3 CSAT3 : anémomètre ultrasonique 3D

L'anémomètre ultrasonique tridimensionnel CSAT3 (Campbell Scientific Ltd.) est l'appareil le plus indiqué pour l'étude et la mesure de la turbulence atmosphérique de l'air dans la couche limite de surface. Il est idéal pour des applications en micro météorologie et en modélisation des flux turbulents car les mesures s'effectuent à des fréquences relativement élevées. Il existe plusieurs appareils permettant de mesurer la vitesse dans un écoulement, plus ou moins sophistiqués, plus ou moins fiables. L'objet de ce travail n'étant pas d'en faire une énumération complète, nous nous concentrerons sur celui utilisé dans nos mesures : l'anémomètre sonique. L'anémomètre est un système de mesure fréquemment employé pour mesurer les fluctuations du vent, mais aussi de la température. Souvent utilisé pour la surveillance de l'échauffement global et de la pollution atmosphérique, il sert également à récupérer des informations sur la turbulence de l'air. L'anémomètre mesure la vitesse du vent sur un chemin vertical de 10 cm. Il opère en mode d'impulsion acoustique : émetteurs et récepteurs d'ultrasons permettent après un traitement simple de connaître les composantes de la vitesse avec une précision de l'ordre du $mm.s^{-1}$. La fréquence d'échantillonnage vaut approximativement 20 Hz, et permet dans la plupart des cas d'accéder aux échelles du domaine inertiel.

1.6.2.3.1 Description Il est constitué de trois paires de transducteurs de 0,64 cm de diamètre orientés à 60 ° par rapport à l'horizontale. Les mesures sont effectuées sur un espace vertical de 10 cm et horizontal de 5,8 cm. La tête d'anémomètre est reliée à un boîtier électronique de 26 cm x 16 cm x 9 cm et de 3,8 kg. Le CSAT3 peut être connecté sur le port SDM de la centrale de mesure CR3000, les mesures sont acquises avec une fréquence d'échantillonnage allant de 1 à 60 Hz. L'échelle maximale de mesure pour les composantes de vitesse du vent u, v et w sont respectivement de $32,768\ m.s^{-1}$, $65,535\ m.s^{-1}$ et $8,192\ m.s^{-1}$. Les composantes u et v ont une résolution de $1\ mm.s^{-1}$, celle de w est de $0,5\ mm.s^{-1}$. Concernant la célérité du son c, elle a une résolution de $15\ mm.s^{-1}$ (soit $0,025\ °C$).

1.6.2.3.2 Installation Il est nécessaire d'orienter cet instrument au vent dominant afin de minimiser le nombre de données polluées à cause du bras de montage de l'anémomètre ainsi que des autres structures de supports. Étant orienté face au vent, c'est-à-dire dans la partie négative de l'axe x, il va rapporter une valeur de u positive. Nous avons décidé de le placer entre les anémomètres sonique 2D et à coupelles soit à une hauteur de 5,5 m. Notons que l'appareil a quelques points faibles qui peuvent découler d'une éventuelle modification de la composition de l'air. Ainsi, le fonctionnement de l'appareil peut être gêné dans certaines conditions d'utilisation (pluie).

1.6.2.3.3 Grandeurs mesurées Le CSAT3 mesure la vitesse du vent et la vitesse du son le long de trois axes. Les vitesses de vent sont ensuite exprimées sous la forme de trois composantes orthogonales u, v et w. Elles sont mesurées dans un repère tridimensionnel non orthonormé, puis converties en des vitesses liées aux axes orthogonaux de l'anémomètre via une matrice de passage de dimension 3x3.

1.6.2.3.4 Principe de mesure Il utilise trois paires de transducteurs (a, b et c) orientées de manière non-orthogonale par rapport à la composante horizontale du vent. Les impulsions ultrasoniques de courtes durées sont échangées sur trois directions différentes grâce à des sondes acoustiques qui peuvent être émettrices ou réceptrices. Chaque paire de transducteurs transmet et reçoit un signal ultrasonique. Les trains d'onde sonore émis, vont dans un sens puis dans l'autre le long de l'axe joignant chacune des trois paires de transducteurs. Le temps de transmission entre les paires de transducteurs est directement relié à la vitesse du vent le long de l'axe des transducteurs. La mesure du temps de propagation du train d'impulsions aller (t_a) et retour (t_r) permet de déterminer les composantes u, v et w du vecteur de la vitesse du vent ainsi que la célérité du son c (Kaimal and Finnigan (1994)) :

$$t_a = \frac{d}{c+u_a}, t_r = \frac{d}{c-u_a} \tag{1.1}$$

avec u_a la composante de la vitesse du vent suivant l'axe de la paire de transducteurs a, d la distance séparant deux transducteurs en vis-à-vis et c la célérité du son dans l'air au repos. Comme l'air est le support des ultrasons émis par l'appareil, la composante de la vitesse du vent dans la direction des armatures des sondes s'ajoute ou se retranche selon les sens des mouvements de l'ultrason et du vent à la vitesse de l'ultrason. La vitesse u_a le long de la paire de transducteurs a s'écrit :

$$u_a = (\frac{d}{2})(\frac{1}{t_a} - \frac{1}{t_r}). \tag{1.2}$$

Pour chaque composante du vecteur vent l'anémomètre mesure la vitesse du son sur une longueur de parcours, définie par l'écartement entre les paires de sondes de l'appareil (11,5 cm).

1.6.2.4 W200P : girouette potentiométrique

Le capteur angulaire du type W200P fabriqué par Vector Instrument Ltd mesure la direction du vent. Ce capteur est constitué d'une girouette reliée mécaniquement par son axe de rotation à un potentiomètre de type micro-torsion (type fil bobiné). Ce dernier est constitué d'une piste résistive circulaire fixe et d'un curseur mobile en contact avec cette piste. Lorsque le curseur se déplace, il entraîne une variation de résistance entre l'une des extrémités de la piste et lui-même. Aux bornes de cette résistance la tension électrique est proportionnelle à l'angle de rotation. Il résiste à des vitesses supérieures à 75 $m.s^{-1}$ avec un seuil de démarrage de $0,6\ m.s^{-1}$. Ce capteur a été placé à 2 m. Le 0° indiquant le Nord, le « N » marqué sur le corps de la girouette doit pointer dans cette direction.

1.6.3 Température et humidité sous abri ventilé : HMP45C

Fabriqué par Vaisala Inc, le HMP45C est constitué de deux capteurs couplés dans une tête amovible contenant la partie sensible à l'humidité (Vaisala HUMICAP 180) et à la température (Pt 1000). L'humidité relative est mesurée sur une plage allant de 0 à

100% avec une précision de $\pm$ 2% pour une mesure comprise entre 0 et 90% et de $\pm$3% pour une mesure supérieure à 90%. La température est mesurée de -40 à $+60$ °C avec une précision de $\pm$ $0,2$ °C. Cet instrument est prévu pour être mis sous abri ventilé. Il doit être installé à une hauteur standard inférieure minimale de 1,5 m. Une hauteur supérieure maximale de 2 m est admissible et n'a pas d'influence majeure sur la mesure.

1.6.4 Pression : PTB101B

Le capteur PTB101B utilise la sonde capacitive de pression en silicium développée par VAISALA. Il est constitué de deux pièces de silicium, avec une pièce agissant en tant que membrane sensible à la pression et l'autre pièce en tant que partie rigide. Les variations de pression font dévier le diaphragme sensible et changent la capacité du capteur. Cette capacité est mesurée et linéarisée. Une sortie en tension analogique indique alors la pression ambiante. Le capteur de pression atmosphérique est logé dans un boîtier galvanisé en cuivre, couplé avec une valve d'entrée pour l'équilibre des pressions. Ses dimensions sont 59 x 97 x 21 mm pour un poids de 150 g. Nous l'avons placé dans le coffret hermétique placé à une hauteur d'environ 2 m à l'intérieur duquel nous avons ajouté un desséchant afin de le protéger de la condensation.

1.6.5 Le mât

Le mât de 10 m, (figure 1.9) est érigé sur le littoral aux coordonnées suivantes : $16° \; 13' \; 19.6''N \; 61° \; 35' \; 15.19''O$. Il est à proximité de la mangrove de façon à pouvoir capter l'ensemble des vents susceptibles d'y parvenir. Il est ainsi exposé aux vents d'Est (alizés). Le sol étant sablo-argileux et instable, nous avons donc prévu des attaches particulières pour fixer les haubans ; des plots en béton ont par conséquent été installés. Il est équipé d'un système de basculement pour en assurer la maintenance (figure 1.10).

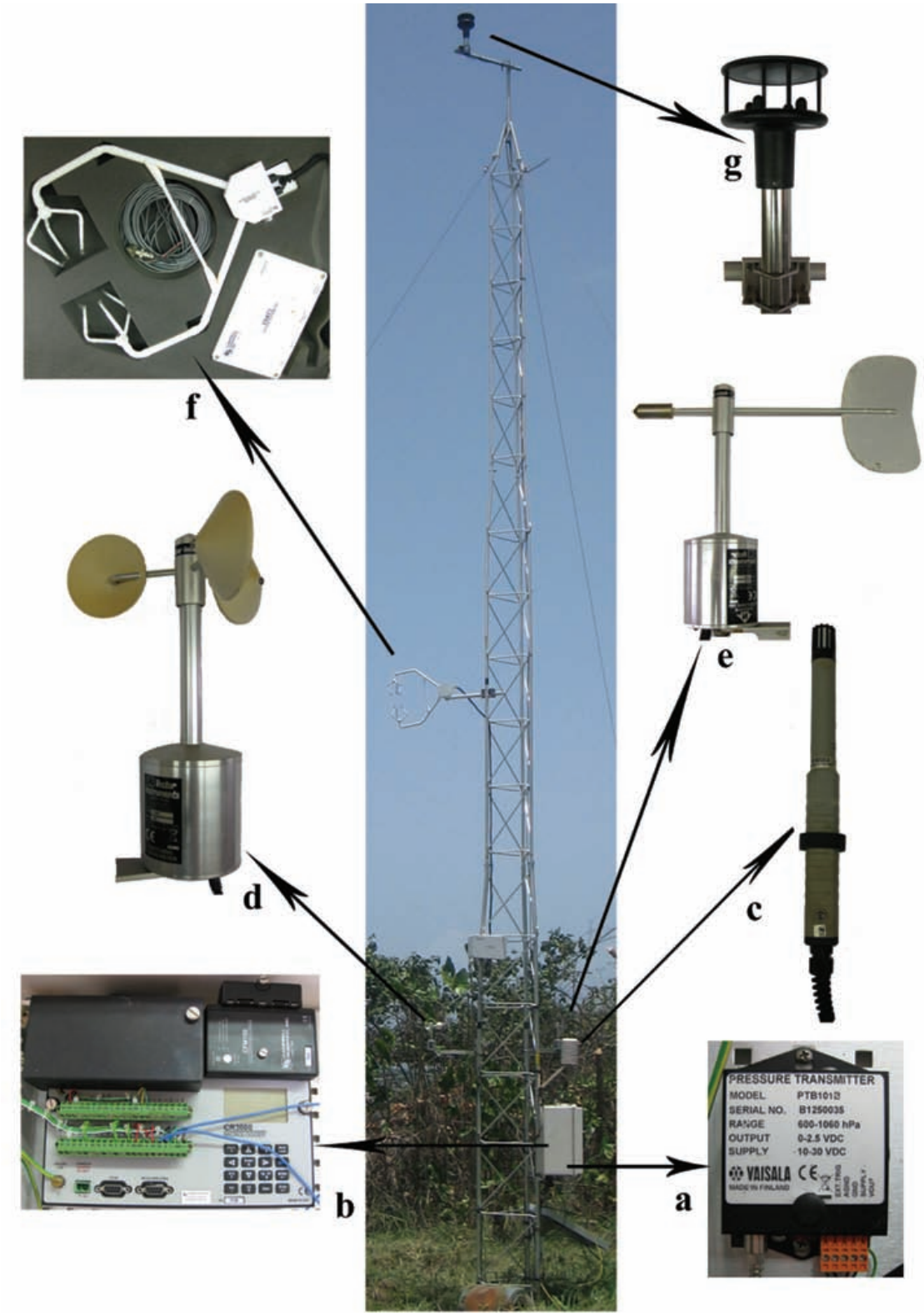


FIGURE 1.9: *Mât instrumenté sur lequel sont placés : à l'intérieur du coffret le baromètre (a) et la centrale d'acquisition (b), le capteur de température et d'humidité (c), l'anémomètre à coupelles (d), la girouette (e), l'anémomètre sonic 3D (f) et l'anémomètre sonic 2D (g).*

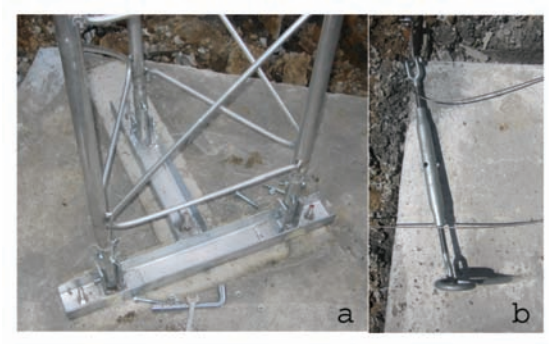


FIGURE 1.10: *Système de basculement et plot de haubannage.*

1.6.6 La centrale d'acquisition Campbell CR3000

1.6.6.1 Principe

L'ensemble des capteurs listés ci-dessus est connecté à la centrale d'acquisition CR3000 fabriquée par Campbell Scientific. Elle est placée dans le coffret fixé au bas de la tour (figure 1.9). Nous avons programmé cette centrale pour qu'elle mesure, enregistre et archive les données en assurant la synchronisation de tous les instruments. Ceci est rendu possible par l'assistant ShortCut et l'éditeur CRBasic du logiciel de support de Campbell Scientific : LoggerNet 3.2. Les programmes que nous avons créés sur ordinateur ont été envoyés à la centrale via une liaison RS232. Le logiciel comporte un éditeur de programme (EDLOG) et un menu assurant la communication du PC avec la centrale. Le système d'exploitation, les paramètres de configuration, les programmes et les données sont stockées dans la mémoire interne de la station. Pour les besoins de l'expérience nous avons équipé la station d'un module de mémoire pour cartes (Compact Flash) de 1 Go : le CFM100. Ainsi, les données sont stockées pendant environ une semaine avant d'être rapatriées vers le PC. Elles sont récupérées sous forme de tableaux. Chaque mesure est datée grâce à l'horloge interne de la station qui doit être coordonnée avec celle du PC d'acquisition. Les fichiers de données acquis sont des fichiers numériques bruts. Il nous incombe de les transformer en fichiers standards contenant des données exprimées en grandeurs physiques et sous un format utilisable par Matlab. C'est à l'aide de ce logiciel que les séries temporelles de données seront rassemblées bout à bout, vérifiées et corrigées avant d'être analysées.

1.6.6.2 Alimentation de la station

Vu le nombre de capteurs et les fréquences d'échantillonnage utilisées pour l'expérience, une batterie de 12 V et de 70 Ah a été nécessaire. Le panneau solaire BP SX30U a pour fonction de recharger de la batterie, et de compenser l'énergie utilisée quotidiennement. Sa puissance est de 30 watts. Il est installé de façon à éviter au maximum les zones d'ombre et de manière à ce que l'air circule sous le panneau pour éviter humidité et échauffement. Il doit être légèrement incliné pour permettre à l'eau de s'évacuer.

1.7 Présentation et pré traitement des données expérimentales

A partir des observations climatiques réalisées durant la période de mesures, il est possible d'effectuer certaines analyses statistiques permettant de déterminer des valeurs moyennes (quotidiennes, horaires, ...), des possibilités de dépasser certains seuils, des fréquences d'occurrence de phénomènes locaux particuliers et d'éventuels défauts de fonctionnement des différents capteurs. Mais, ces enregistrements ne peuvent être utilisés sans vérifications. Il est donc nécessaire de mener une analyse critique portant sur la représentativité du poste météorologique ainsi que sur la validité des données acquises.

1.7.1 Représentativité du poste météorologique

La confrontation des données acquises à Arnouville avec celles du Raizet et de la Désirade nous renseigne sur les particularités locales ou les défauts de fonctionnement de certains capteurs. Elle permet également de déterminer la représentativité du poste d'Arnouville en mettant en évidence les facteurs pouvant affecter le climat et générer un microclimat voire un topoclimat faisant apparaître des écarts de mesures supérieurs aux erreurs instrumentales. Les résultats issus de ces comparaisons inter-site, sont présentés au chapitre suivant.

1.7.2 Validité des données acquises

Le traitement des tableaux de données recueillis consiste à supprimer les entêtes, détecter les valeurs aberrantes et vérifier la continuité temporelle de l'échantillon pour repérer les données manquantes. Ces dernières sont généralement liées à des défauts d'alimentation de la station (batterie usée), à des arrêts des procédures automatiques, à des phases de maintenance, et, pour certains capteurs, aux intempéries. Pour les données aberrantes, une vérification est effectuée par comparaison inter-site pour confirmer la réalité d'un phénomène exceptionnel, ou pour rejeter ces données en les repérant par un code erreur. Ces données seront également mises en évidence à l'aide de l'outil "boîte à moustache" présenté au prochain chapitre.

1.8 Traitement des données

1.8.1 Projection

Les données relatives aux capteurs placés à 2 et 10 m sont fournies dans un repère polaire placé dans le sens horaire ayant l'axe Nord pour origine. Le repère associé à l'anémomètre sonic 3D (5,5 m), est cartésien. Ses axes, respectivement, abscisses et ordonnées, sont orientés vers l'Ouest et vers le Sud. La première étape du traitement à consister à projeter toutes les données de vent dans un même repère. A l'aide d'une matrice de passage 2x2, les données fournies à 2 m (par la girouette et l'anémomètre à coupelles), à 5,5 m (par l'anémomètre sonic 3D) et à 10 m (par l'anémomètre sonic 2D), sont projetées dans un repère cartésien orthonormé pour pouvoir être comparées entre elles. Il devient possible d'en déduire les composantes u et v du vecteur vitesse à 2 et 10 m et le vecteur vent (vitesse et direction) à 5,5 m. Un autre repère, consistant à projeter les données dans l'écoulement moyen, sera défini par la suite.

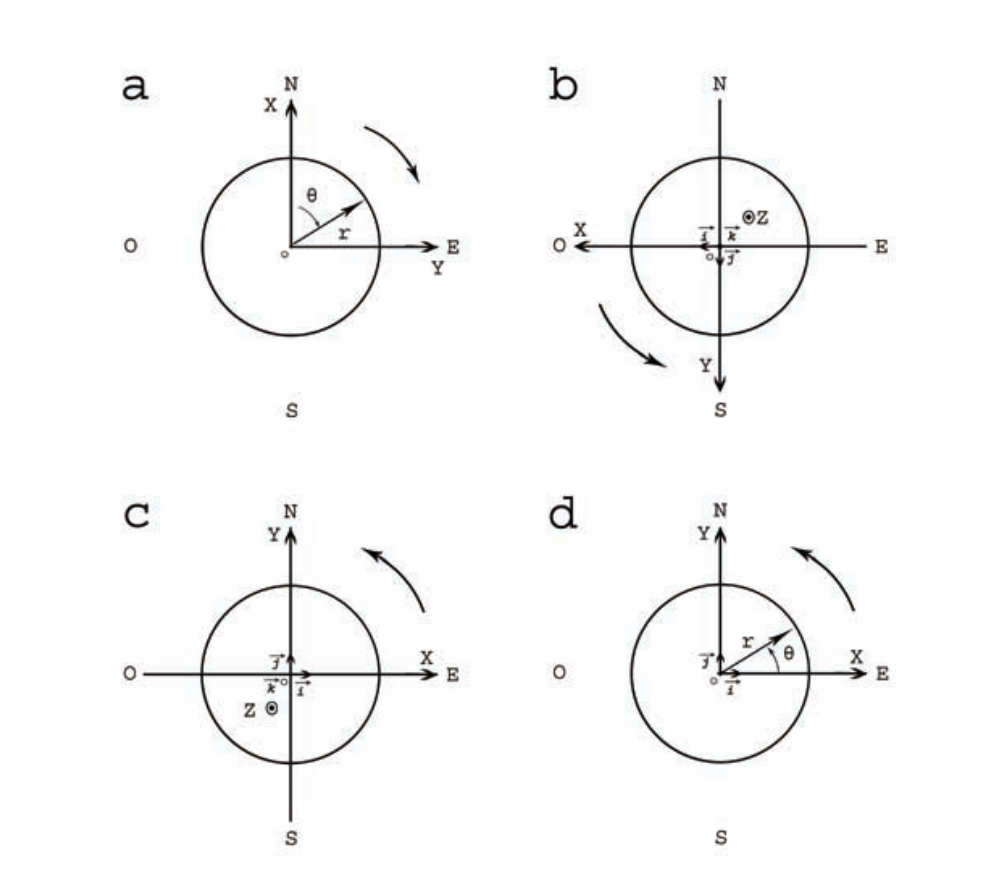


FIGURE 1.11: *Les repères utilisés : a) repère météo, b) repère de l'anémomètre sonique 3D, c) repère cartésien, d) repère polaire.*

1.8.2 Les variables calculées

Des mesures, fournies par l'anémomètre sonique 3D à 5,5 m, peut être déduite celle de la température à la même altitude. En effet ce capteur mesure aussi la vitesse du son (c) qui est directement liée à la densité de l'air, et cette densité dépend de la température mais aussi de l'humidité. La mesure de cette température virtuelle de l'air corrigée par l'humidité est donnée par la formule suivante :

$T_s = \frac{c^2}{\gamma_d R_a} - 273,15$

où

- $R_a = 287,058\ J.kg^{-1}.K^{-1}$ la constante spécifique de l'air sec
- $\gamma_d = \frac{C_p}{C_v} = 1,4$ le coefficient de Laplace de l'air sec, avec C_p et C_v les capacités calorifiques molaires à pression et à volume constants.

Les fluctuations turbulentes horizontales et verticales du vent (u',v' et w') à haute fréquence peuvent aussi être déduites. Il en est de même pour les flux turbulents de quantité de mouvement $\overline{u'v'}$, $\overline{u'w'}$, $\overline{v'w'}$ et de chaleur $\overline{u'T'}$, $\overline{v'T'}$, $\overline{w'T'}$, l'énergie cinétique turbulente TKE (effectuée à partir des mesures de $\overline{u'u'}$, $\overline{v'v'}$ et $\overline{w'w'}$), la vitesse de rugosité $\overline{u_*}$, et d'autres paramètres micro météorologiques (vitesse de frottement, longueur de rugosité, longueur de Monin-Obukhov,...). Nous remontrons ainsi à des critères permettant de contrôler finement la stabilité de l'atmosphère. Les températures virtuelles (T_v), potentielles (θ) et potentielles virtuelles (θ_v) seront aussi calculées. Elles sont données par les formules suivantes :

$T_v = T.(1+0,608q)$ avec

- $\theta = T.(\frac{p}{p_0})^{-R/c_p}$,
- $\theta_v = T_v.(\frac{p}{p_0})^{-R/c_p}$,

avec T la température absolue, q, l'humidité spécifique, p, la pression, p_0, la pression standard (1000 hPa), R, la constante universelle des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$), c_p, la capacité calorifique massique à pression constante (1005 $J.kg^{-1}.K^{-1}$).

1.8.2.1 Fréquence d'acquisition

Le choix du pas de temps de mesure est lié à la dynamique du système à étudier. Dans notre cas, nous étudions aussi bien des échelles journalières que des phénomènes de plus courtes échelles liés à la turbulence. Nous avons donc choisi de réaliser les mesures avec des fréquences d'échantillonnage de 1 et 20 Hz.

1.8.3 Réseau météorologique

En dehors des mesures effectuées sur le site d'Arnouville, d'autres séries de données ont été utilisées. Il s'agit de mesures réalisées et transmises par différents services. Les données issues des stations du Raizet et de la Désirade, nous ont été fournies par les services de Météo-France. Il s'agit des mesures de vent à 10 m (vitesse et direction), et, de température, d'humidité relative et de pression à 2 m. La station du Raizet est

située dans la commune des Abymes à une dizaine de mètres d'altitude à environ 8 km au Nord Nord Ouest de la station d'Arnouville. Celle implantée sur l'île de la Désirade est à une trentaine de mètres d'altitude à environ à 65 km à l'Est Nord Est de la station d'Arnouville. Nous avons également eu recours aux images fournies par le radar de Météo-France (au Moule) ainsi qu'aux émagrammes opérés à 00 et 12 heures TU recueillis sur le site de l'université de Wyoming. Ces mêmes variables ont été récupérées en Atlantique sur une des bouées appartenant au National Data Buoy Center (NDBC) via le site de la National Oceanic and Atmospheric Organisation (NOAA). La bouée exploitée est ancrée à plus ou moins 1000 km à l'Est de nos côtes. Les données relatives aux précipitations proviennent du pylône TDF placé à proximité du site de mesure sur la N1 à Versailles (section voisine d'Arnouville). La station de Versailles est située dans la commune de Petit-Bourg à environ 30 mètres d'altitude à approximativement 720 m au Nord Ouest de la station d'Arnouville. La pluviométrie y est calculée sous la forme d'un cumul mesuré de 8 h le jour J à 8 h le jour J+1.

Toutes ces centrales météorologiques fonctionnent de manière continue et nous fournissent des données horaires (Raizet, Désirade, Atlantique) ou journalières (Versailles). Les données horaires de vent sont sa vitesse et sa direction moyenne en un point, c'est-à-dire les moyennes des vitesse et direction instantanées sur un intervalle assez long, généralement de 10 minutes, précédant l'instant de mesure. Les coordonnées GPS de ces stations sont présentées plus bas au tableau 1.2. Cet ensemble d'informations est pris en compte pour valider les données expérimentales obtenues et effectuer des comparaisons visant à mettre en évidence des phénomènes locaux.

1.9 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter quelques uns des axes principaux de la campagne de mesure du projet Atmomangrove. Elle est la première réellement dédiée à l'étude de la CLA en Guadeloupe, pour la compréhension des processus météorologiques de grande et de petite échelles propices à des situations de pollution aux abords des man-

	Station	Longitude (°) W	Latitude (°) N	Altitude (m)	Distance à Arnouville (km)	Distance à la mer (km)
Petit-Bourg	Arnouville	-61,588	16,222	0	0	0,005
Les Abymes	Raizet (78897 TFFR)	-61,517	16,267	7 ou 11	8	4
La Désirade	Désirade (97110002)	-61,004	16,334	26	65	0,120
Petit-Bourg	Versailles (97118001)	-61,593	16,225	30	0,720	0,7
Atlantique	West Atlantic (41040)	-53,008	14,477	0	1000	0

TABLE 1.2: *Coordonnées des différents sites impliqués dans l'étude.*

groves. L'émission de composés olfactifs signalé par la population, l'accès facil et l'absence de dépôts sauvages d'ordures nous a permis de sélectionner un écosystème de mangrove propice à l'étude. La période retenue, qui s'étend d'avril à août, semble favorable à la persistance et à la faible dispersion de ces composés olfactifs dans les quelques premiers mètres de la couche atmosphérique baignant le site. L'instrumentation mise en place et le réseau utilisé permettront la mesure, dans les dix premiers mètres d'altitude, des caractéristiques thermodynamiques de la structure de la couche de surface à différentes échelles. Les données récupérées seront préalablement traitées et comparées à celles fournies par Météo-France pour valider les mesures et caractériser la climatologie du site. Ces données permettront, par mesure directe ou par le calcul, d'accéder à des paramètres relativement peu étudiés expérimentalement nécessaires à l'étude de la dispersion des polluants et ultérieurement de modéliser ces phénomènes. De plus amples précisions sur les paramètres ainsi que sur la méthodologie utilisée seront exposées aux chapitres suivants pour compléter notre connaissance des processus dynamiques et thermiques de la CL.

Chapitre 2

Grandes échelles

2.1 Introduction

Les conditions météorologiques conditionnent en grande partie les concentrations des composés volatils et en particulier des polluants atmosphériques se dispersant essentiellement pour la plupart dans la Couche Limite de Surface (CLS). Dans la première partie de ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude des différents paramètres influençant la dispersion des polluants gazeux, tels que la vitesse du vent, la température, la pression et l'humidité. La deuxième partie traite d'un phénomène d'origine thermique observé sur le site également susceptible d'influencer la dispersion. Nous y montrerons par l'analyse qu'à part les variations semi-diurnes classiques de la température et de l'intensité du vent, d'autres phénomènes comme les brises thermiques apparaissent sur la zone étudiée. Nous donnerons l'ensemble des caractéristiques des phénomènes observés. L'ensemble des résultats sera synthétisé en annexe, à la fin du manuscrit, sous la forme d'une publication soumise à la Caribbean Academy of Sciences.

2.2 Première partie : description du régime micro-climatique régnant sur le site

2.2.1 Introduction sur les courbes moyennes

L'analyse locale ne peut pas être découplée d'une analyse à grande échelle, car il est connu que la dispersion dans une zone d'intérêt est fortement modifiée par des conditions météorologiques (Guyot (1999)) telles que la température de l'air sur le site en fonction de l'heure de la journée, les écarts de température entre la terre et la mer, la vitesse du vent synoptique et sa direction. L'objectif de cette première partie est de donner les ordres de grandeur de ces paramètres dans la zone d'étude puis de les comparer à ceux mesurés en d'autres points représentatifs tels que, la station Météo France du Raizet, située à « l'intérieur des terres » et référencée comme station de type 1 du réseau de l'OMM, celle de la Désirade, également station du réseau Météo-France mais située en façade Est, en amont du flux des Alizés et une station située en Atlantique. Les données collectées sur le mât de mesure en entrée de l'écosystème, doivent, dans un premier temps, nous permettre de comparer des gammes journalières d'évolution des valeurs des paramètres météorologiques mesurés avec celles recueillies aux autres stations.

Nous représentons le comportement moyen journalier des variables étudiées à Arnouville (en vert), au Raizet (en rouge) à la Désirade (en cyan) et en Atlantique (en bleu) pour la période des 91 jours. Ces courbes sont tracées pour la vitesse, la température potentielle virtuelle, l'humidité spécifique et la pression. Elles couvrent une journée complète de 6 heures locales le jour à 6 heures locales le lendemain afin de bien mettre en évidence l'alternance jour/nuit. Chaque point de ces courbes est une moyenne des 91 valeurs fournies à la même heure sur toute la campagne de mesure de façon à pouvoir visualiser le comportement moyen de la variable tout au long d'une journée moyenne fictive. Les paramètres statistiques de tendance et de dispersion relatifs à ces tracés (moyenne, étendue, écarts types, ...) sont présentés sous chaque courbe et/ou en

annexe. Les incertitudes sont tracées en prenant en compte la dispersion liée au capteur, celle liée à une variabilité horaire des mesures (sur la durée de moyenne autour de l'heure ronde) et celle liée à la variabilité journalière des mesures (sur la moyenne des 91 valeurs (chaque jour à la même heure)). La méthode de calcul est présentée en annexe. Pour approfondir l'analyse, des courbes d'évolution d'écarts sont également proposées. La répartition des directions et intensités du vent en fréquences est décrite avec une rose des vents. Les objectifs de ce chapitre sont de donner les principaux éléments de description et d'interprétation des phénomènes d'échelle journalière pilotant la CLS. Il donne l'impact de quelques conditions météorologiques sur la pollution générée par la mangrove à Arnouville.

2.2.2 La température

2.2.2.1 Introduction

La température agit sur les émissions de polluants : le froid diminue la volatilité de certains composés organiques tandis que le chaud l'augmente. Une diminution de température peut être responsable de la formation d'une couche d'inversion susceptible de dégrader la qualité de l'air en provoquant une accumulation de polluants au niveau du sol. L'ensoleillement provoque un réchauffement des sols et des surfaces ce qui entraîne des phénomènes de convection qui sont à l'origine de mouvements verticaux et horizontaux de l'atmosphère (l'air chaud étant plus léger que de l'air froid).

2.2.2.2 Allure

La figure 2.1 présente l'évolution moyenne journalière des températures de l'air sous abri en Atlantique, à la Désirade, à Arnouville et au Raizet. Nous observons que les mesures recueillies en Atlantique varient peu et sont constamment égales à 27 $°C$ en moyenne. Les trois autres courbes présentent une évolution marquée par des valeurs plus élevées de jour avec un maximum d'environ 30 $°C$ entre 13 et 14 heures (moment où les énergies reçue du soleil et émise par la terre sont maximales) et des valeurs plus

basses de nuit, avec un minimum de l'ordre de 25 $°C$ juste avant le levé du soleil soit entre 5 et 6 heures du matin (moment où les énergies reçue du soleil et émise par la terre sont minimales). Cette allure, révélée sur les sites de la Désirade, d'Arnouville et du Raizet, s'explique par le fait que la température de l'air des basses couches, est influencée par celle de la surface sous-jacente, le sol. Ainsi, lorsqu'en journée, la surface s'échauffe (sous l'effet du rayonnement solaire), l'air situé au-dessus fait de même. De nuit, le phénomène inverse se produit, le sol n'est plus chauffé, sa température chute et par conséquent, celle de l'air à son contact aussi. La variation diurne de la température en surface dans ces régions peut être sujette à d'importantes fluctuations en fonction de la continentalité, l'état du sol et le régime météorologique dominant. Les étendues de température mesurées au cours de cette journée moyenne sont inférieures à $0,5$ $°C$ en Atlantique, de l'ordre de 3 $°C$ à la Désirade, de 4 $°C$ à Arnouville et de 6 $°C$ au Raizet. Les faibles valeurs d'étendues caractérisent les régions maritimes, les plus élevées les régions « continentales » ; les régions littorales étant situées entre les deux, elles présentent des valeurs intermédiaires d'étendue.

2.2.2.3 Modification des tendances

Entre 18 et 19 heures (trait en pointillé à la figure 2.1), soit au coucher du soleil, les tendances d'évolution inter courbes sont modifiées. En observant leurs ordres, le long de l'axe des températures, nous remarquons que la courbe représentative de la température au Raizet, par ses valeurs supérieures de jour et inférieures de nuit, enveloppe celles des stations en Atlantique, à la Désirade et à Arnouville. Ces deux dernières restent continuellement rangées dans le même ordre, avec un faible écart relatif en journée, voire nul l'après-midi, et beaucoup plus marqué pendant la nuit. Un rapprochement significatif entre la courbe d'Arnouville et celle du Raizet se produit tout au long de la nuit. Cette évolution en fonction du temps sur le site d'Arnouville témoigne d'une influence plutôt marine en journée et terrestre la nuit.

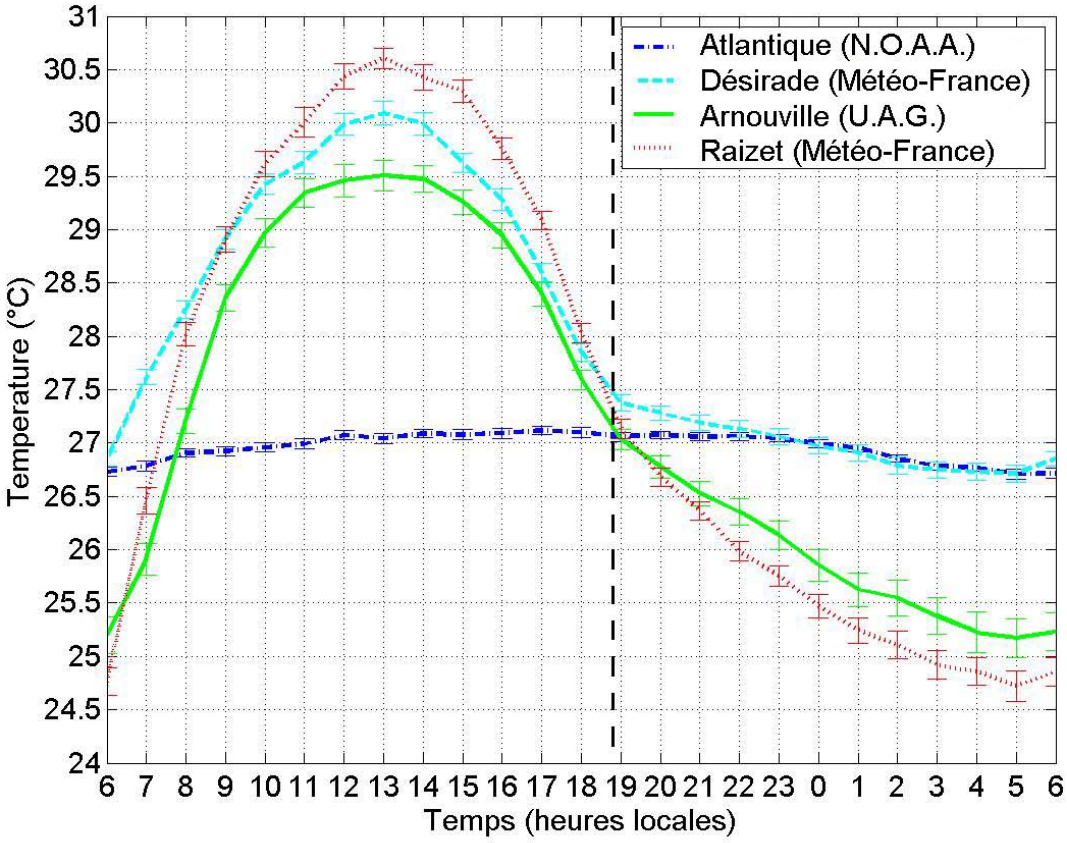


FIGURE 2.1: *Evolution horaire de la température en Atlantique, à la Désirade,à Arnouville et au Raizet. Les incertitudes calculées pour chaque moyenne horaire sont symbolisées par des petites barres verticales de couleur. Le trait en pointillé, explicité plus bas, matérialise l'heure à laquelle l'ordre des courbes est modifié.*

2.2.2.4 Dissymétrie

Une autre caractéristique classique de l'évolution journalière moyenne de la température en zone littorale et à l'intérieur des terres est constatée, il s'agit de la dissymétrie des courbes liée à l'inertie thermique de la surface. Elle se caractérise par l'augmentation matinale de la température de l'air dont le passage du minimum au maximum se fait en à peu près 8 heures sur les trois sites, et le refroidissement équivalent en environ 16 heures. Par comparaison des trois courbes il apparaît que l'air au-dessus des surfaces terrestres se réchauffe et se refroidit beaucoup plus rapidement que l'air au-dessus des surfaces maritimes. Cela s'explique par les propriétés thermiques différentes des deux surfaces :

- la capacité thermique de l'eau (4186 $J.kg^{-1}.K^{-1}$ pour l'eau liquide) est supérieure à celle de la terre (835 $J.kg^{-1}.K^{-1}$ pour le sable) ; l'eau peut absorber beaucoup d'énergie solaire avant de se réchauffer, de plus des déplacements d'eau chaude sont organisés de la surface vers les profondeurs ce qui créé un brassage important ralentissant son réchauffement
- la conductivité thermique de l'eau (0,6) est inférieure à celle de la terre (0,75).

Il ressort de cette dissymétrie, que la température augmente plus lentement à Arnouville qu'au Raizet. Selon les travaux de Jackson et al. (1975), la richesse végétale du site pourrait être à l'origine de cette différence puisque l'évapotranspiration des plantes fait baisser la température de surface tandis que de nuit, c'est la richesse hydrique du site qui limiterait les pertes de chaleur du sol à Arnouville.

2.2.2.5 Conclusion

Arnouville a donc un comportement influencé par la proximité avec la mer, la taille de l'île ainsi que la végétation du site. Contrairement à la région de la Désirade où les températures nocturnes sont constantes comme celles de la mer, les températures nocturnes à Arnouville chutent. Ainsi, la volatilité des COV devrait être la plus faible pendant la nuit et plus précisément en fin de nuit. A cette période, nous pouvons supposer que la dispersion du polluant sera nettement minimisée.

2.2.3 Le vent

2.2.3.1 Introduction

Le vent agit sur les émissions polluantes tant par sa direction pour orienter les panaches que par sa vitesse pour entraîner les composés. En effet la distance de parcours des polluants par rapport à la source augmente avec la vitesse du vent. Ainsi un vent faible favorise l'accumulation des polluants sur leur lieu d'émission engendrant une stabilisation voire une dégradation de la qualité de l'air in situ par cumul.

2.2.3.2 Direction prépondérante de l'alizé

A nos latitudes et dans les régions intertropicales, la circulation générale des vents à basse altitude est principalement gouvernée par des vents modérés de secteur dominant Est : les Alizés. Ils se manifestent généralement de façon persistante toute l'année. Dans l'Atlantique Nord, ils partent du centre d'action anticyclonique constitué de la cellule des Açores et de celle des Bermudes, pour se diriger vers la Zone Intertropicale de Convergence, région de basse pression équatoriale. De ce fait, des variations saisonnières de l'intensité et de la direction des alizés apparaissent en fonction de la position et de la force de ces centres d'action sur l'Atlantique (Brévignon (2003)). Les principales origines de ces variations sont présentées à la figure 2.2.

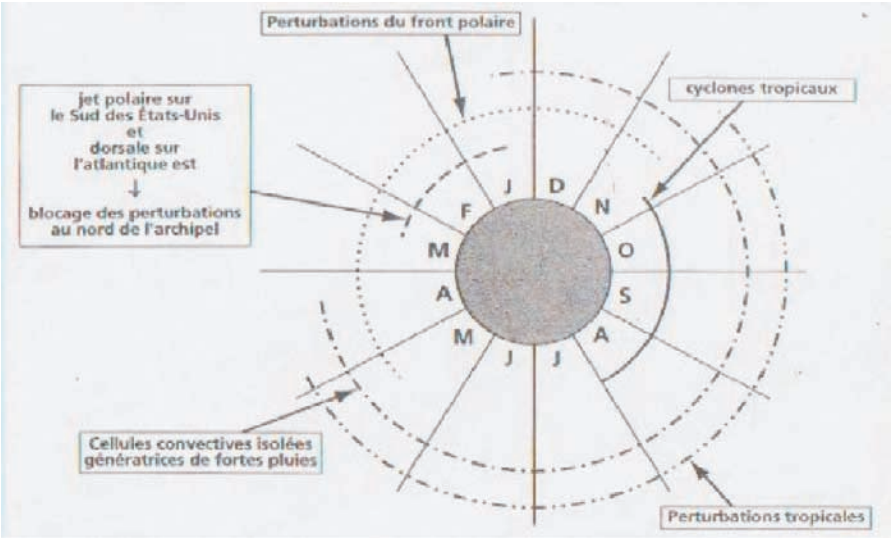


FIGURE 2.2: *Période d'observation des phénomènes atmosphériques influant sur le régime des perturbations. Source : Bleuse and Mandar (1996).*

2.2.3.3 Principe des polygones

Nous analyserons l'évolution du vecteur vent moyen horizontal à l'aide de polygones horaires. Cette représentation (figure 2.3) est moins classique que de simples roses des vents ou courbes moyennes horaires, mais elle est plus pertinente et surtout plus complète. En effet, elle renseigne à la fois sur la direction horaire du vent, sa vitesse, la valeur de ses composantes et l'heure moyenne à laquelle ces valeurs sont

mesurées. Les polygones présentent, dans un repère cartésien, la variation nychtémérale horaire des composantes et du vecteur vent pour une journée moyenne. Ces composantes cartésiennes du vecteur vent sont obtenues par transformation des coordonnées polaires du vecteur vent moyen au dessus de l'Atlantique, à Arnouville, à la Désirade et au Raizet. Les chiffres apparaissant sur les figures indiquent les heures solaires locales pour lesquelles ces vitesses et directions moyennes sont observées. Le vecteur vent moyen à une heure donnée joint l'origine du graphique (point (0,0)) au point correspondant à la direction et à la vitesse mesurée à cette heure. Les vitesses sont indiquées en $m.s^{-1}$ et les secteurs évoqués sont ceux d'où vient le vent.

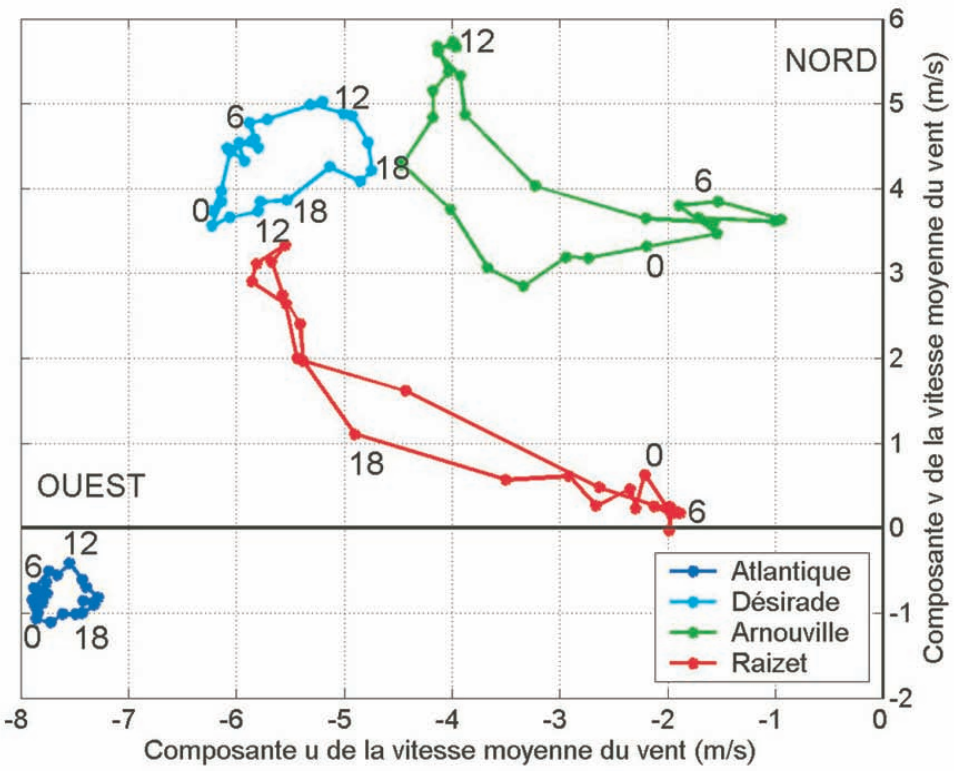


FIGURE 2.3: *Evolution horaire du vecteur vent en Atlantique, à la Désirade, à Arnouville et au Raizet.*

2.2.3.4 Description des polygones observés et types de régime

Deux types de motifs se distinguent sur ces polygones :

– le motif « quasi-circulaire », en bleu, est obtenu pour des alizés se caractérisant par une absence de variations diurnes du vent en direction, quelle que soit l'heure de la journée, et une vitesse supérieure à 5 $m.s^{-1}$. Il présente une forme très arrondie, une faible superficie et un minimum en module vers 15 h. Deux des sites étudiés présentent cette allure. En Atlantique, le vecteur vent moyen horizontal horaire, reste constamment, en module, compris entre 7 et 8 $m.s^{-1}$ et, en direction, de secteur E à ENE. Sur le littoral de la Désirade, le vecteur vent moyen est perpétuellement de secteur ESE à SE ; il s'oriente de 13 heures à 22 heures du secteur SE vers le secteur ESE et inversement de 22 heures à 13 heures. Cette évolution s'effectue à vitesse constante de l'ordre de $7,1$ $m.s^{-1}$ en moyenne. L'évolution parallèle des vitesses sur ces deux sites en fonction du temps est présentée à la figure 2.4. La constance de ce vent, sa vitesse modérée, sa composante dominante de secteur E et les nombreuses similitudes (forme du motif, norme et constance du vecteur vent, sens de rotation horaire du vent, faible superficie du polygone) observées entre les deux zones précédement citées pourtant distantes d'environ 1000 km, confirment qu'il s'agit bien d'un vent d'échelle synoptique et plus précisément de l'alizé qui conserve, en arrivant à la Désirade, ses propriétés synoptiques. Le lieu d'implantation de la station de mesure de la Désirade, la taille et la position géographique de cette île ne semblent pas influencer le vecteur moyen du vent qui y parvient. Cette zone est donc soumise au régime des « côtes-au-vent ». C'est une station synoptique qui nous servira de référence.

– le motif « faucille » en vert et en rouge est obtenu pour des vents caractérisés par des fortes variations en vitesse et en direction communément appelé cisaillement horizontal du vent. Pour les zones concernées, il témoigne de l'influence de manifestations dynamiques, relief et/ou obstacles, et thermiques, cycle solaire journalier et propriétés du sol. Ce cisaillement, qui n'existe pas en mer, confère à ce type de polygone, une superficie relativement importante de forme à la fois semi-circulaire et allongée. La vitesse du vent y est minimale au lever du jour et maximale en début d'après-midi. Ce motif est observé aux stations d'Arnouville

et du Raizet. L'évolution journalière du vecteur vent moyen peut y être décrite en quatre phases :

- Du lever du jour jusqu'à 10 heures, le module du vecteur vent en surface croît progressivement et dépasse en moyenne les 6 $m.s^{-1}$ sur les deux sites. Son augmentation vaut presque 3 $m.s^{-1}$ à Arnouville et plus de 4 $m.s^{-1}$ au Raizet. Durant cet intervalle de temps, la direction passe du secteur S à SSE au secteur SSE à SE à Arnouville en restant de secteur E à ESE au Raizet.
- Ensuite, de 10 h à 15 h, le vecteur stagne en module, les maximums atteints valent $6,6$ $m.s^{-1}$ au Raizet et 7 $m.s^{-1}$ à Arnouville. La direction du vecteur ne change pas de secteur à Arnouville, par contre, elle passe du secteur E à ESE au secteur ESE à SE au Raizet. Les étendues des vitesses moyennes horaires restent inférieures ou égales à $0,5$ $m.s^{-1}$.
- La phase suivante, est marquée par une décroissance de la vitesse pendant le reste de la journée. Elle atteint, à approximativement 21 heures, environ $2,5$ et $4,5$ $m.s^{-1}$ respectivement au Raizet avec une circulation du vent de secteur E à ESE et à Arnouville avec une circulation du vent de secteur SE à ESE.
- A partir d'environ 21 heures et jusqu'au lever du soleil, une nouvelle phase très prononcée de faible variation de vitesse se met en place. Durant cette période (nocturne), les vitesses moyennes atteintes sont minimales et de l'ordre de $3,8$ et $1,9$ $m.s^{-1}$ respectivement à Arnouville et au Raizet, l'écart entre les valeurs moyennes minimales et maximales n'excédant pas 1 $m.s^{-1}$. Le vecteur conserve sa direction au Raizet tandis qu'une rotation vers le secteur SSE à S se fait ressentir à Arnouville.

L'intensité horaire du vent à Arnouville, reste constamment en moyenne plus élevée qu'au Raizet. Les cycles quotidiens de vitesse entre ces deux stations évoluent en parallèle avec des écarts inférieurs à 1 $m.s^{-1}$, de 8 h et ce jusqu'à environ 18 h et de l'ordre de 2 $m.s^{-1}$ la nuit. La forte atténuation nocturne de vitesse de plus de 4 $m.s^{-1}$ observée au Raizet corrélée à la chute de température décrite précédemment semble être due à la présence d'un coussin radiatif explicité dans les travaux de Brévignon (2003) : « la

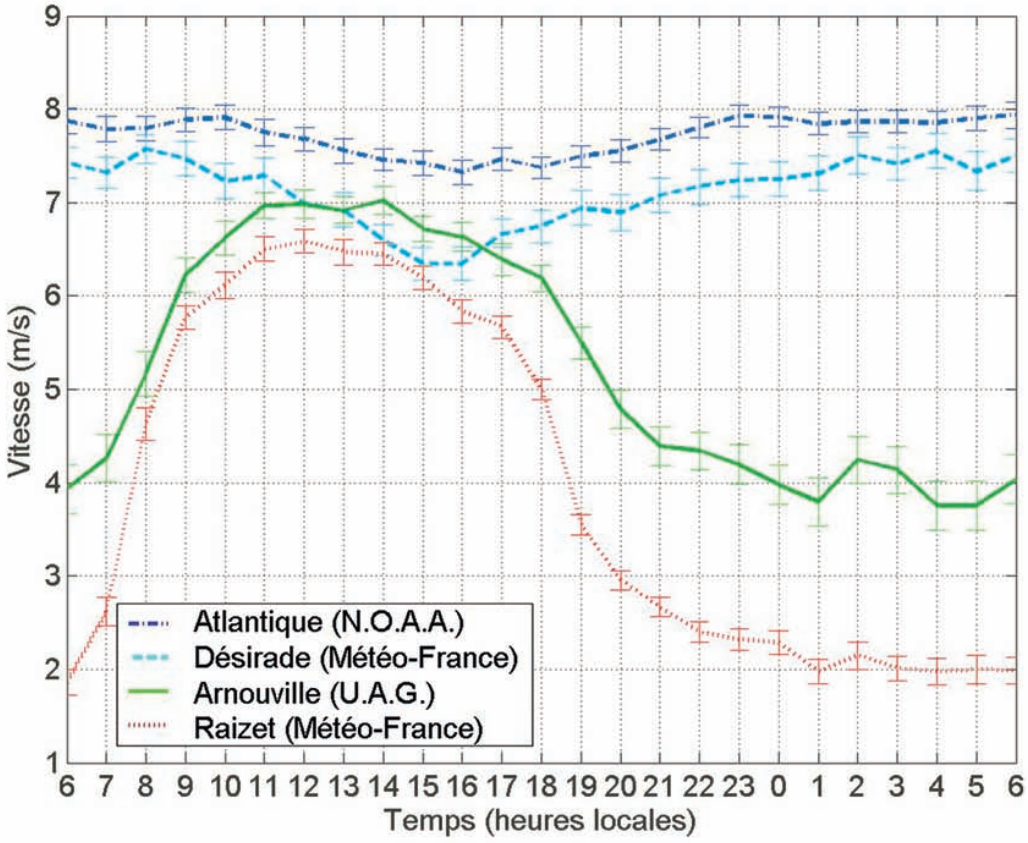


FIGURE 2.4: *Evolution horaire de la vitesse du vent en Atlantique, à la Désirade, à Arnouville et au Raizet. Les incertitudes calculées pour chaque moyenne horaire sont symbolisées par des petites barres verticales de couleur.*

nuit à l'intérieur des terres, le vent ralentit jusqu'à se calmer (en l'absence de vents forts). Cela est dû à la présence d'une pellicule d'air froid relatif en surface, qui rejette en altitude les alizés ». Cette double atténuation nocturne en vitesse et en température témoigne de la contribution d'effets spécifiques à cette zone. Le régime y est de type « continental insulaire » (Brévignon (2003)). A Arnouville, la double accalmie nocturne en température et en vitesse, est bien présente, bien que la station, placée sur le littoral, soit exposée au vent dominant. Les champs mesurés se situent entre ceux de la Désirade et du Raizet. Par conséquent le régime observé à Arnouville est un régime intermédiaire. Nous parlerons dans ce cas de régime « continental au vent ». Notons que la vitesse du vent moyen horaire diminue singulièrement vers 01 h 00 et 04 h 00 (figure 2.4). Nous interpréterons cet événement à l'aide de données échantillonnées à des fréquences plus

élevées par la suite.

2.2.3.5 Lecture de la rose des vents

Pour visualiser, avec plus de précision, les directions dominantes et particulières du vent horaire relevé durant toute la campagne sur les quatre postes, nous utiliserons des roses des vents. Elles sont divisées en seize secteurs, de $22,5°$ chacun, graduées en pourcentage d'occurrence et indiquent selon plusieurs directions le pourcentage de chaque plage de force du vent par rapport à la totalité des observations de la période. Chacune de ces plages est symbolisée par une teinte qui lui est propre. Les cercles concentriques ont pour rayon les valeurs de ces pourcentages : 5%, 10%, 15%, 20% et 30%. Le nord est orienté vers le haut de la page et la direction du vent est celle d'où il vient.

2.2.3.6 Interprétation de la direction du vent

Pendant la campagne, les vents dominants, aux quatre points de mesure (figure 2.5), sont principalement de secteur :

- Est à Est Nord Est en Atlantique (avec un pourcentage d'occurrence de presque 30%),
- Est à Est Sud Est pour la Désirade (plus de 20%),
- Sud Est à Sud Sud Est à Arnouville (plus de 20%),
- Est à Est Sud Est au Raizet (entre 15 et 20% à cause de la plus grande variabilité des valeurs prises par la direction).

La station de la Désirade ayant été choisie comme référence, nous constatons une rotation de la direction du vent vers l'Est au Raizet et vers le Sud à Arnouville. Le relief et/ou le couvert végétal rencontré par la masse d'air sur son trajet : par exemple, le couvert végétal présent au niveau de la mer à l'embouchure de la Lézarde, dévie le vent dominant arrivant sur le site d'Arnouville (figure 2.6). Une composante Sud est créée de façon dynamique par ce dernier. Elle vient s'ajouter vectoriellement à la

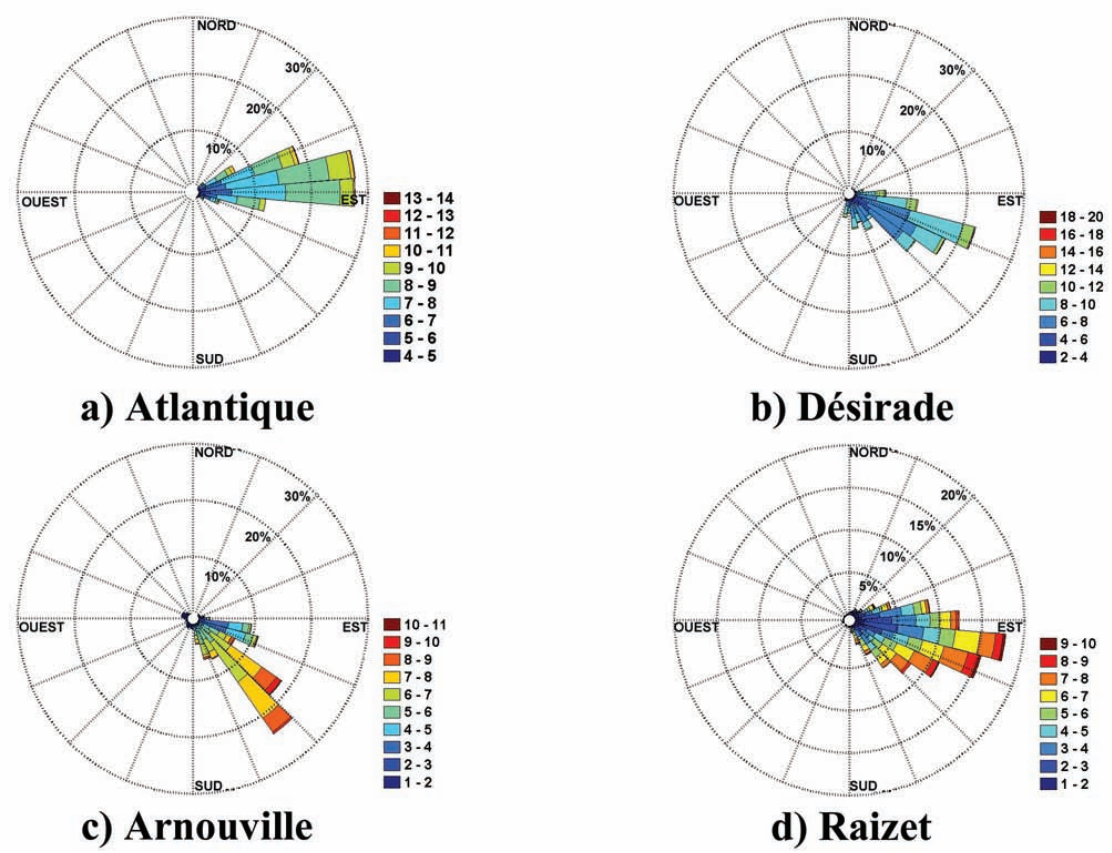


FIGURE 2.5: *Roses des vents en Atlantique (a), à la Désirade (b), à Arnouville (c) et au Raizet (d).*

composante principale Est du vent donnant la direction prépondérante, observée sur le mât de mesure, de secteur Sud Est à Sud Sud Est.

2.2.3.7 Conclusion

L'analyse et la comparaison des séries temporelles du vent mesurées aux différentes stations nous ont permis d'identifier trois types de comportements : « côtes-au-vent » alizé atlantique soutenu, « continental insulaire » et « continental au vent ». Ces deux derniers, contrairement au premier, montrent une allure de l'évolution horaire de la vitesse moyenne similaire à celle de la température. Dans ce cas le vent subit l'influence du cycle diurne. Pour les directions, le secteur dominant E à ESE est retrouvé sur toutes les stations. Le vent à Arnouville, par sa vitesse, interviendra sur le transport des COV émis par l'écosystème mangrove. Ces composés s'éloigneront de leur lieu d'émission en journée et seront susceptibles de nuit de stagner aux abords de la mangrove. Plusieurs

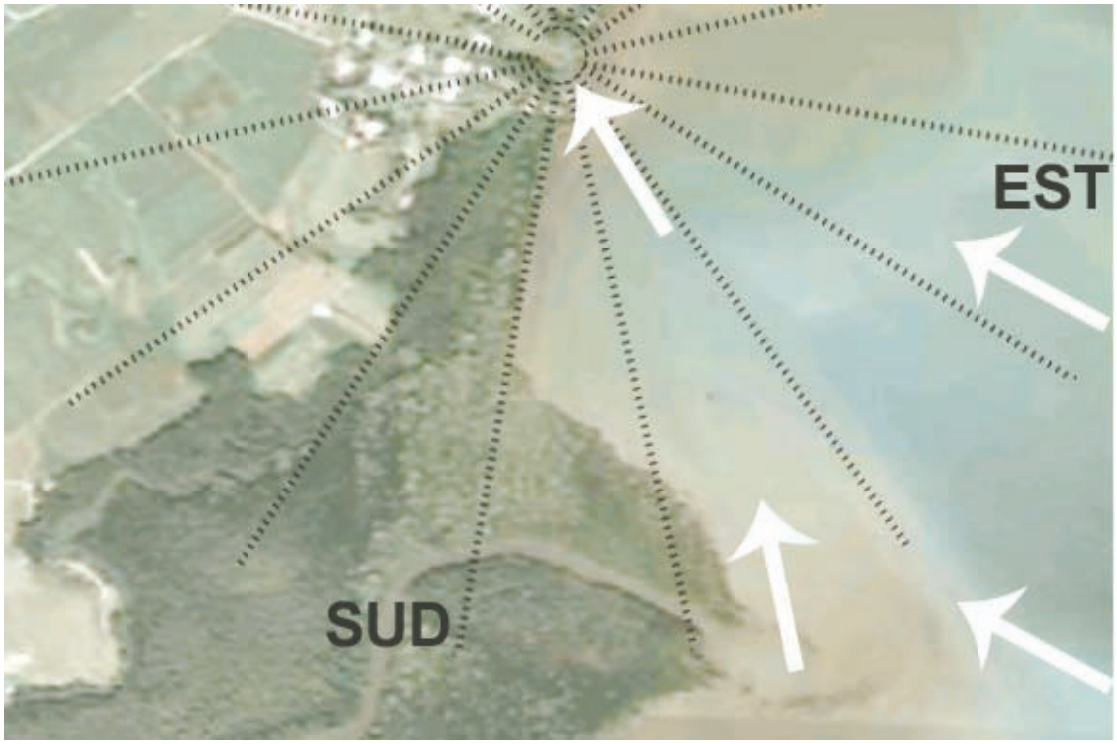


FIGURE 2.6: *Influence de la côte et du couvert végétal sur la direction du vent.*

effets locaux dynamiques et thermiques participent à la variabilité du vent à Arnouville. Ces changements à l'échelle journalière devront être pris en compte pour l'étude de la dispersion du polluant puisque le vent transporte les composés émis dans une direction donnée.

2.2.4 Variation diurne de la pression en surface

2.2.4.1 Introduction

La pression est également un des facteurs essentiels à prendre en compte pour expliquer la dispersion des émissions polluantes puisqu'elle est liée aux vents synoptiques. De plus, les situations dépressionnaires (à fort gradient de pression) correspondent généralement à des zones où la turbulence de l'air est forte ce qui facilite la dispersion. Par contre, les situations anticycloniques (à fort gradient de pression) où la stabilité de l'air ne favorise pas la dispersion des polluants induisent des conditions propices à l'accumulation des polluants.

2.2.4.2 Description des courbes

L'évolution de la pression est représentée à la figure 2.7 pour toute la campagne aux stations de la Désirade, d'Arnouville et du Raizet. Nous constatons qu'à cette échelle,

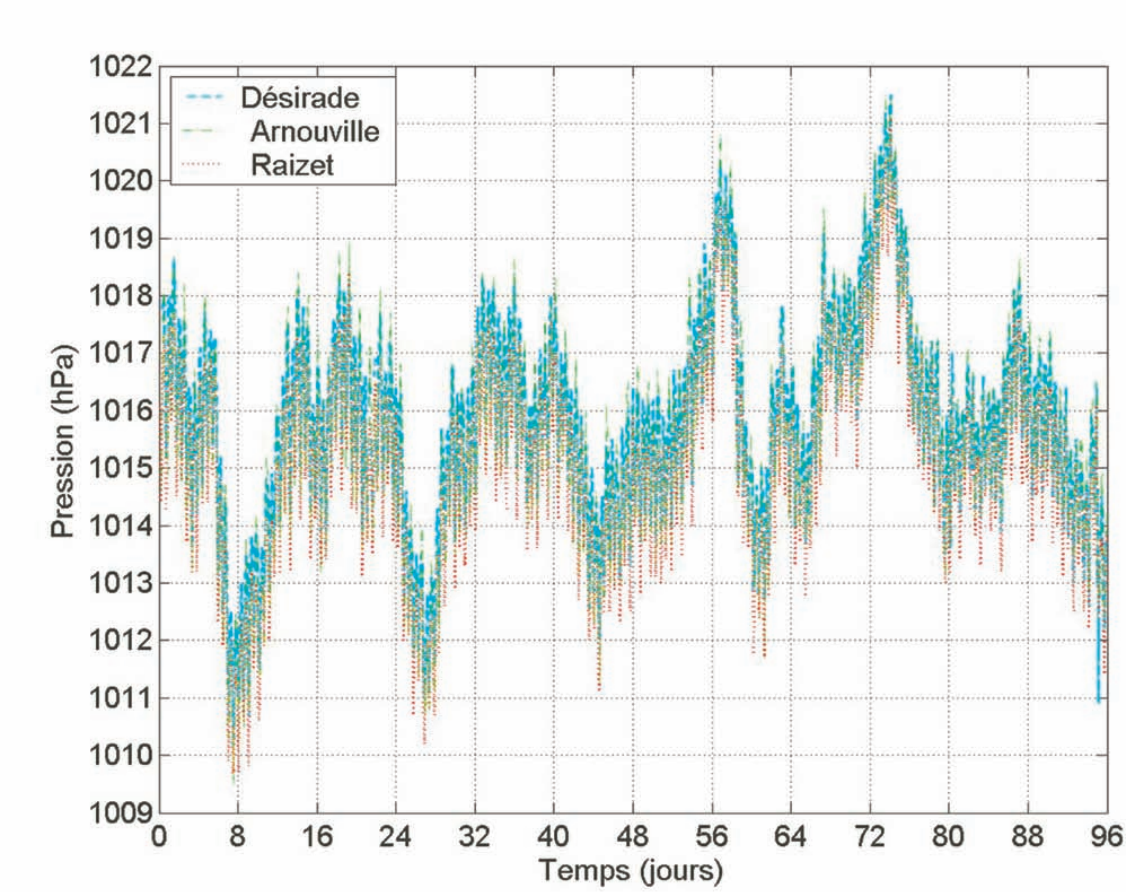


FIGURE 2.7: *Evolution de la pression sur toute la campagne de mesure.*

sur les trois sites, d'une part que les trois courbes se superposent et d'autre part que le signal contient plusieurs fréquences confirmant le caractère ondulatoire du phénomène. Afin d'extraire et d'identifier ces fréquences, nous avons eu recours à la transformée de Fourier (figure 2.8). Cette analyse met en évidence les différentes fréquences qui coexistent au sein du signal : les deux premières, P1 et P2, correspondent à la récurrence des perturbations synoptiques, soit quelques jours (De Moor (2006)). Elles ont respectivement pour période 18 et 9 jours environ. La suivante, P3, est une onde diurne (ayant pour période 24 heures). Elle est liée à la variation diurne de la température et varie avec entre autres les caractéristiques des masses d'air, et la localisation géographique de la

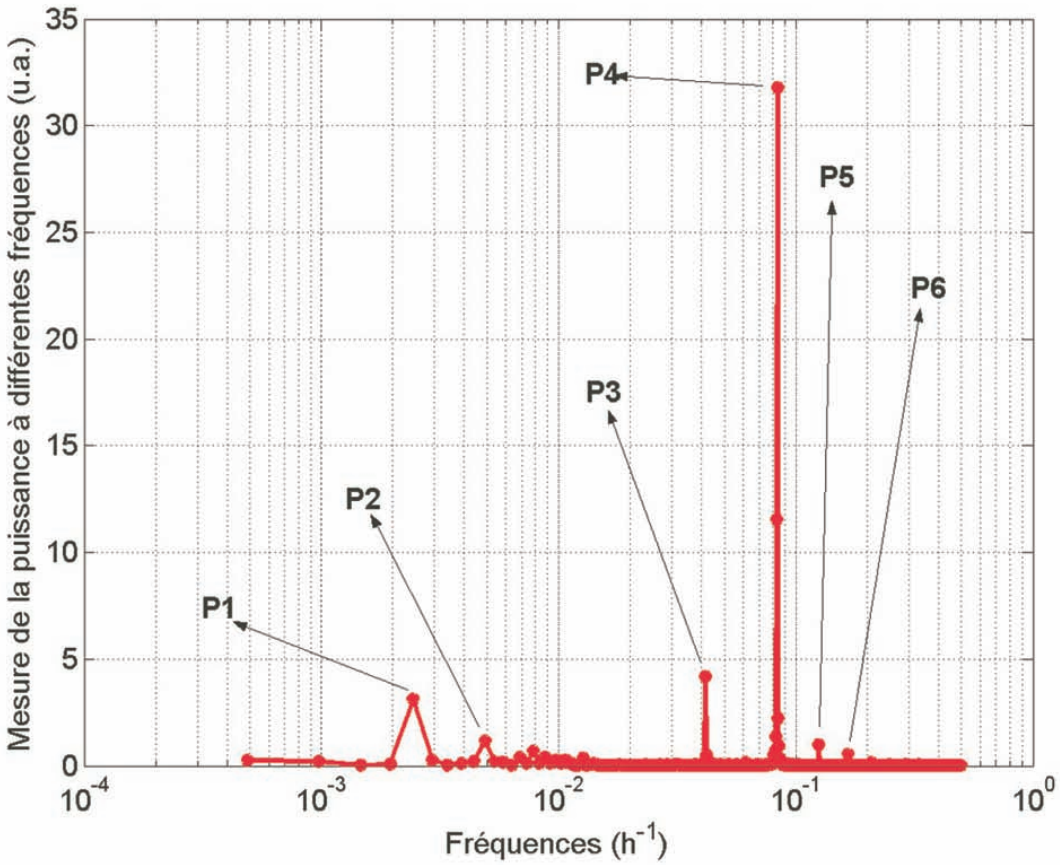


FIGURE 2.8: *Mise en évidence des différentes fréquences présentes dans le signal de pression mesuré à Arnouville. Les ondes principales référencées sont la P3 pour une période diurne et la P4 pour les périodes semi-diurnes.*

station de mesure (Dhonneur (1978)). L'onde P4, semi-diurne (ayant pour période 12 heures), répond à l'attraction exercée par le soleil et la lune sur l'atmosphère ce qui se traduit par l'oscillation de cette dernière (Brévignon (2003)). Elle est prépondérante par rapport aux cinq autres. Les deux dernières, P5 et P6, sont moins importantes voire négligeables, particulièrement la P6. En reprenant le mode de représentation utilisé pour les autres paramètres météorologiques, l'évolution moyenne de la pression sur les quatre sites conserve une allure sinusoïdale et une structure bimodale représentative de phénomènes périodiques d'échelle inférieure à la journée quel que soit le point de mesure (figure 2.9). Les courbes sont à peu près en phase et les extrema apparaissent autour de 03-04, 10-11, 16-17 et 22-23 h : les phases croissantes s'établissent approximativement de 04 à 10 h et de 16 à 22 h, et les décroissantes, de 10 à 16 h et de 22

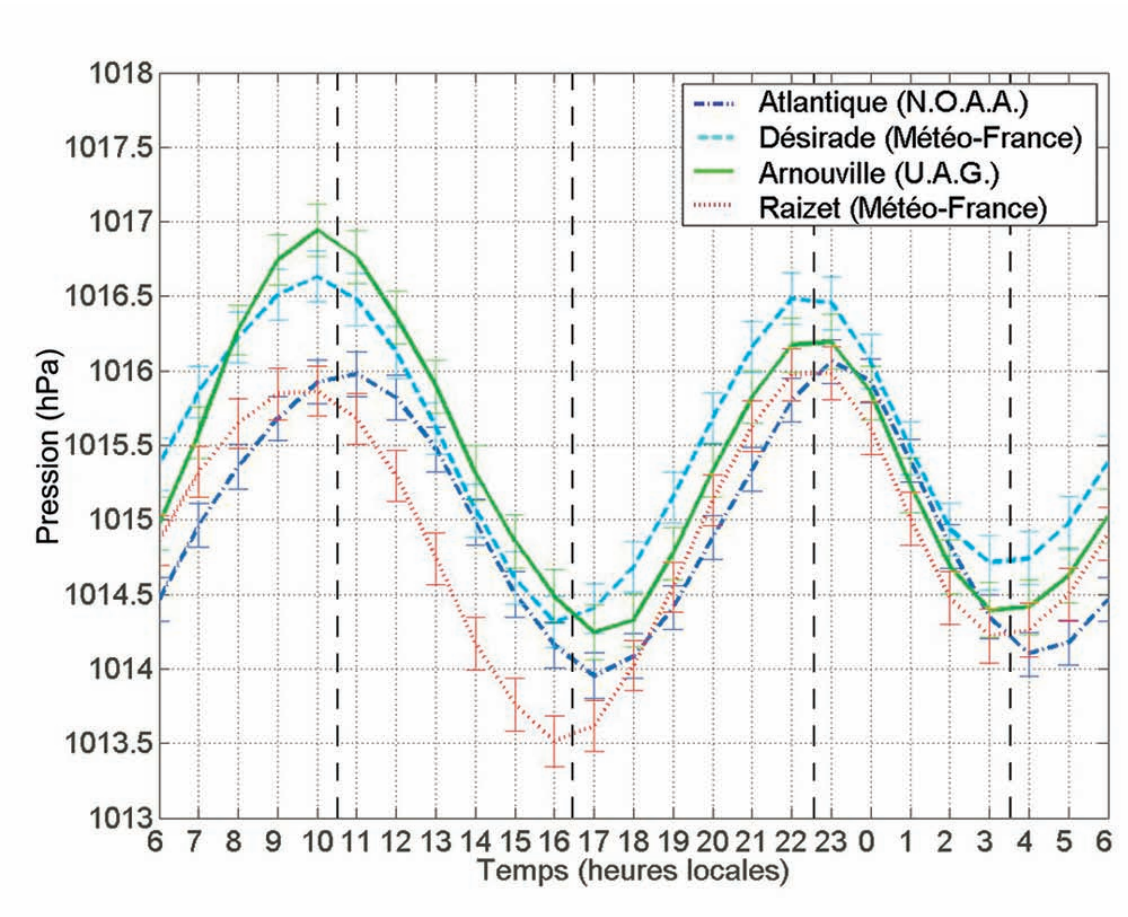


FIGURE 2.9: *Evolution de la pression de surface au dessus de l'Atlantique, à la Désirade, à Arnouville et au Raizet. Les barres verticales symbolisent l'incertitude de mesure. Les traits en pointillés mettent en évidence les heures d'apparition des pressions extrêmes.*

à 04 h. L'amplitude de cette onde, onde prépondérante, varie peu d'un site de mesure à l'autre : 2,1 hPa en Atlantique, 2,3 hPa à la Désirade, 2,7 hPa à Arnouville et 2,5 hPa au Raizet. Nous vérifions que l'amplitude de cette onde de pression, en régions « océaniques » (Atlantique, Désirade), est inférieure à celle des deux autres régions plus « continentales ». Il est à noter une forte corrélation entre le minimum de pression observé vers 16-17 heures et la chute du module de la vitesse du vent en Atlantique et à la Désirade. Ce lien entre ces deux variables est moins visible au dessus des terres où l'accalmie de vitesse se fait ressentir dès 16 heures environ (figure 2.10).

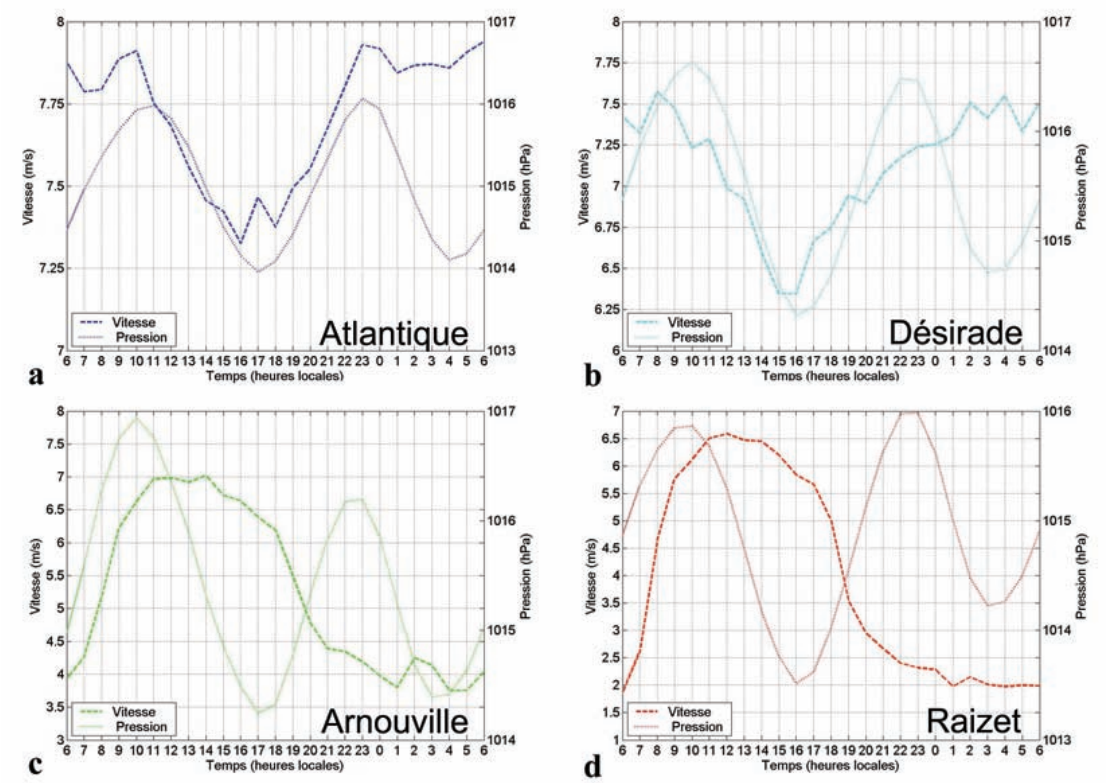


FIGURE 2.10: *Pression et vitesse en Atlantique (a), à la Désirade (b), à Arnouville (c) et au Raizet (d).*

2.2.4.3 Conclusion

L'onde de marée atmosphérique est observable mais l'effet de moyenne ne nous permet pas d'interpréter précisément son influence sur la dispersion du polluant.

2.2.5 Humidité

2.2.5.1 Introduction

L'état physique d'une parcelle d'air atmosphérique (mélange de plusieurs gaz dont la vapeur d'eau), à un instant déterminé, se caractérise par sa température absolue T, sa pression P et son humidité H. Cette dernière variable est en moyenne élevée dans nos régions car la masse d'air véhiculée par l'alizé s'enrichit beaucoup en vapeur d'eau en passant au-dessus de l'océan (de l'ordre de 75 à 80 % ou de quelques grammes par kilogrammes d'air humide). Elle est d'une importance capitale dans la caractérisation de la stabilité de la CLS.

2.2.5.2 Contenu en eau de l'air

La vapeur d'eau dans l'air, s'y trouve en proportion variable. Son évaluation quantitative dans l'atmosphère, peut être effectuée à l'aide de différentes variables dont l'humidité relative, l'humidité absolue, la tension de vapeur, le point de rosée, la teneur en eau, le taux d'humidité, le rapport de mélange, l'humidité spécifique. La plus fréquemment employée en météorologie est l'humidité relative car elle traduit un déficit sensible en masse de vapeur d'eau par rapport à celle qui serait admissible dans le même volume à la même température avant que ne se déclenche la condensation. Outre l'humidité relative H, les paramètres les mieux appropriés et les plus utilisés en météorologie lorsque l'on envisage de caractériser les évolutions de parcelles d'air de masses constantes sont : le rapport de mélange, r, et l'humidité spécifique, q. Ces grandeurs, contrairement à H, se conservent lors d'un changement d'altitude ou de température de la masse d'air, tant qu'il n'y a ni condensation ni évaporation. Dans le cas de l'air humide, il est usuel de définir la quantité d'eau contenue dans l'air atmosphérique par son humidité spécifique. Afin de prendre en compte l'évolution des caractéristiques de la masse d'air en fonction de la richesse en eau du site, nous poursuivrons cette étude en utilisant le paramètre q. Ce dernier est calculé à partir de la formule de Tétens :

$$e_w = 6,11.10^{7,5T/(237,3+T)} \tag{2.1}$$

$$e = \frac{H.e_w}{100} \tag{2.2}$$

$$r = \frac{m_v}{m_a} = \frac{R_a}{R_v}.\frac{e}{P-e} = 0,622.\frac{e}{P-e} \tag{2.3}$$

$$q = \frac{m_v}{m} = \frac{m_v}{m_v + m_a} = \frac{r}{1+r} \tag{2.4}$$

avec e_w, tension de vapeur saturante en hPa, T, température en $°C$, e, la pression partielle de vapeur d'eau, R_a, constante spécifique de l'air sec, R_v, constante spécifique de la vapeur d'eau, m_v, masse de vapeur d'eau, m_a, masse d'air sec et m masse d'air humide. La variable disponible dans les séries temporelles atlantiques récupérées sur la bouée étant la température du point de rosée, T_d, nous avons calculé la valeur de l'humidité spécifique au dessus de la mer, à l'aide des formules de Magnus-Tetens :

$$H = exp\left(\frac{a.b.(T_d - T)}{(b+T)(b+T_d)}\right).100 \tag{2.5}$$

avec $a = 17,27$ et $b = 237,7$ en $°C$.

2.2.5.3 Description des courbes d'humidité spécifique

La figure 2.11 c, présente l'évolution journalière moyenne du paramètre q, soit la masse de vapeur d'eau associée à l'unité de masse d'air humide en Atlantique, à la Désirade, au Raizet et à Arnouville. A cette station, la courbe représentant l'évolution de l'humidité spécifique à atteint un maximum de $18,7\ g.kg^{-1}$ en milieu de journée. Le minimum est atteint au lever du soleil et vaut $16,6\ g.kg^{-1}$. Ces extréma sont proches des valeurs mesurées en mer aux mêmes heures en région intertropicale par Pennell and Lemone (1974). Pour affiner l'analyse, l'évolution de la température moyenne a également été associée à l'humidité spécifique (figures 2.11a, b, d et e). Elle permettra de souligner les phases d'enrichissement et/ou d'appauvrissement de la masse d'air en vapeur d'eau. Trois allures ont été trouvées : à Arnouville et à la Désirade, l'évolution de l'humidité spécifique suit celle de la température. En se réchauffant, la masse d'air s'enrichit en vapeur d'eau. Pour Arnouville, la quantité d'eau supplémentaire présente sous forme de vapeur est estimée à environ 2 $g.kg^{-1}$ lorsque la température passe de 25.3 $°C$ (6h00) à 29.6$°C$ (12h00). Une quantité d'eau supplémentaire, liée à la végétation (évapotranspiration) et à la présence d'eaux sur le site (rivière de la Lézarde, étendues d'eau stagnantes), est donc fournie à la masse d'air. Cette augmentation est estimée à $0,6\ g.kg^{-1}$ à la Désirade. Contrairement aux deux stations précédentes, au Raizet, la masse d'air s'appauvrit en vapeur d'eau en milieu de journée pour atteindre

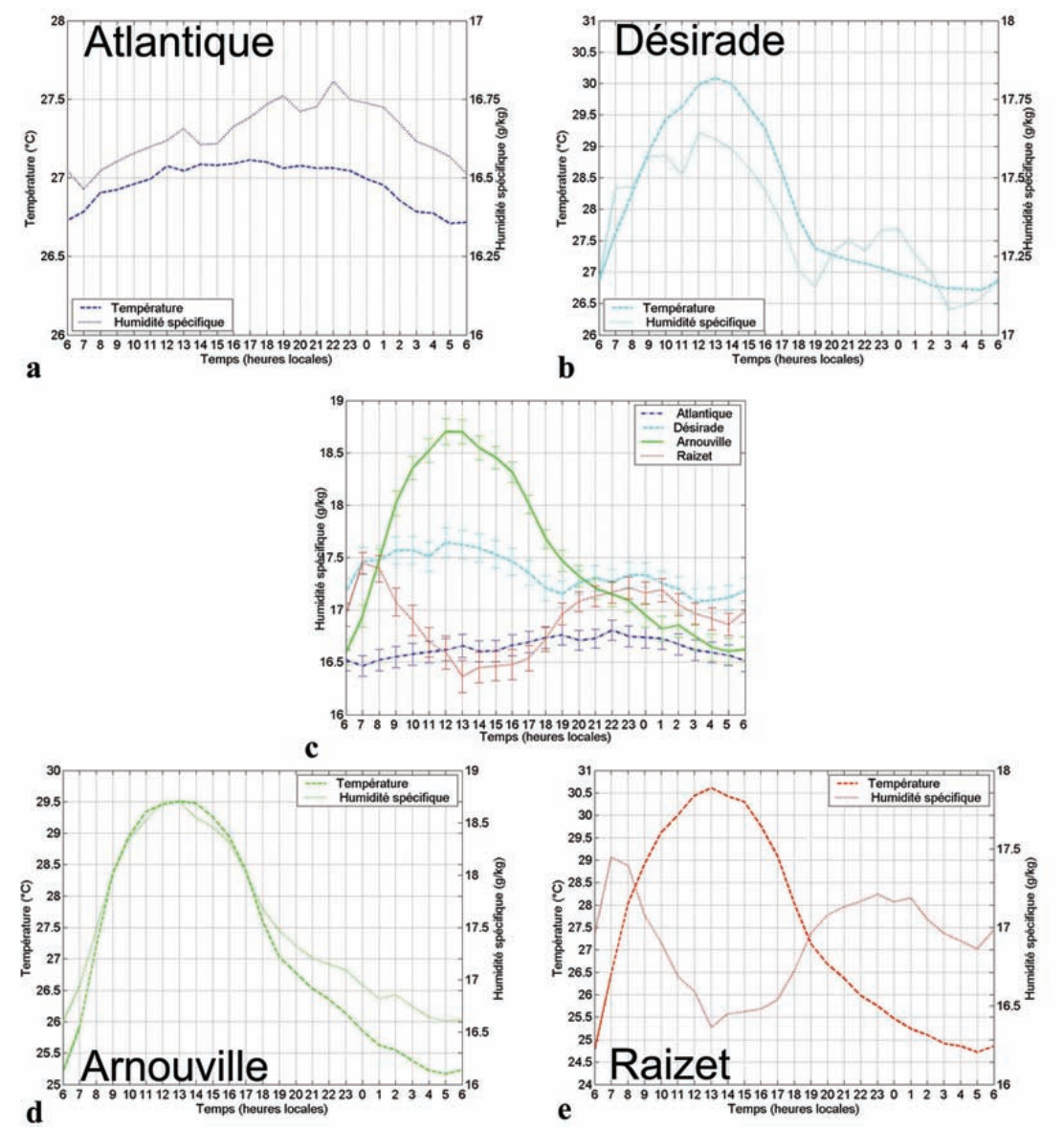


FIGURE 2.11: *Humidité spécifique et température en Atlantique (a), à la Désirade (b), à Arnouville (d) et au Raizet (e) Humidité spécifique en Atlantique, à la Désirade, à Arnouville et au Raizet (c).*

un minimum en début d'après-midi (heure du maximum de température). Les vents observés à cette station, de secteur E la plupart du temps, survolent avant d'y parvenir la Grande Terre. L'alizé humide de secteur E, s'appauvrit en vapeur en traversant cette partie de l'île. Cette perte en eau est de l'ordre de 1 $g.kg^{-1}$. Quant à la station océanique, la faible variation d'humidité spécifique, inférieure à $0,3$ $g.kg^{-1}$, est associée à la faible variation de température. Le paramètre q reste quasi constant en moyenne sur un cycle journalier. Les valeurs recueillies dans la Couche Limite Maritime (CLM) sont

constamment inférieures à celles mesurées à Arnouville et à la Désirade.

2.2.5.4 Conclusion sur l'humidité

Les conditions hygrométriques dépendent fortement de la température. Ainsi l'humidité mesurée sur le site atteint son maximum vers 12 h et un minimum aux alentours de 6 h. Elle varie d'un point de mesure à un autre, et son observation sur le site d'Arnouville a permis de mettre en relief l'enrichissement en eau de la masse d'air lié aux caractéristiques locales telles que la présence d'eau stagnantes, du couvert végétal et de la mer.

2.2.6 Conclusion sur les courbes moyennes

Cette première partie a permis de présenter les mesures préliminaires effectuées sur le site d'Arnouville. Ces dernières étaient nécessaires pour qualifier le site et valider le protocole de mesure. Elles nous ont permis de déterminer à quel type de régime est soumis la zone : « continentale au vent » et de mettre en évidence un certain nombre d'influences locales telles que la présence de végétation, de la mer, d'étendues d'eau stagnante, ... Le climat sur la zone est également fortement influencé par le cycle diurne. Les principaux effets locaux dynamiques et thermiques observés durant la nuit sont les chutes concomitantes de la vitesse du vent et de la température et une modification intermittente de la direction dominante de l'écoulement. Cette circulation particulière est de secteur Ouest Nord Ouest et provient de l'intérieur des terres. Cette variabilité journalière des paramètres mesurés sera prise en compte pour l'étude de la dispersion du polluant émis par l'écosystème mangrove. Ces composés s'éloignent de leur lieu d'émission en journée et sont susceptibles de nuit de stagner aux abords de la mangrove.

2.3 Deuxième partie : Etude d'un régime nocturne de vent, brise thermique

L'analyse des séries temporelles moyennes a permis de caractériser l'écoulement arrivant sur l'île. Elle a révélé un changement de direction associé à une baisse de l'intensité des vitesses et des températures pendant certaines nuits. Afin d'en savoir plus sur le sujet et de faire progresser nos recherches, nous tenterons d'analyser le fonctionnement de cet environnement. Les différents textes, mentionnant de telles modifications de la direction du vent, rencontrés en bibliographie, décrivent ce phénomène comme pouvant être le résultat du passage d'une averse, de l'établissement d'une cellule de brise ou encore d'un effet orographique local. Nous tenterons, à l'aide des mesures effectuées et/ou recueillies, d'infirmer ou de confirmer ces affirmations qui feront pour nous office d'hypothèses. Ainsi, dans cette partie, nous déterminerons certaines caractéristiques thermodynamiques de ce phénomène, nous émettrons quelques hypothèses quant à son origine, nous proposerons une loi statistique permettant de décrire sa vitesse et enfin nous présenterons une publication synthétisant l'ensemble de ces résultats.

2.3.1 Description du régime particulier observé

Nous avons remarqué sur les figures présentant l'évolution moyenne du vent sur le site d'Arnouville pendant toute la campagne, une chute nocturne prononcée de vitesse apparaissant de 18h à 1h et de 4 à 6 h du matin, une déviation vers le Sud de la circulation générale du vent à laquelle s'opposent quelques vents de secteur Ouest, ainsi que l'influence de manifestations thermiques. Ces évolutions seront reprises et comparées à la situation synoptique prise à la Désirade, puisque nous avons montré que le comportement de cette station est celui qui se rapproche le plus d'une description synoptique. Les phénomènes cités attirent particulièrement notre attention puisqu'ils semblent susceptibles de modifier ponctuellement certaines caractéristiques de la dispersion des polluants que nous souhaitons étudier. Ils paraissent négligeables au regard des courbes

car dilués dans la totalité des données de la campagne de mesure. En effet les courbes présentées traduisent le comportement moyen de ces variables durant toute la campagne et fournissent une valeur moyenne de ce qui se passe tous les jours à la même heure. Ce moyennage a pour effet de lisser les extrêmes et ne nous permet pas d'expliquer les phénomènes observés. Nous avons donc également représenté les données sous forme d'histogrammes afin de distinguer les différentes tendances contenues dans les séries temporelles durant la campagne.

2.3.1.1 Direction

Pour la direction du vent nous constatons principalement deux tendances différentes (figure 2.12 a) :

- une première plage allant du secteur ENE au secteur OSO présentant des valeurs très dispersées dont l'une domine et est centrée en SE ; il s'agit d'un vent influencé par l'effet de côte, à peu près perpendiculaire à cette dernière, orienté de la mer vers la terre qui semble être l'Alizé,
- une deuxième plage plus étroite allant de l'O au NO présentant une valeur dominante située sur l'ONO ; cet écoulement est aussi orthogonal à la côte dirigé cette fois de l'intérieur des terres vers la mer. Ce pic, qui contient les vents s'opposant à l'Alizé, est nettement moins intense que le premier, mais, pourrait tout de même contribuer à la déviation nocturne du vecteur vent moyen observée sur la courbe de droite (figure 2.12 b).

Nous nous proposons de séparer l'histogramme en deux (diurne/nocturne) afin de préciser la nature de cet écoulement (figure 2.12 c), que nous qualifions de vent d'Ouest. Les nuits sont définies de 18 à 6 heures le lendemain et les jours de 6 à 18 heures. Les parties vertes correspondent aux vents de la première plage (vent d'E) et celles en rouge, à ceux venant de la terre. Les deux histogrammes nous permettent d'affirmer que durant la journée la direction du vent appartient au premier secteur alors que durant la nuit un mélange des deux secteurs apparaît. Aucune information sur la durée d'apparition du phénomène n'est visible. Nous proposons donc un autre histogramme sur lequel

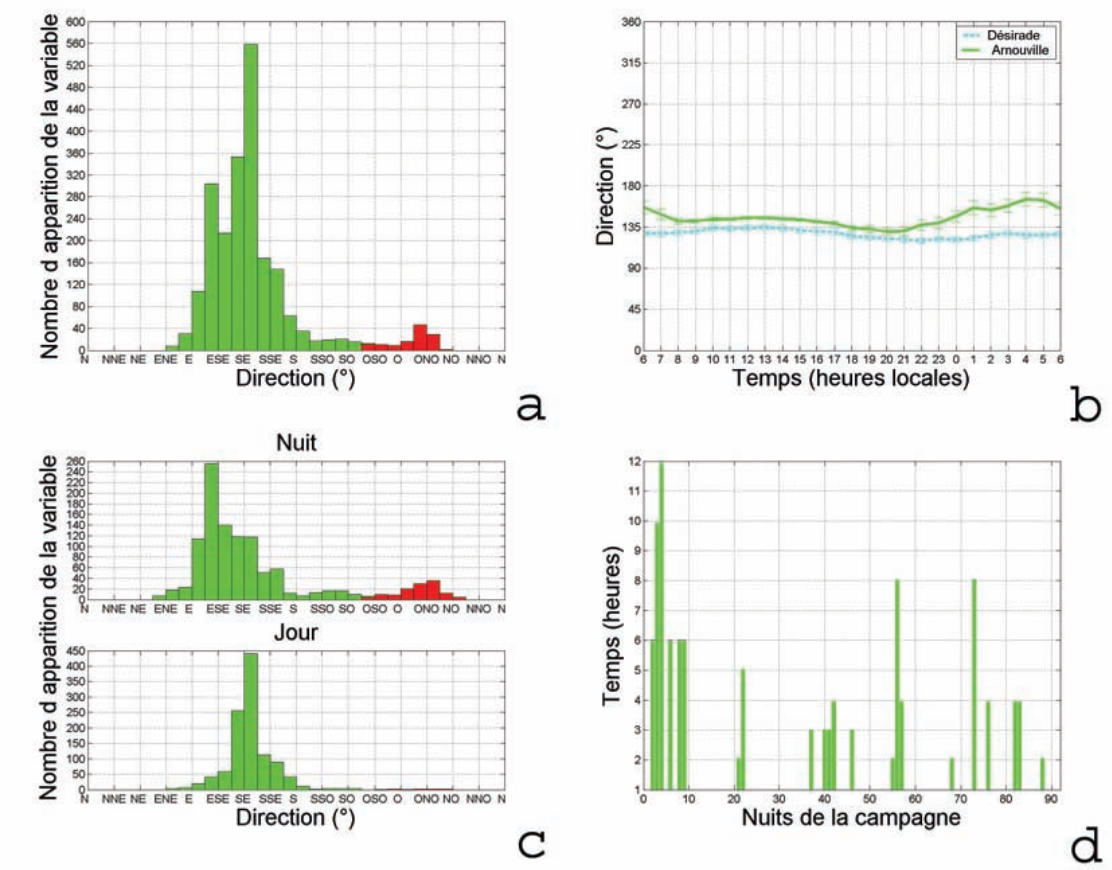


FIGURE 2.12: *a) Histogramme des directions à Arnouville pendant toute la campagne, b) courbes moyennes directionnelles à Arnouville et à la Désirade, c) histogramme des directions à Arnouville pendant les nuits (en haut) et les journées (en bas) de la campagne et d) occurrence et durée cumulée des vents de secteur O apparaissant la nuit pendant toute la campagne. Les parties rouges désignent les vents de secteur O.*

figure en abscisse les jours de la campagne et en ordonnée la durée cumulée en heures de vent de secteur Ouest mesuré(figure 2.12 d). Nous remarquons que ces vents ne sont pas perceptibles toutes les nuits. Nous les distinguons 34 nuits sur 91. Quand ils apparaissent, leur durée moyenne cumulée s'étend entre 2 et 12 heures.

2.3.1.2 Vitesse

Comme nous l'avons vu précédemment, le vent souffle plus fort la journée que la nuit. Ce phénomène est lié à la température de la terre, plus importante la journée que la nuit. Ainsi, les vents maximaux observés (figure 2.13), sont ceux apparaissant en période convective et qui ont la même intensité que le vent synoptique soit environ

7 $m.s^{-1}$, c'est l'Alizé. La figure 2.13 a présente l'histogramme des vitesses observées

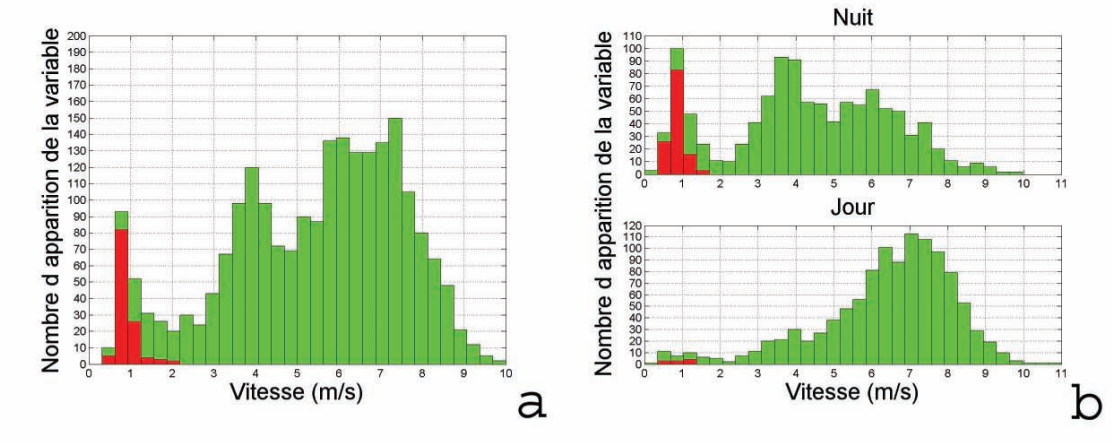


FIGURE 2.13: *a) Histogramme de vitesse pour toute la campagne b)Histogramme des vitesses durant les nuits (en haut) et les journées (en bas) de la campagne. Les zones rouges désignent les classes de vent correspondant aux vents de secteur O.*

à Arnouville. L'Alizé, majoritaire, est facilement identifiable parmi les trois « bosses » qui figurent ci-dessous. Une autre tendance est reconnaissable, celle qui coïncide avec des vitesses d'environ 1 $m.s^{-1}$. En effet ce pic à la même forme que celui des vents d'O (en rouge) et il les enveloppe. Sur la figure 2.13 b, nous avons séparé l'histogramme précédent en une partie diurne et une partie nocturne ; cela confirme le caractère plutôt diurne de l'Alizé, celui plutôt nocturne des vents d'O, et, nous renseigne sur la troisième tendance repérée ci-dessus. En effet, nous constatons que les pics de vents dont l'intensité varie autour de 4 $m.s^{-1}$ sont principalement nocturnes. Cette illustration nous informe également sur le fait que toutes les gammes de vitesse définies sont susceptibles de se manifester de nuit, les plus fréquentes étant celles autour de 1 $m.s^{-1}$ et 4 $m.s^{-1}$ correspondants aux vents les plus faibles.

2.3.1.3 Types de journées

Nous distinguons principalement, sur toute la campagne, trois types de journées :

– celles pour lesquelles les instruments de mesure placés à 10 m sur le mât captent l'alizé en continu durant toute la journée avec une direction à peu près constante,

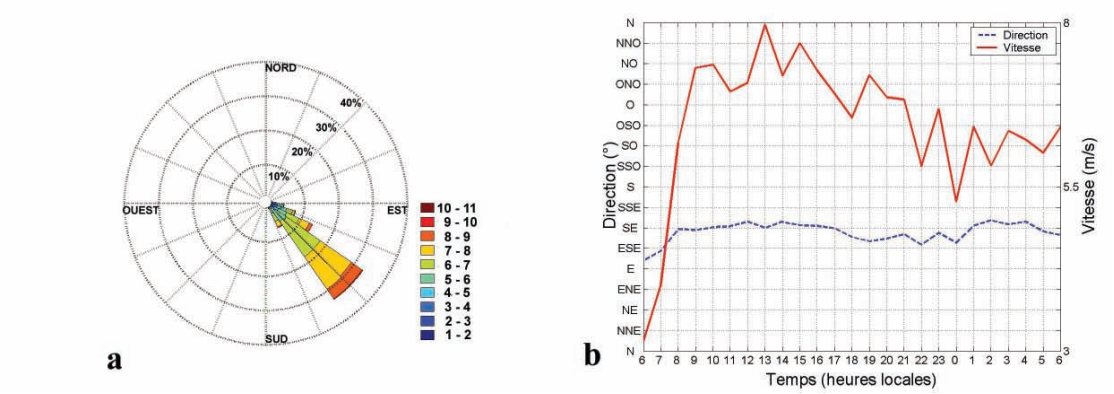


FIGURE 2.14: *a) Rose des vents et b) évolutions horaires du vent moyen en vitesse (rouge) et en direction (bleu) à Arnouville pour la journée du 28 Juin 2007 de 06h00 à 06h00 le lendemain. Cas où le secteur SE domine.*

– celles pour lesquelles les capteurs perçoivent l'alizé de jour et un vent de secteur O la nuit,

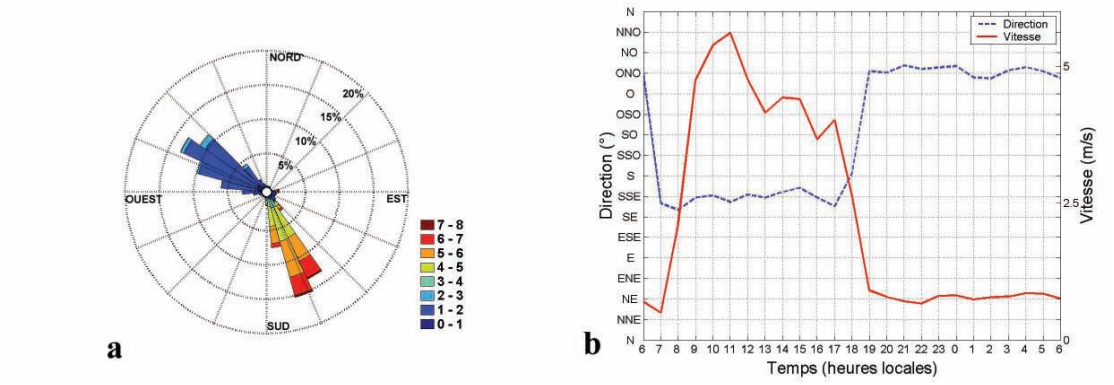


FIGURE 2.15: *a) Rose des vents et b) évolution horaire du vent moyen en vitesse (rouge) et en direction (bleu) à Arnouville pour la journée du 18 Avril 2007 de 06h00 à 06h00 le lendemain. Cas où directions dominantes apparaîssent distinctement : E et O.*

– celles pour lesquelles le mât instrumenté détecte l'alizé en continu de jour, et les vents d'O et d'E de façon intermittente de nuit.

En examinant de plus près les journées pour lesquelles le vent oscille (figures 2.15 et 2.16), nous remarquons que la variation de sa direction s'effectue brutalement du secteur SE au secteur ONO ce qui constitue une rotation de presque 180° dans le sens horaire. Concomitamment à cette bascule directionnelle, qui ne se produit que la nuit, nous constatons également que la vitesse du vent chute et atteint des valeurs souvent inférieures à 1 $m.s^{-1}$. Pour la suite de ce travail nous nous focaliserons sur les vents

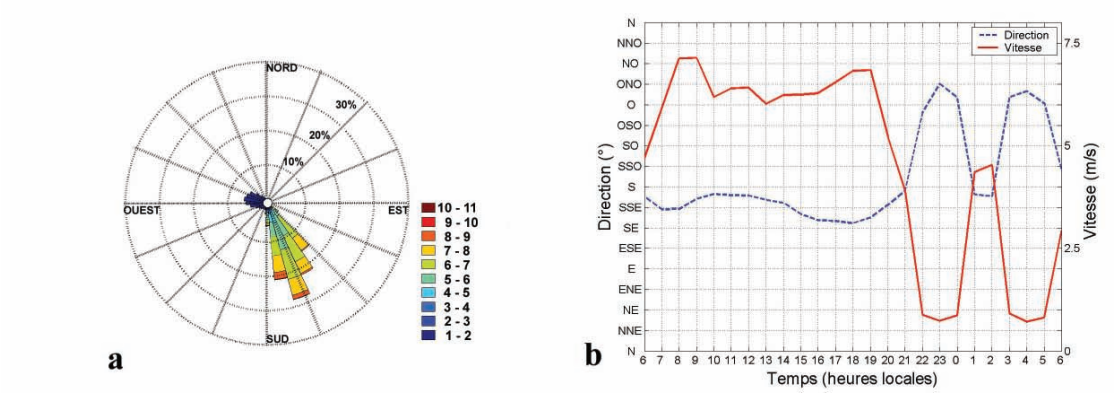


FIGURE 2.16: *a) Rose des vents et b) évolution horaire du vent moyen à Arnouville pour la journée du 22 Avril 2007 de 06h00 à 06h00 le lendemain. Cas où les vents dominants de secteur O et E alternent pendant la nuit.*

nocturnes de secteur O. Il semble intéressant pour cette étude, sur le régime de vent particulier détecté, de prendre en considération les effets thermiques évoqués plus haut.

2.3.1.4 Température

Les vents d'O n'apparaissent que la nuit et leurs températures au moment où ils atteignent le capteur sont comprises entre 20 et 26°C. La valeur la plus fréquente est 23°C.

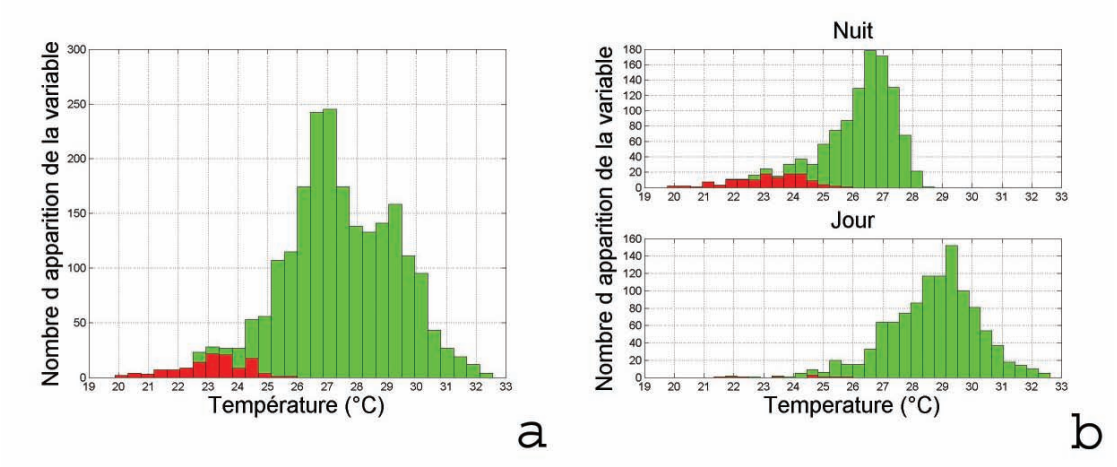


FIGURE 2.17: *Histogrammes de température. Les zones rouges désignent les classes de vent correspondant aux vents de secteur O.*

2.3.2 Origine du phénomène

Les références bibliographiques consultées mentionnant de tels événements (Brévignon (2003),Bleuse and Bleuse (1997)) nous indiquent qu'ils peuvent être causés par :

- le passage de cellules convectives génératrices de pluie et de perturbations tropicales spécifiques à cette période de l'année (rappelons que l'ensemble des journées pluvieuse a été exclu de l'analyse),
- l'apparition locale de brises thermiques (brise de pente, de mer ou de terre).

Ces écoulements locaux, qui perturbent le transport des polluants, peuvent favoriser leur accumulation sur les zones côtières, les transporter loin de leur zone d'émission ou encore créer une circulation fermée du polluant autour de la zone d'émission.

2.3.2.1 Brise de pente

Les brises de pente sont dues à la différence de température entre le sol incliné d'un relief et l'air libre au même niveau. Le jour, sous l'influence du rayonnement solaire, le sol se réchauffe plus vite que l'air libre. L'air au contact du sol devient plus léger et tend donc à s'élever le long de la pente : c'est la brise montante ou anabatique. La nuit au contraire, l'air se refroidit au contact du sol, devient plus dense et s'écoule le long de la pente : c'est la brise descendante ou catabatique.

2.3.2.2 Brises thermiques

Par journée ensoleillée, la mer et la terre se réchauffent en absorbant et en accumulant de l'énergie solaire. Par nuit claire/dégagée, les deux surfaces se refroidissent ; les quantités de chaleur stockées en journée sont restituées par radiation. Mais les deux surfaces ne se réchauffent ou se refroidissent pas à la même vitesse et avec la même intensité car elles ont des propriétés thermiques différentes. C'est pourquoi la terre se réchauffe et se refroidit beaucoup plus rapidement que la mer. Cet échauffement différentiel de « l'océan » et du « continent » induit des contrastes thermiques plus ou moins importants entre les masses d'air qui les surmontent. Les surfaces se refroidissant

ou se réchauffant plus vite que l'air, ces différences se transmettent peu à peu par conduction, des surfaces aux basses couches d'air sus-jacent aux deux zones, (l'une va s'échauffer ou se refroidir plus rapidement que l'autre) constituant ainsi deux régions atmosphériques dont l'une est plus réchauffée (ou moins refroidie) que l'autre. L'air au-dessus de la surface la plus chauffée, s'échauffe plus rapidement, devient plus léger et s'élève (mouvement de convection thermique). La pression diminue alors au-dessus de la surface chaude par rapport à celle observée au-dessus de la surface froide au même niveau (gradient de pression horizontal). De manière à remplacer les courants ascendants nés du réchauffement « relatif » de la surface chaude, un mouvement horizontal de l'air s'organise près de la surface, soufflant de la région la moins chaude vers la région la plus chaude d'où le développement des circulations de brise. Ce phénomène étant d'évolution diurne, puisque la convection thermique dépend du rythme du jour et de la nuit, deux types de brises se distinguent. Celle qui se développe de jour, lorsque la terre est plus chaude que la mer, se traduisant par une circulation du plan d'eau vers la terre et celle qui se développe de nuit, lorsque la mer est plus chaude que la terre se traduisant par une circulation de la terre ferme vers le plan d'eau. Ainsi, lorsque l'anémomètre placé sur le mât mesure un vecteur vent dirigé vers la terre, il est question de l'Alizé, d'une brise de mer ou d'une combinaison des deux, et c'est de l'air marin qui advecte sur le mât. Tandis que quand le vecteur vent s'inverse (brise de terre), la masse d'air qu'il transporte est dirigée vers la mer et c'est un écoulement provenant de l'intérieur des terres qui est capté au niveau du mât. L'affaissement nocturne, d'environ 4 $°C$ de la température, provoqué est donc lié à l'arrivée sur le capteur d'un air plus froid qui va progressivement imposer un climat thermique plus frais sur le littoral en se substituant à l'air marin plus chaud initialement présent. Quant à la chute de la vitesse, durant ces périodes, elle peut s'expliquer par la densité de la masse d'air froid, plus importante que celle de la masse d'air chaud. Cette brutale diminution, peut aussi être liée aux frottements de la masse d'air sur les hétérogénéités de surface (relief, végétation). Ce vent, trop faible pour exporter le polluant, est défavorable à la qualité de l'air de la zone. Les circulations de brise se produisent sur la plupart des côtes terrestres (Simpson

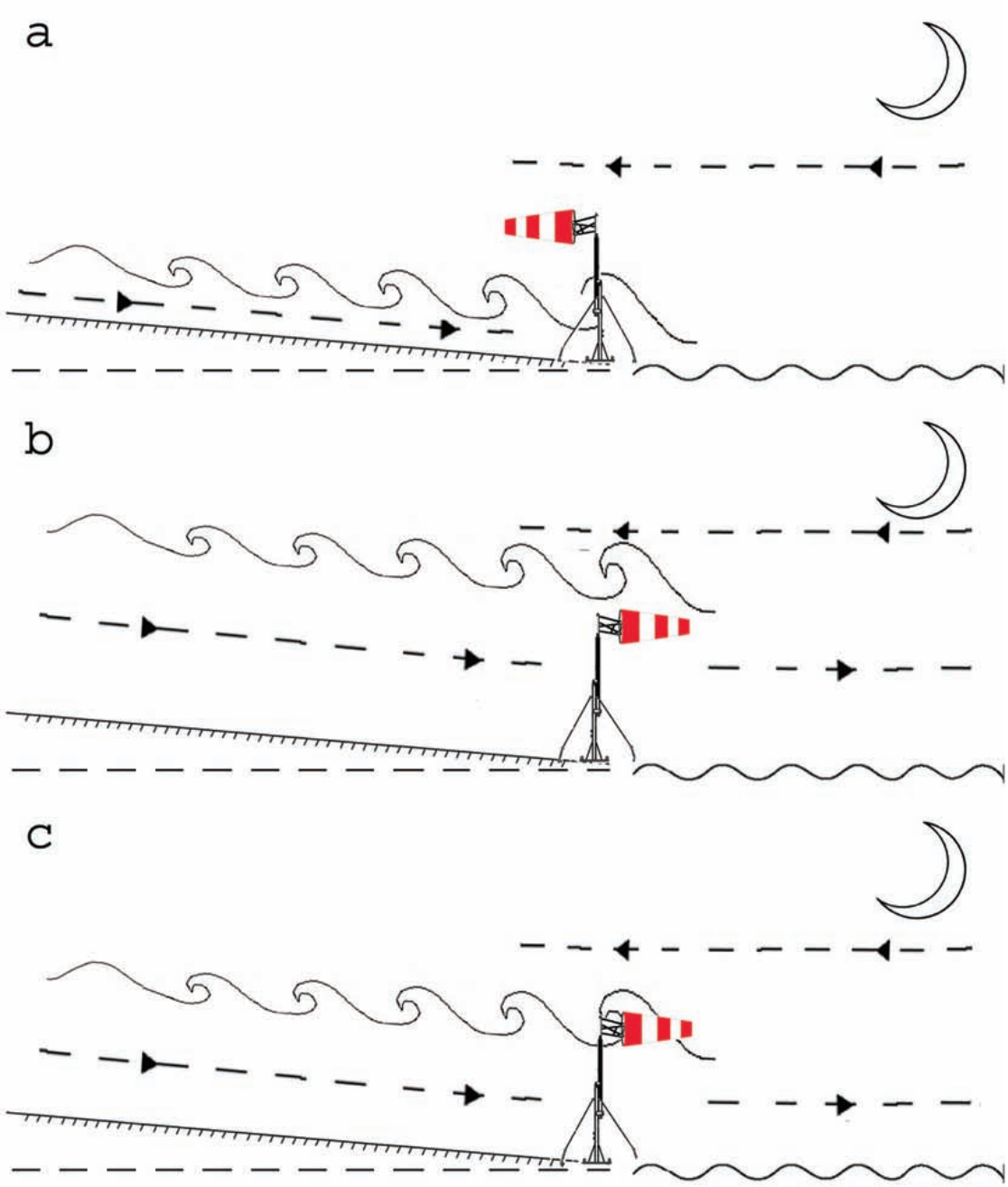


FIGURE 2.18: *Les trois cas observés sur le site : a) observation d'un vent de secteur E sur le mât, l'épaisseur de la couche thermique observée est très faible voir nulle b) observation d'un vent de secteur O sur le mât, la hauteur de la couche thermique observée est supérieure à celle de l'instrument de mesure c) observation de vents intermittents de secteur O et E sur le mât, la hauteur de la couche thermique observée varie.*

et al. (1996)) et sont habituellement des systèmes quotidiens assez stables. Mais les caractéristiques de leurs circulations sont différentes pour chaque côte en raison des conditions locales. Ces écoulements locaux, qui perturbent le transport des polluants, peuvent favoriser leur accumulation sur les zones côtières, les transporter loin de leur zone d'émission ou encore créer une circulation fermée du polluant autour de la zone d'émission.

2.3.3 Distribution des vitesses en période de brise

2.3.3.1 Distribution expérimentale

Nous présentons ci-dessous, figure 2.19, l'ensemble des vitesses des vents venant du secteur Ouest défini. Cet échantillon représente environ 8% du total des mesures collectées. La distribution du phénomène étudié correspond a une loi de probabilité qui part

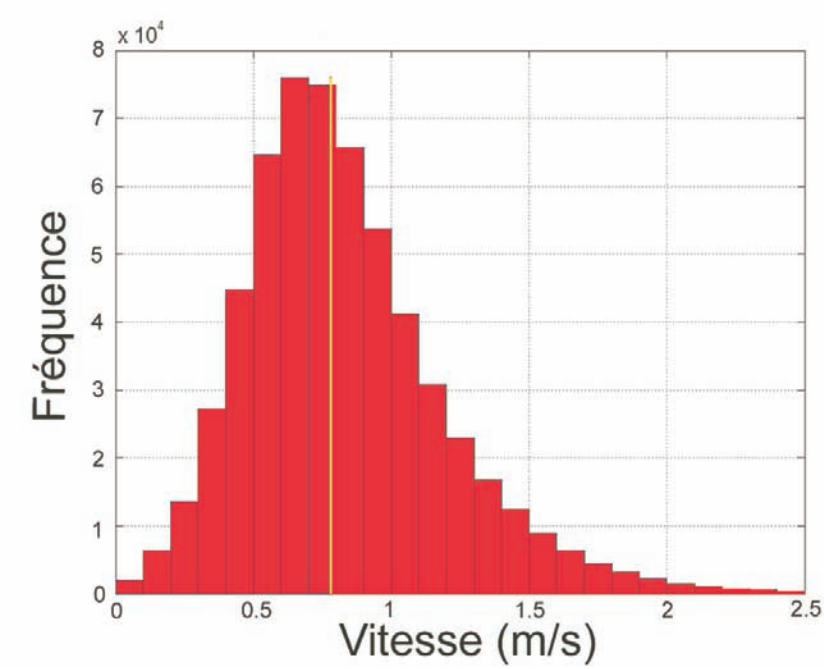


FIGURE 2.19: *Histogramme du module de la vitesse en période de vent d'ouest durant toute la campagne. Le trait vertical jaune représente la moyenne.*

d'une fréquence d'apparition nulle, croît jusqu'à un maximum et décroît plus lentement. Les vents faibles sont assez fréquents tandis que les vents modérés et extrêmes sont très rares voir inexistants. La distribution de Weibull, qui regroupe en fait toute une famille

de lois, semble particulièrement bien adaptée à cette étude. Écrite avec deux paramètres, la forme analytique de sa densité de probabilité est donnée par :

$$f(x;\kappa,\lambda) = \kappa(\frac{x^{\kappa-1}}{\lambda^{\kappa}})exp\left[-\left(\frac{x}{\lambda}\right)^{\kappa}\right] \tag{2.6}$$

et sa fonction de répartition par :

$$F(x;\kappa,\lambda) = 1 - exp\left[-\left(\frac{x}{\lambda}\right)^{\kappa}\right] \tag{2.7}$$

où

- x est la vitesse du vent (supérieure ou égale à 0),
- λ le paramètre d'échelle (lié à la vitesse moyenne de la série, de même dimension et supérieur à 0, indique combien il vente en moyenne sur un site donné) et
- κ le paramètre de forme (sans dimension et supérieur à 0, montre combien la distribution est pointue).

2.3.3.2 Choix d'une loi théorique

Nous retrouvons, au sein de la famille des loi de Weibull, d'autres lois particulières telles que celle de Rayleigh, lorsque $\kappa = 2$ ou la loi de normale quand $\kappa = 3,6$. La figure 2.20 présente les fonctions de densité de probabilité et de répartition obtenues pour les vitesses de vents d'Ouest mesurées durant toute la campagne comparées aux deux approximations théoriques évoquées ci-dessus (Weibull, Rayleigh et normale). Nous pouvons observer que les fonctions de Weibull, normales et de Rayleigh donnent d'assez bonnes approximations de la distribution expérimentale. Pour savoir, de laquelle de ces distributions, est-il plus vraisemblable que l'échantillon soit issu, nous calculons la « Log-vraisemblance ». C'est un concept utile pour identifier la distribution ayant engendré l'échantillon expérimental. La méthode consiste à retenir comme estimation de la distribution expérimentale celle ayant la plus grande valeur de vraisemblance. Le tableau 2.2 présente les résultats obtenus. Le choix de la Rayleigh pour modéliser le phénomène est confirmé par ce test puisque c'est avec cette distribution que la valeur de la « Log-vraisemblance » obtenue est la plus grande. Sa densité de probabilité s'écrit :

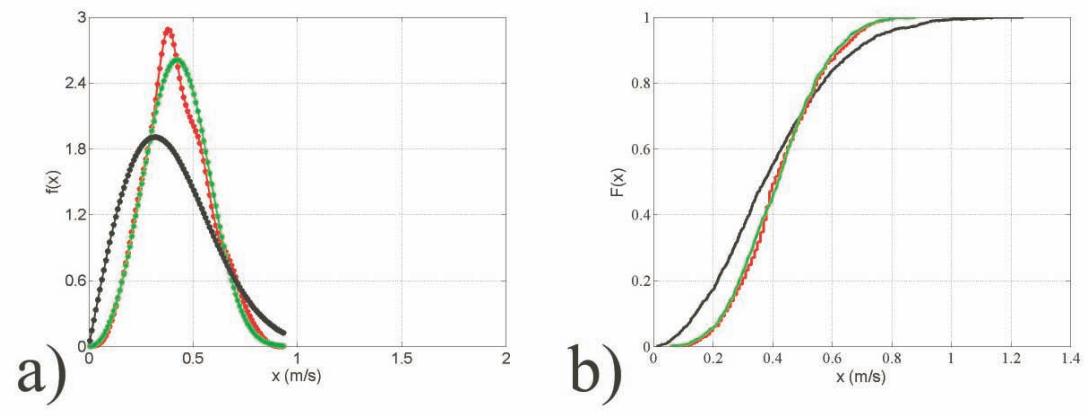


FIGURE 2.20: *a) Fonctions densité de probabilité représentant la vitesse du vent pour les périodes de brise. La Weibull est tracée en vert, la Rayleigh en noire et la normale en rouge. b) Fonctions de répartition correspondants aux trois densités précédentes.*

	Normale	Weibull	Rayleigh
Log-likelihood	-282.95	-234.29	-178.55

TABLE 2.1: *Estimation du maximum de vraisemblance pour les différentes distributions de probabilité.*

$$f(x;\varsigma) = \frac{x}{\varsigma^2} exp(\frac{-x^2}{2\varsigma^2}) \tag{2.8}$$

et sa fonction de répartition :

$$F(x;\varsigma) = 1 - exp(\frac{-x^2}{2\varsigma^2}) \tag{2.9}$$

où le paramètre ς représente le mode. Les valeurs obtenues pour ces paramètres sont données au tableau 2.2.

La figure 2.21 correspond à deux séries, d'une heure chacune, extraites d'un écoulement d'Est en bleu et d'un écoulement d'Ouest en rouge. Nous y constatons que le processus d'Ouest est à bande étroite comparativement à celui d'Est ; la Rayleigh s'applique particulièrement bien aux processus à bande étroite ce qui explique pourquoi c'est cette distribution qui s'éloigne le moins de nos résultats expérimentaux.

Weibull	λ $(m.s^{-1})$	Intervalle de confiance	p value	κ	Mode
12/04/07	1,07	[1,06 ;1,08]	0,39	4,63	1,02
Rayleigh	ς $(m.s^{-1})$	Intervalle de confiance	p value		
12/04/07	0,32	[0,31 ;0,33]	0,23		

TABLE 2.2: *Vraisemblance des distributions calculées pour les distributions de Weibull et de Rayleigh.*

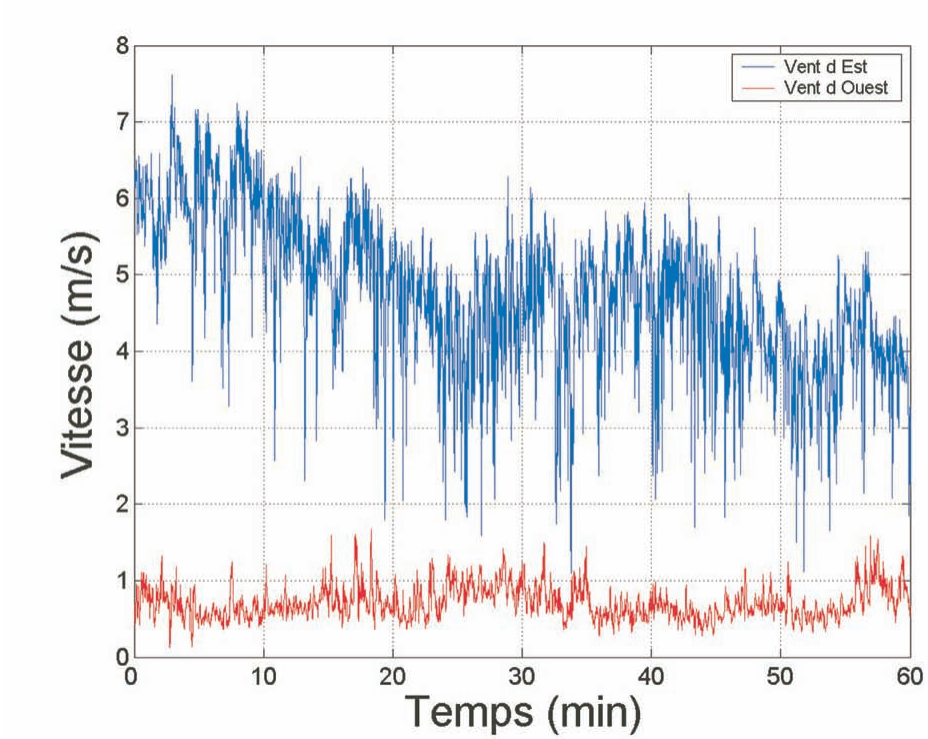


FIGURE 2.21: *Comparaison de deux vents nocturnes, l'un est de secteur Est (en bleu) et l'autre de secteur Ouest (en rouge). Le vent d'Ouest est un processus à bande étroite.*

2.3.4 Publication et synthèse sur la brise observée

Une publication intitulée « Characteristics of nocturnal breezes in the Windward Islands in the Southeastern Caribbean : structure and nighttime regimes » et soumise à la Caribbean Academy of Sciences en Décembre 2010, a été rédigée sur cette thématique

en collaboration avec les services de Météo-France. Elle est présentée en annexe A. Elle a permis de déterminer certaines caractéristiques de la brise thermique nocturne observée. En effet, nous avons établi que les brises de terre sont plus fréquentes de Décembre à Mars, en situations particulières d'Alizé non perturbé et/ou de panne d'Alizé et vers 22 heures. Quand elles se manifestent, elles s'accompagnent d'une chute brutale de la température moyenne de l'air estimée à environ $2°C$. Le vent peut alors être décrit par une loi de distribution de Weibull.

2.4 Conclusion du chapitre

Le chapitre 2 a mis l'accent sur plusieurs aspects liés aussi bien aux caractéristiques du site qu'aux conditions météorologiques locales. Les séries temporelles analysées sont donc représentatives de différents phénomènes thermodynamiques qui se superposent et/*ou* se neutralisent tout en agissant à des échelles de temps différentes. Le protocole mis en place et les comparaisons aux mesures effectuées avec le réseau nous permettent désormais de disposer d'une base de données de référence pour cette partie de l'île. Le site classifié, est de type « continental au vent ». Sur ce dernier, apparaît à certaines heures de la nuit un second type d'écoulement, brise de terre, plus froide que les Alizés, soufflant à de faibles vitesses, rarement supérieures à $1,5\ m.s^{-1}$, perpendiculaire à la côte et se dirigeant vers la mer. Plus fréquente de Décembre à Mars et en situation d'Alizés non perturbé et/ou de panne d'Alizés, ces caractéristiques thermodynamiques, sont défavorables à la dispersion des composés volatils émis par l'écosystème mangrove. Tous ces résultats issus des différents champs de mesures et replacés dans le contexte environnemental de la région étudiée (présence d'étendues d'eaux stagnantes, forte influence marine et implantation marquée d'espèces végétales spécifiques, orographie particulière) constituent une ensemble d'éléments probants non favorables à la dispersion des espèces chimiques volatiles polluantes ou pas. Ainsi, un réservoir d'espèces gazeuses peut donc se constituer aux abords de la mangrove durant ces épisode nocturnes. Les manifestations de gênes olfactives étant issues du mélange de

plusieurs processus complexes, nous nous proposons maintenant de poursuivre l'étude à de plus petites échelles.

Chapitre 3

Petites échelles

3.1 Introduction

La CLA en régime de stratification instable a été très étudiée (Businger et al. (1971) ; Kaimal et al. (1976) ; Kader and Yaglom (1990)). Mais, peu de travaux ont porté sur les couches limites très stables et leurs structures turbulentes. Bien que quelques éléments de compréhension de cette couche, à l'aide de la théorie de similitude de Monin-Obukhov en régime de stratification stable, aient été donnés au travers de diverses études (Nieuwstadt (1984) ; Smedman (1988) ; Dias and Brutsaert (1996) ; Howell and Sun (1999) ; Mahrt (1999)), elle demeure néanmoins faiblement étudiée surtout en zone tropicale. Sa complexité réside dans sa sensibilité aux phénomènes liés à la topographie (pente), aux jets de basse couche, à l'influence des ondes de gravité et aux autres mouvements de méso-échelle tels que les arrivées d'air froid. Elle est pourtant d'une grande importance (Mahrt (1998)) notamment en matière de pollution de l'air, de modélisation de la couche limite, et de calculs de flux en particulier dans les 10 premiers mètres de l'atmosphère où les mouvements turbulents facilitent les échanges entre la surface et l'atmosphère. Nous proposons d'étudier cette couche, à caractère nocturne, à l'interface mer-terre-couvert végétal, au sein de laquelle, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, différents régimes transitoires de vent variant en fonction du temps peuvent apparaître : régime de vent d'Est, régime de vent d'Ouest et régime combinant ces deux directions en alternance au cours d'une nuit. L'analyse présentée

dans ce chapitre, réalisée à des fins appliquées telles que la compréhension de certains aspects du comportement turbulent de la Couche Limite Nocturne (CLN) tropicale et la recherche de lois à l'usage des modélisateurs, se décompose en deux parties.

La première est consacrée à la description du principe théorique et expérimental de mesures qui s'appuie sur la méthode des fluctuations, la théorie de similitude de Monin-Obukhov et celle de Kolmogorov. Nous y rappelons la pertinence de la quantification des flux. Nous insistons ensuite sur, le traitement statistique nécessaire à la mise en place de ce calcul, et, les différents paramètres utiles, en termes de stratification thermique, à la classification des sous-régimes de stabilité rencontrés au cours de la période de mesure dans la CLN. Cette première partie s'achève par une brève introduction à l'analyse spectrale.

La deuxième partie présente dans un premier temps le caractère turbulent du signal mesuré et l'existence d'un trou spectral séparant les grandes des petites échelles. Nous évaluons dans la suite une durée de moyenne pertinente pour le calcul des flux et poursuivons avec la détermination de ces derniers et de différents paramètres statistiques nécessaires à leurs caractérisation. Les valeurs de paramètres obtenues sur le site ont été comparées à des valeurs turbulentes.

Nous proposons pour finir, à l'aide de l'outil spectral une estimation de la taille des tourbillons rencontrés à Arnouville la nuit ainsi que celle du taux de dissipation.

3.2 Définition, intérêt et interprétation des flux turbulents (cas de l'atmosphère)

Dans la couche limite atmosphérique, les forts contrastes de température entre la masse d'air et le sol et l'hétérogénéité de ce dernier peuvent être à l'origine des flux de chaleur et de quantité de mouvement. Ces derniers provoquent le mélange de volumes d'air de propriétés différentes avec une efficacité bien supérieure à celle de la diffusion moléculaire. Trois types de flux turbulents sont généralement estimés. Il s'agit des flux

de quantité de mouvement (τ_0) et de chaleur sensible (Q) et latente (E_L). Ils sont définis en cinématique par les formules :

- $\tau_0 = -\overline{u'w'}$,
- $Q = \overline{w'\theta'}$,
- $E_L = \overline{w'q'}$

et en massique par

- $\tau_0 = u_*^2 = -\rho.\overline{u'w'}$,
- $Q = \rho.C_p.\overline{w'\theta'}$,
- $E_L = \rho.C_p.\overline{w'q'}$

où $\overline{\bullet}$ correspond à la moyenne du terme $\bullet$, $\bullet'$ désigne la fluctuation de la grandeur $\bullet$, u et w sont les composantes de vitesse longitudinales et verticales, θ est la température potentielle, q l'humidité spécifique, ρ la masse volumique et C_p la chaleur massique à pression constante de l'air. Le flux de quantité de mouvement (τ_0) peut s'interpréter de la façon suivante : en arrivant sur le site, l'écoulement rencontre les aspérités du relief (végétation, côte, ...) et subit une force de frottement, qui correspond à une force horizontale par unité de surface. L'écoulement est ainsi freiné et le flux descendant de quantité de mouvement est alors créé. Par définition, le flux de chaleur sensible (Q) correspond à la quantité de chaleur échangée par turbulence à l'interface surface/atmosphère et le flux de chaleur latente (E_L) à la quantité de chaleur échangée par évaporation des surfaces d'eau.

3.3 Détermination micrométéorologique des flux par la méthode des fluctuations

3.3.1 La méthode des fluctuations turbulentes (eddy covariance method)

Parmi les différentes méthodes référencées de mesure des échanges entre la surface et l'atmosphère, couvrant différentes échelles spatiales, nous avons choisi la méthode des fluctuations turbulentes pour exprimer la densité moyenne de flux (de quantité de mouvement, de chaleur, ...). Elle présente l'avantage d'estimer directement la densité moyenne de flux à partir des fluctuations de la composante verticale du vecteur vent et d'un scalaire donné (u', T', ...), sans être limité par le respect de conditions aussi strictes d'environnement du site expérimental que dans le cas de la méthode des gradients qui suppose un terrain plat, étendu, homogène, ...Cette méthode nous semble la plus adaptée à la configuration du site pour la détermination des flux.

3.4 Paramètres dans la Couche Limite de Surface : théorie de Monin-Obukhov

La théorie de Monin-Obukhov a été proposée en 1954 par A.S Monin et A.M. Obukhov. Elle est basée sur des lois d'homogénéités dimensionnelles fabriquées à partir du théorème de π Vaschy-Buckingham. Elle considère que la structure verticale de la couche de surface n'est liée qu'à la variation de l'échelle des phénomènes. Elle suppose qu'indépendamment de l'altitude, les phénomènes sont identiques s'ils sont représentés sans dimensions. En considérant la couche de surface comme une couche à flux constant, la structure de la turbulence dépend de 6 paramètres indépendants :

- l'altitude, z,
- la constante gravitationnelle, g,
- la masse volumique, ρ,

- le paramètre de flottabilité, $\beta = \frac{g}{\theta_0}$,avec θ_0 température potentielle de référence,
- $\tau_0 = -\rho\overline{(u'w')}$,
- $H_0 = \rho.C_p.\overline{w'\theta'} = \rho.C_p.Q$

Pour des altitudes z très supérieures à la hauteur de rugosité z_0, la combinaison de ces six paramètres permet de définir deux échelles caractéristiques de l'écoulement :

- la vitesse de frottement qui s'écrit $u_* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}$
- et la température de frottement donnée par $T_* = -\frac{Q}{u_*}$.

Le nombre de paramètres indépendants est alors de quatre : u_*, β, T_* et z. Ainsi, la longueur de Monin-Obukhov notée L, résulte de la combinaison des deux premiers paramètres :

$L = \frac{-u_*^3}{k.\beta.Q}$. L est le paramètre utilisé pour prendre en compte la stabilité thermique verticale locale de l'atmosphère. Elle définit l'épaisseur de la couche en contact avec le sol dans laquelle les processus de flottabilité dominent les processus de cisaillement de vent pour la production de la turbulence (Menut (1997)). la constante k est la constante de von Karman et vaut en général 0,4. Le nombre de paramètres peut être réduit davantage en adimensionnant cette longueur L par l'altitude z. Il reste alors :

- T_*
- et $\zeta = \frac{z}{L}$

où ζ est le paramètre de stabilité.

Pour $\zeta < 0$, le flux de chaleur est positif, l'atmosphère est instable et la poussée d'Archimède s'ajoute à la turbulence (favorise le transport). Pour $\zeta > 0$, le flux de chaleur est négatif, l'atmosphère est stable et la poussée d'Archimède s'oppose à la turbulence (s'oppose au transport). Pour $\zeta = 0$, l'atmosphère tend vers la neutralité. La stratification est ainsi souvent définie par des valeurs limites de ζ. Pour l'étude de la CLN nous nous concentrerons sur le cas des $\zeta > 0$. Pour ces situations qualifiées de « z-less stratification », Monin and Yaglom (1971) et Wyngaard and Coté (1972) ont suggéré que le z n'était plus un paramètre pertinent.

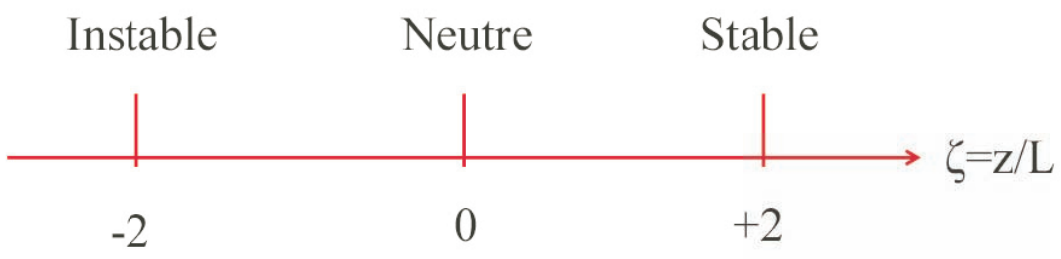


FIGURE 3.1: *Principaux états de la stratification thermique de la CLA en fonction du paramètre de stabilité* ζ.

3.5 Influence de la stratification sur les différentes échelles de l'écoulement : analyse spectrale

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, les situations nocturnes sont généralement associées à des vents faibles. De plus, lors de ces périodes, le refroidissement du sol, entraîne également à son contact celui des couches d'air. Le mouvement dû aux forces d'Archimède va diminuer, la production thermique de turbulence devient négative provocant une situation stable. Ainsi l'écoulement tend à être dominé par des échelles horizontales, sur lesquelles vont agir les forces de flottabilité modifiant les capacités de transport de l'écoulement. Dans ces conditions d'atmosphère stratifiée, de récentes campagnes de mesure ont montré que dans la basse atmosphère, la turbulence prend un caractère anisotrope (Högström et al. (2002)). Ces modifications doivent être prises en compte pour décrire la turbulence sur le site. Pour ce faire, nous utiliserons le traitement classique d'analyse en FFT (Fast Fourier Transform), qui constitue un outil essentiel de description de la structure turbulente de ces écoulements, et extrairons les informations relatives aux différentes échelles qu'elle contient. Cette méthode permettra également de calculer la taille des échelles pour laquelle la dissipation a lieu. Nous reviendrons, au cours de la présentation des résultats, sur cette théorie.

3.6 Les données utilisées

Cette expérience a été réalisée en utilisant l'anémomètre sonique 3D présenté au chapitre 1. Les variables température et composantes de vitesse (longitudinales u, tranversales v et verticales w) ont été récupérées à 5,6 m au-dessus du sol à une fréquence de 20 Hz durant toute la campagne. Parmi ces données, nous avons tout d'abord isolé les nuits de la campagne, afin de regrouper un maximum de données caractéristiques de la stratification stable et de fournir plus d'informations sur le comportement de cette CLN sur un tel site. Les nuits sont délimitées par les heures approximatives de lever et de coucher du soleil soit de 18h00 le jour J à 6h00 le jour J+1 (heures locales). Celles présentant des N.A.N. (Not A Number), des valeurs aberrantes (incorrectes) ou des données (valeurs) manquantes sont exclues de l'analyse. Les nuits sont alors découpées en séquences de 2^{14} données soit environ 13 minutes. C'est sur cette durée, pour laquelle la couche peut être considérée comme stationnaire, que les paramètres turbulents, les moments et les flux échangés avec l'atmosphère seront moyennés et mesurés en continu. Ainsi 2444 blocs de 13 minutes ont été générés correspondant aux 47 nuits exploitables sur ce capteur. Les séries pluvieuses ont été exclues de manière à limiter les sources d'erreurs possibles liées à de telles conditions météorologiques.

3.7 La projection dans l'écoulement moyen

Une transformation du système de coordonnées permet de réorienter les données dans le sens du vent moyen. Ainsi, nous avons annulé les moyennes des composantes verticale et latérale de la vitesse instantanée pour ne garder que les composantes principale, transverse et verticale de la vitesse et de ses fluctuations.

3.8 Variabilité du signal (vent et température)

L'écoulement de l'air au voisinage de la surface terrestre (ou l'écoulement atmosphérique) a le plus souvent un caractère turbulent, ce que confirme l'enregistrement direct à

20 Hz de la figure 3.2 des paramètres météorologiques, vitesse et température, provenant de l'anémomètre sonique 3D. Cette figure a pour objectif de montrer le caractère turbulent de l'écoulement pour les situations de vent évoquées au chapitre 2 concernant les grandes échelles. Elle montre un échantillon d'une durée de 5 minutes pour les trois situations de vents : vent de terre (d'Ouest), vent de mer (d'Est) et alternance de vents de terre et de mer (Est-Ouest). La vitesse est tracée suivant ses trois composantes dans le repère de l'anémomètre avec u vers l'Ouest, v vers le Sud et w vers le haut. La température est celle mesurée par le capteur 3D, il s'agit d'une température virtuelle (cf. 1.8.2 page 24). Une analyse détaillée des signaux temporels de la figure 3.2 montre :

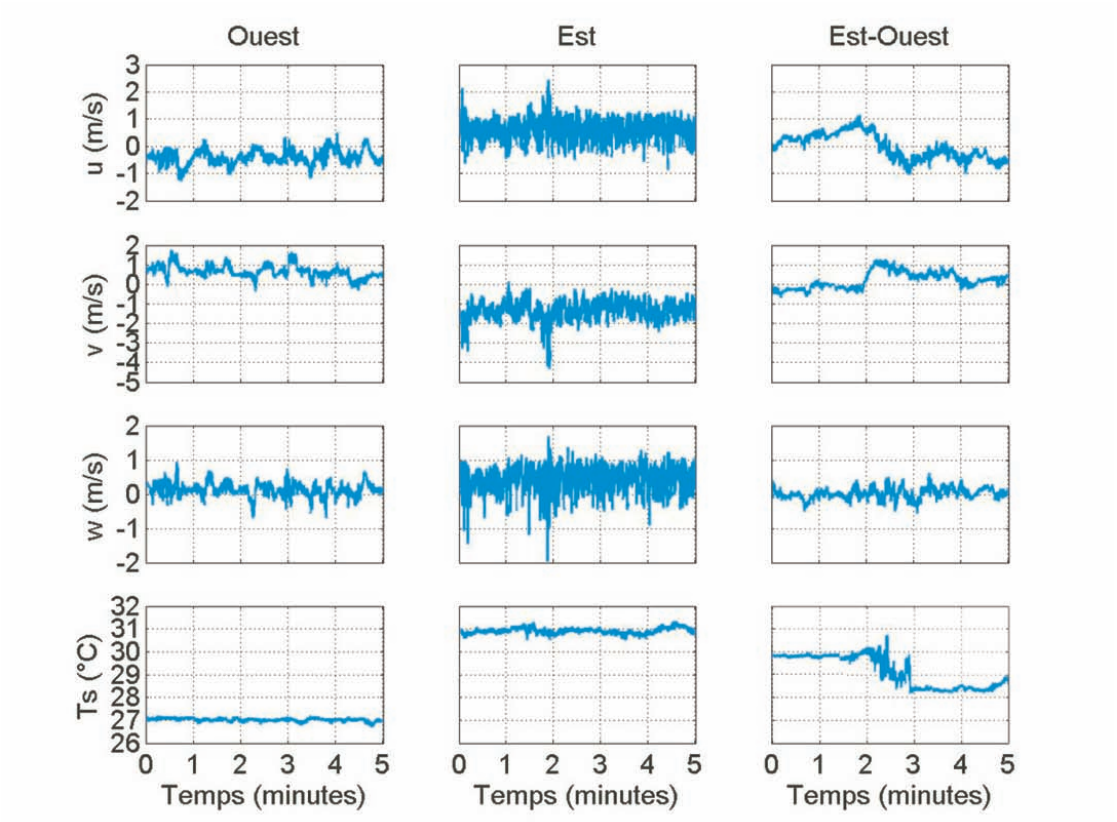


FIGURE 3.2: *Échantillons de mesure nocturne effectués à une altitude de 5,6 m à l'aide de l'anémomètre sonique 3D pendant 5 minutes à une fréquence de 20 Hz présentant les composantes de vitesse u, v, w ainsi que la température virtuelle sonique pour trois situations d'écoulement du vent (Est, Ouest et mélange Est-Ouest).*

– en comparant les trois situations de vent, des ordres de grandeur des composantes et des fluctuations de vitesse du vent plus importants lorsque l'écoulement est d'origine maritime,

– en considérant les trois composantes pour une orientation du vent, une vitesse v plus intense en module et plus fluctuante que les deux autres (u et w),
– une température plus faible par vent de terre.

Il ressort de ces observations nocturnes que le vent d'Est est en général plus intense, plus turbulent et plus chaud que le vent d'Ouest. Nous rappelons que c'est pour ce dernier que les conditions sont favorables à une stagnation des composés susceptibles d'être émis par la mangrove. La situation intermédiaire (Est-Ouest) montre des signaux moins fluctuants pour les trois composantes.

3.9 Choix d'une échelle de résolution

Les variations aléatoires temporelles des enregistrements réalisés sur le site d'Arnouville témoignent bien du caractère turbulent de l'écoulement. Par conséquent, l'utilisation des paramètres moyens s'avère nécessaire pour décrire ce dernier (Stull (1988), Kaimal and Finnigan (1994)). La détermination de la durée sur laquelle les paramètres peuvent être moyennés commence par la séparation des grandes et des petites échelles caractéristiques de l'écoulement. En effet, il est connu que les mouvements atmosphériques résultent de la superposition de mouvements d'échelles temporelles différentes (De Moor (2006)) :

– grande échelle, qui comprend les systèmes annuels (variations liées au forçage solaire), synoptiques (variations de type perturbations atmosphériques) et diurnes (alternance jour/nuit),
– petite échelle ou micro-échelle pour laquelle on retrouve la turbulence.

Ces deux zones sont souvent séparées par une région peu énergétique appelée trou spectral et il est démontré que lorsqu'il existe, il est possible d'y choisir la durée de moyenne notée t. Dans cette section, les signaux enregistrés étant non stationnaires (turbulents), nous nous proposons :

– d'utiliser l'analyse de Fourier pour retrouver le spectre temporel de la vitesse horizontale dans la CLA analysée ;

– de mettre en évidence un éventuel trou spectral et les échelles pertinentes de l'écoulement ;
– d'estimer une durée de moyenne optimale.

3.9.1 Séparation d'échelle : spectre de Van der Hooven

Le tracé du module ou des composantes de vitesse, tel que celui de la figure 3.2, est insuffisant pour détecter les échelles pertinentes utiles à la compréhension des processus d'échanges. Pour visualiser le contenu fréquentiel du signal et une éventuelle séparation d'échelles, nous avons effectué l'analyse de Fourier des signaux enregistrés à la fréquence de 1 Hz. La figure 3.3 donne l'allure du spectre de densité de puissance du signal de vent horizontal obtenu. La densité spectrale de puisance S(f) est la Transformée de Fourier (T.F.) de la fonction d'autocorrélation de la vitesse u(t) soit :

$$S(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{u(t)u(t-\tau)} exp(-if\tau) d\tau. \tag{3.1}$$

où la fonction d'autocorrélation $R(\tau)$, avec τ ayant la dimension d'un temps, s'écrit :

$$R(\tau) = \overline{u(t)u(t-\tau)} = \int_{-\infty}^{+\infty} S(f) exp(-if\tau) d\tau. \tag{3.2}$$

Lorsque $\tau = 0$,

$$R(0) = \overline{u^2(t)} = \overline{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} S(f) df. \tag{3.3}$$

Le calcul de cette densité spectrale peut s'effectuer en utilisant la propriété suivante (théorème de Kintchine) (Chassaing (2000)) :

$$S(f) = \widehat{R}(\tau) = \overline{\|\widehat{u}(f)\|^2}. \tag{3.4}$$

Ce spectre a été réalisé sur le logiciel matlab à l'aide des données fournies par l'anémomètre sonic 2D placé à 10 m. Nous rappelons que cette hauteur est celle référencée en météorologie pour affranchir l'écoulement des interactions avec la surface, c'est le vent synoptique. Le spectre obtenu correspond à la moyenne des différents spectres tracés sur 7 jours durant toute la campagne. Le tracé consiste à représenter le produit de la fréquence par la densité spectrale d'énergie de la vitesse horizontale du vent ($f.E_f(f)$)

en fonction du logarithme népérien de la fréquence ($Log(f)$). Ce spectre affiche la répartition en fréquences de l'énergie turbulente portée par le signal du vent horizontal. Il s'étend de 3.10^{-6} à 5.10^{-1} Hz qui correspondent à des durées allant de la demi-

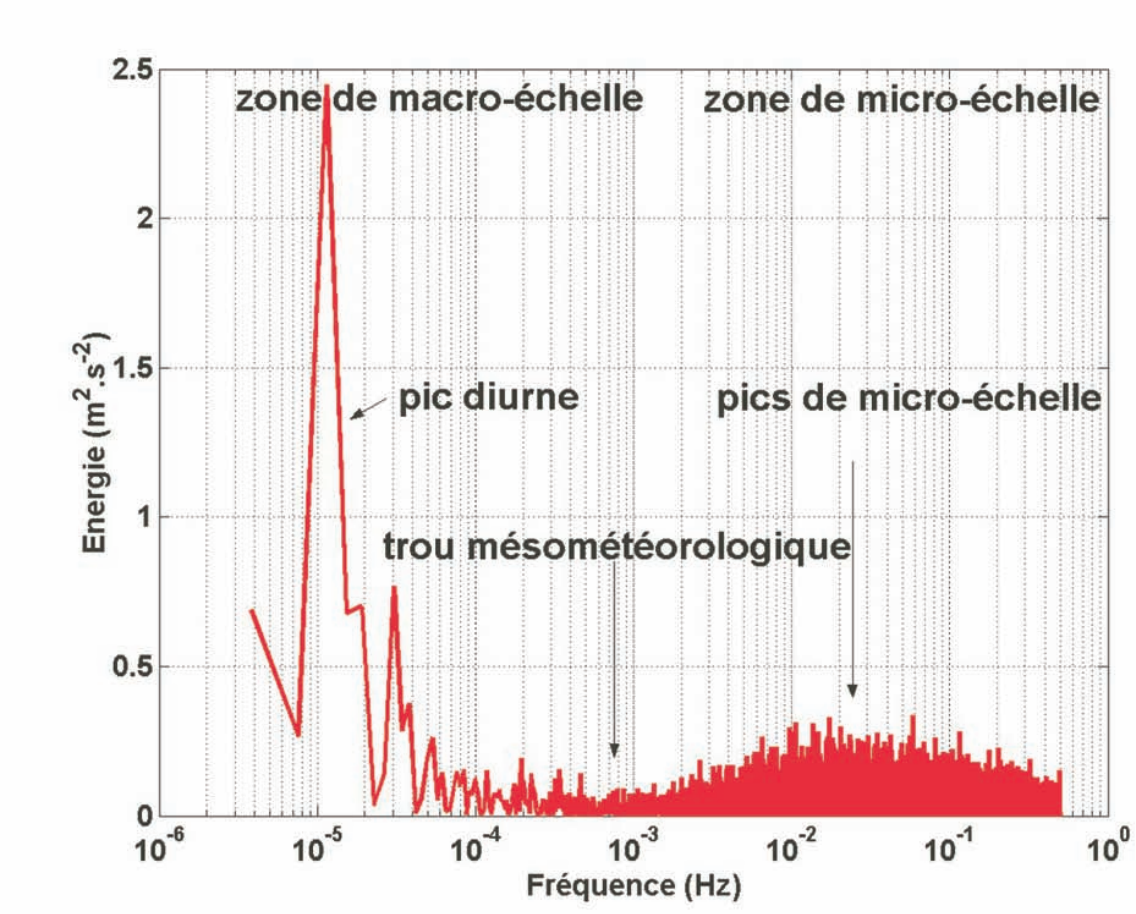


FIGURE 3.3: *Spectre de densité d'énergie de la vitesse horizontale du vent mesurée à 10 mètres au-dessus du sol à Arnouville tracé à 1 Hz de mi-avril à mi-août 2007.*

seconde à environ quelques jours. Il révèle 3 parties :

- côté basses fréquences, les échelles de temps correspondent à des mouvements de l'ordre de plusieurs heures à quelques jours. C'est l'échelle synoptique ou macro-échelle. Dans cette zone, le pic le plus intense apparaît à une fréquence légèrement supérieure à 1.10^{-5} Hz, soit une période de 24h correspondant à la variation diurne du champ considéré. Un second pic apparaît pour des fréquences de l'ordre de 3.10^{-5} Hz soit une période environ égale à 8 h ;
- côté hautes fréquences, les échelles de temps correspondent à des mouvements de l'ordre de quelques secondes à une dizaine de minutes environ, cette bosse

énergétique dite de micro échelle caractérise la présence d'énergie cinétique turbulente locale ;

– au centre de l'axe des fréquences nous retrouvons la zone de faible énergie, appelée trou spectral ou mésométéorologique, séparant les échelles de temps des processus lents et rapides. Cette zone s'étend entre les fréquences de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} Hz soit entre 15 minutes et 2,5 heures.

Le signal du vent horizontal mesuré à une hauteur de 10 m et à une fréquence de 1 Hz sur la façade Est de la Basse-Terre, à l'interface mer terre, en amont de la mangrove, présente donc un trou mésométéorologique. Il sépare les contributions synoptiques des contributions turbulentes, et nous permet, dans cette gamme d'échelle de temps, de fixer en confiance l'intervalle du temps t d'un échantillon devant être moyenné.

3.9.2 Optimisation de la séparation d'échelle, évolution de la largeur de trou spectral suivant la hauteur z et la fréquence d'échantillonnage f_e

En général, l'existence du trou mésométéorologique dépend de différents facteurs tels que la hauteur de mesure et la situation météorologique ; dans certains cas il peut ne pas se manifester (De Moor (2006)). Le paragraphe précédent a permis de mettre en évidence ce dernier à 10 m du sol. Dans l'optique d'un calcul de flux turbulent dans la CLS, nous nous devons d'optimiser les conditions d'analyse. Le calcul se faisant par la méthode des fluctuations ; il exige, outre l'utilisation d'un anémomètre sonique 3D, l'existence d'une zone de séparation d'échelle aussi appelée trou mésométéorologique. La méthode nécessite également un temps d'intégration, suffisamment long, qui dépend de la hauteur du point de mesure au-dessus du sol et de la vitesse horizontale du vent (de Parcevaux and Hubert (2007)). Nous avons jugé utile de tracer ces spectres, pour la distance au sol utilisée lors de la mesure de flux (5,6 m) afin de vérifier que la zone de transfert de flux (observée pour des mesures de vent à 10 m) est maintenue à cette hauteur. En effet, les aspérités et la proximité du sol sont susceptibles de modifier la

vitesse du vent de même que la gamme des fréquences énergétiques du signal observé. Ce paragraphe a pour objectif de montrer l'évolution de la forme du spectre énergétique pour une autre hauteur de mesure et à d'autres fréquences d'échantillonnage.

Effet d'un changement de hauteur de mesure sur la forme du spectre : 5,6 et 10 m à la même fréquence (1 Hz).

Sur la figure 3.4, nous présentons, pour une même série de quelques jours échantillonnée à la même fréquence de 1 Hz, les spectres d'énergie obtenus à 5,6 m (par l'anémomètre sonique 3D) et à 10 m (par l'anémomètre sonique 2D). Lorsque nous

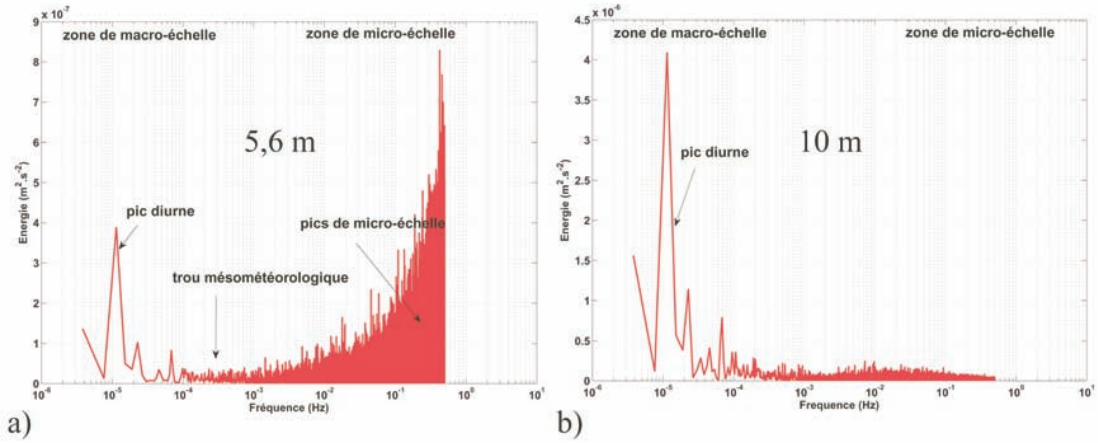


FIGURE 3.4: *Spectre moyen sur 12 morceaux de 7 jours de la densité d'énergie de la vitesse du vent mesurée à a) 5,6 m et b) 10 m pour une fréquence d'échantillonnage égale à 1 Hz.*

passons de 10 à 5,6 m, nous observons que l'énergie contenue dans la zone de grande échelle de temps qui correspond aux phénomènes de plus hautes altitudes, représentée par des pics, s'atténue (de 10^{-6} à 10^{-7}). À mesure que l'on se rapproche du sol l'énergie se distribue en une multitude de petits pics d'intensité de plus en plus importante dans la zone de hautes fréquences, zone de turbulence. L'intensité du signal se redistribue dans des gammes de fréquences proches de 10^{-1} Hz à 0,5 Hz. Ainsi, il apparaît une bosse d'énergie turbulente à 5,6 m (3.4 a) plus étalée vers les hautes fréquences et dont nous ne percevons que le début alors qu'elle est complètement visible à 10 m (3.4 b). Pour

la caractériser complètement à 5,6 m, il est donc nécessaire d'augmenter la fréquence d'échantillonnage pour observer des phénomènes turbulents à ces échelles.

Effet d'une modification de la fréquence d'échantillonnage (mesures à 1, 5, 10 et 20 Hz à 5,6 m) sur le tracé du spectre et plus précisément sur l'étendue du trou. Les flux turbulents étant calculés par la méthode des fluctuations, méthode nécessitant l'intégration du signal sur un temps suffisamment grand et une fréquence d'échantillonnage élevée (de Parcevaux and Hubert (2007)), nous recherchons l'influence de différentes fréquences sur l'étendue du trou mésométéorologique. L'utilisation de fréquences plus élevées devrait permettre d'échantillonner davantage de phénomènes et de calculer des flux plus pertinents. Les quatre représentations visibles sur la figure 3.5 sont données avec des fréquences de 1 (a), 5 (b), 10 (c) et 20 Hz (d). Bien que la bosse de micro-échelle s'affaisse et s'étende de plus en plus vers les hautes fréquences, nous constatons que la zone de faible énergie reste positionnée approximativement dans le même intervalle de fréquences (entre 10^{-4} et 10^{-3} Hz). Cette zone, où l'intensité du spectre est faible, n'est donc pas altérée par une augmentation de la fréquence d'échantillonnage de 1 à 20 Hz. Nous n'observons pas de recouvrement des grandes et des petites échelles. La séparation des échelles observée à une hauteur de mesure de 10 m et une fréquence de 1 Hz est donc maintenue pour un écoulement mesuré à 5,6 m avec une fréquence de 20 Hz. La méthode des fluctuations peut donc être utilisée dans ces conditions.

3.9.3 Optimisation d'une durée de moyenne

Nous avons défini grâce au trou mésométéorologique, l'intervalle de temps dans lequel la durée de moyenne peut être choisie. Il s'étend approximativement entre 10 minutes et 2,5 heures. Nous allons tenter de fixer, au sein de cet intervalle, une durée de moyenne suffisamment significative, permettant de calculer des flux (chaleur et quantité de mouvement) et de décrire les échelles pertinentes lors des interactions surface/atmosphère. Cette durée doit être supérieure à celle d'existence des petits tour-

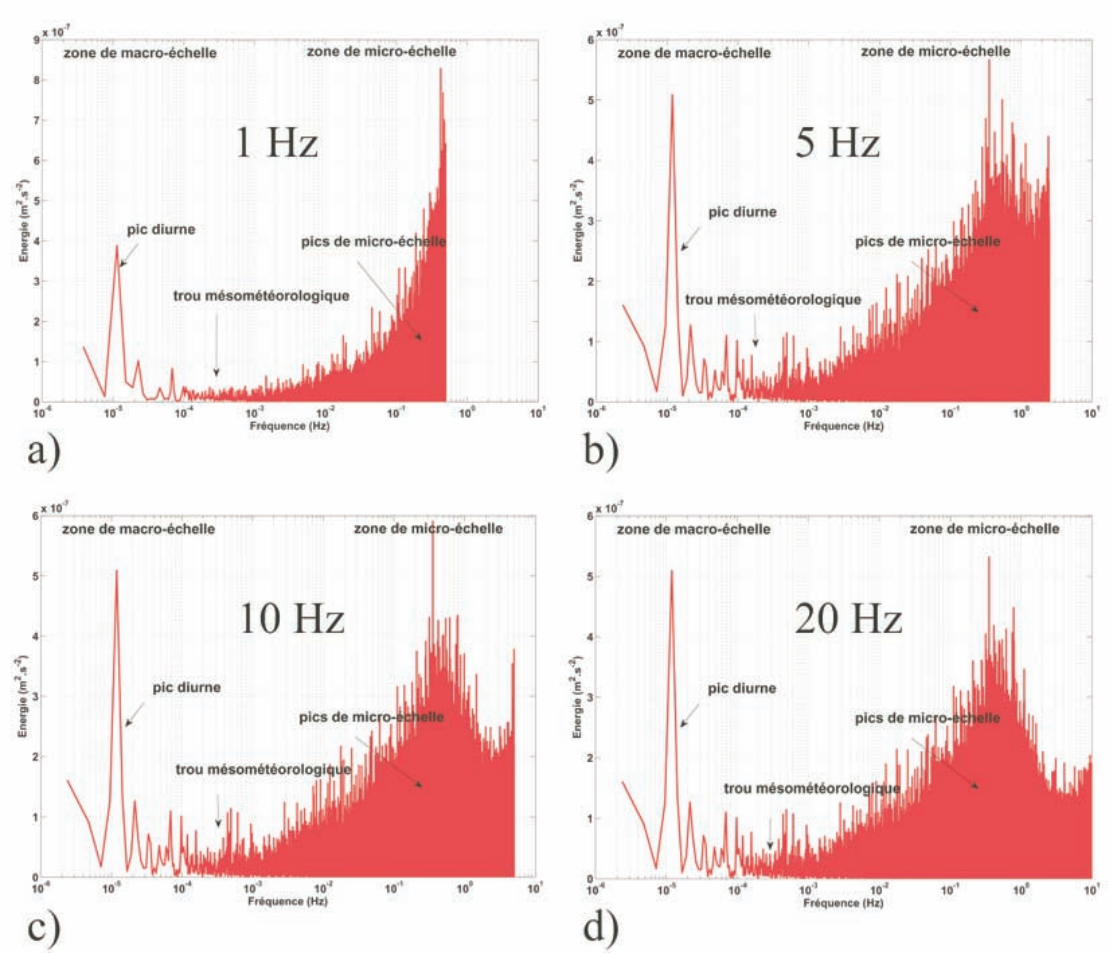


FIGURE 3.5: *Mise en évidence du trou mésométéorologique, du pic diurne et de la bosse de micro-échelle en fonction de la fréquence d'échantillonnage pour z=5,6 m. Spectres observés à a) 1 Hz, b) 5 Hz, c) 10 Hz et d) 20 Hz.*

billons et conserver leurs influences collectives sur les paramètres moyennés des champs envisagés. Elle peut être optimisée en observant l'évolution temporelle de la moyenne par application, aux séries de données chronologiques, de l'outil moyenne mobile. Il s'écrit :

$$\overline{u_j}(N) = \frac{1}{N} \sum_{i=j}^{j+N-1} u(i) \tag{3.5}$$

avec

- j : indice instant origine des séquences de mesure constituant la campagne d'une durée de deux heures chacune, $1 + a.7200$
- a : entier allant de 0 à D
- D : nombre de séquences de mesure d'une durée de deux heures

- N : durée d'une séquence
- $\overline{u}$: vitesse moyennée
- i : indice d'incrémentation
- u : vitesse instantanée

La méthode consiste à recalculer de façon continue les différentes évolutions de la moyenne ($\overline{u}$), en utilisant à chaque calcul un sous-ensemble d'éléments dans lequel un nouvel élément de durée $\tau = 1s$, s'ajoute (τ étant le pas de temps). Pour ce faire l'ensemble de la campagne de mesure a été divisé en d intervalles sur lesquels l'outil « moyenne à borne mobile » a été appliqué. Ils sont du même ordre de grandeur que celui de l'étendue du minimum énergétique. Les évolutions obtenues (3.6) ont été normées selon :

$$M_j(N) = \frac{\overline{u_j}(N)}{\overline{u_j}(2^n)} \geq 0 \tag{3.6}$$

Le coefficient M est calculé pour trois valeurs moyennes : $\overline{u}_j(13 \times 60)$, $\overline{u}_j(27 \times 60)$ et $\overline{u}_j(54 \times 60)$ correspondant respectivement à des durées de l'ordre de 13, 27 et 54 minutes choisies de manière à faciliter les traitements ultérieursen TF. Les courbes montrent une stabilisation progressive de la moyenne en fonction de la durée τ conformément à la loi des grands nombres. Pour quantifier et comparer l'évolution de cette stabilisation nous avons relevé les valeurs de M pour l'ensemble des séries dix minutes après l'unité. Elles sont présentées sous forme de déciles au tableau 3.1.

Ce tableau montre que, pour l'ensemble des séquences analysées, l'intervalle de variation entre le premier et le dernier quintile est inférieur à 0,14. Ainsi 80 % de ces données ne s'écartent pas de plus de 14 % de la moyenne calculée 10 minutes auparavant. Ceci montre, que dans la plupart des cas, il n'existe pas de variations importantes de la valeur moyenne du module de la vitesse sur les échelles de temps considérées. La bibliographie consultée sur le sujet (dans le domaine du calcul de flux turbulents) confirme cette observation. Elle fait référence à des valeurs de moyenne généralement comprises entre 10 minutes et 1 heure (Calif (2005), Hsieh and Katul (1997)), c'est le temps nécessaire à la stabilisation de la moyenne. Pour des durées supérieures, les observations montrent que des changements de situations météorologiques, bascule de

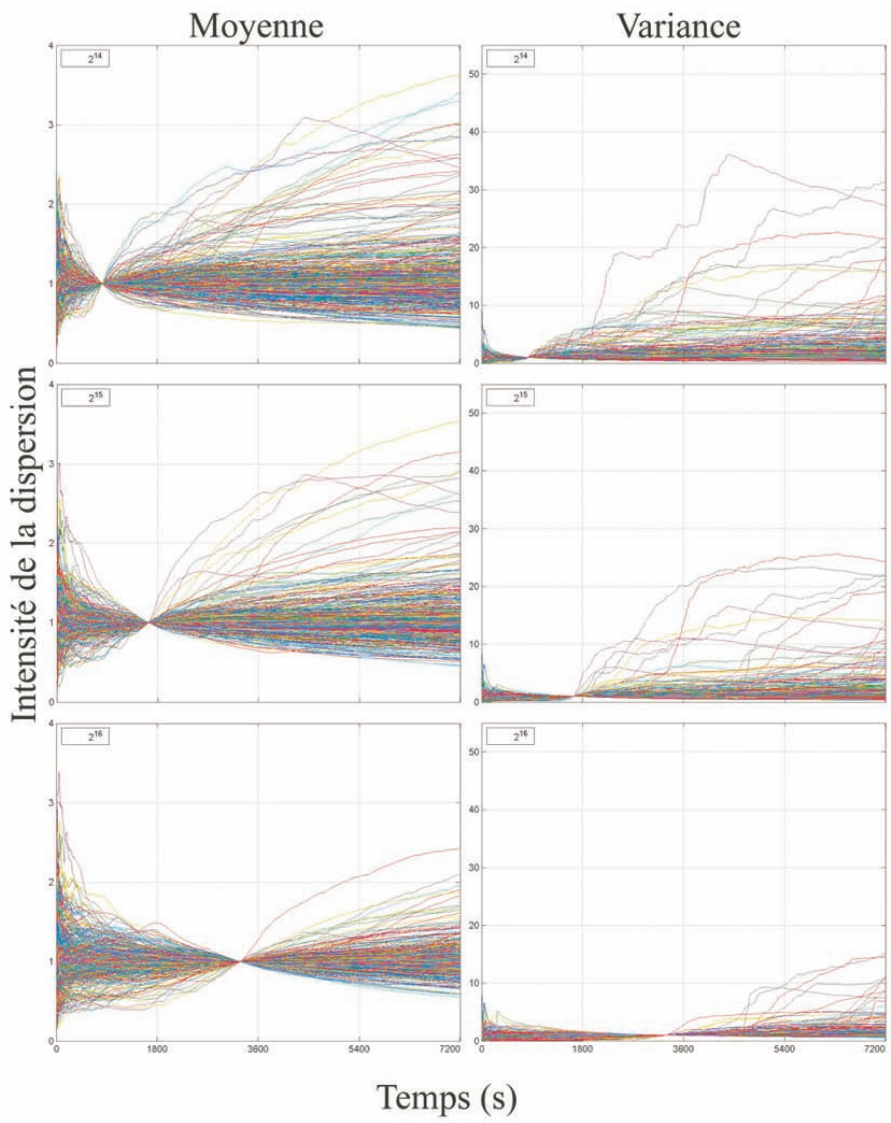


FIGURE 3.6: *Evolution de la moyenne normalisée à t = 13, 27 et 54 minutes en fonction du nombre de points (durée τ) pour 1000 séries temporelles de la vitesse du vent.*

la direction du vent, changement d'intensité du vent, ...peuvent se manifester. Il n'est donc pas nécessaire de considérer des durées de moyennes supérieures à une heure pour cette étude et la suite de ce travail sera menée avec des quantités moyennées sur environ 13 minutes.

		Déciles								
	Temps (min)	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
Moyenne	13	0,93	0,96	0,97	0,99	1,0	1,01	1,02	1,04	1,07
	27	0,95	0,97	0,98	0,99	1,00	1,01	1,01	1,03	1,05
	54	0,96	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00	1,01	1,01	1,03
Variance	13	0,88	0,94	0,97	0,99	1,01	1,03	1,07	1,13	1,30
	27	0,93	0,96	0,98	0,99	1,01	1,02	1,04	1,09	1,22
	54	0,99	0,99	1,00	1,00	1,01	1,02	1,02	1,03	1,07

TABLE 3.1: *Valeurs du paramètre M obtenues 10 minutes après normalisation traduisant le degré d'évolution de la tendance des moyennes et des variances des séries temporelles de vitesse en fonction de la durée de moyenne. Exemple : la valeur 0,93 correspond au paramètre M pour lequel N vaut 23 minutes (*$13+10$*), parmi les moyennes mesurées à 23 minutes et normalisées par* t_{13}*, 10% d'entre elles valent 0,93.*

3.10 Analyse de la CLN utilisant les flux de quantité de mouvement et de chaleur sur le site d'Arnouville : régimes de stabilité

L'ensemble des enregistrements nocturnes réalisés a été découpé en séries de 2^{14} points soit 13 minutes, 39 secondes et 2 dixièmes de seconde, puis chaque série a été moyennée afin de calculer les produits de fluctuations conduisant aux flux. Les valeurs des flux ont ensuite été triées par ordre croissant en fonction du paramètre de stabilité puis rangées par classe. Ainsi chaque point de la courbe est représentatif d'une classe de stabilité.

3.10.1 Flux de quantité de chaleur et de quantité de mouvement

La figure 3.7 représente l'évolution des flux turbulents verticaux de quantité de mouvement (a) et de chaleur (b) exprimés en fonction des valeurs positives du paramètre de stabilité ζ et calculés pour toutes les périodes nocturnes stables de la campagne sur le site d'Arnouville. Cette courbe représentée en vert a été tracée au moyen d'un algorithme permettant de regrouper les points semblables entre eux. Sur l'ensemble des

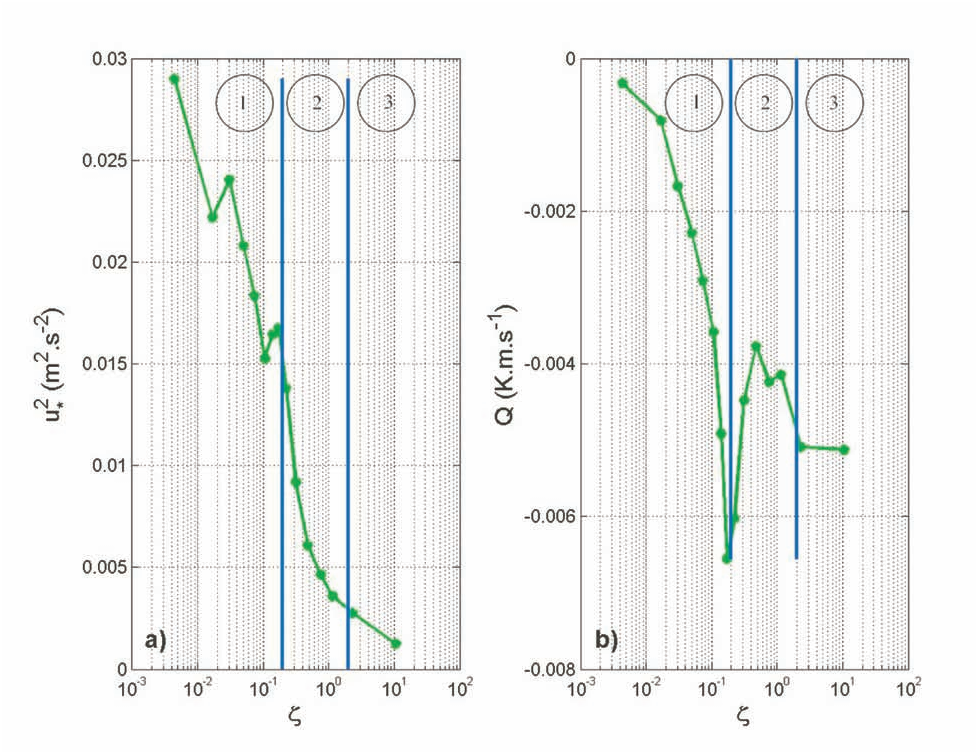


FIGURE 3.7: *a) Flux cinématique de quantité de mouvement et b) Flux cinématique vertical de chaleur exprimés en fonction du paramètre local de stabilité ζ en échelle semi-logarithmique. Les délimitations bleues séparent les sous régimes de stabilité 1, 2 et 3 mis en évidence par l'analyse.*

épisodes nocturnes de stabilité, à partir de l'allure des deux courbes nous proposons de distinguer trois comportements des flux cinématiques calculés. Ainsi, parmi les valeurs positives de ζ, la zone 1 correspond à un régime faiblement stable, la zone 2 à un régime intermédiaire modérément stable et la zone 3 à un régime fortement stable. Ces trois zones sont matérialisées (figure 3.8) par les délimitations bleues. Le premier intervalle, pour lequel les valeurs de ζ sont faibles et s'étendent de 0 à 0,2, montre une augmentation du flux de chaleur sensible en valeur absolue et une forte décroissance

des flux de quantité de mouvement. Au-delà de la borne supérieure de ce régime, matérialisée par le premier trait bleu, le flux de quantité de mouvement décroît plus rapidement alors que le flux de chaleur présente une brusque diminution. Ce deuxième intervalle est limité à droite par le deuxième trait bleu à des valeurs de ζ de l'ordre de 2. Cette valeur est proche de celles trouvées par Malhi (1995) à une altitude de 9 m au Niger, et à celles de Conangla et al. (2008) réalisées à 96,6 m d'altitude en Espagne. Pour de plus grandes valeurs de ζ, une faible tendance à la diminution est observée ; il s'agit du troisième intervalle correspondant aux situations fortement stables.

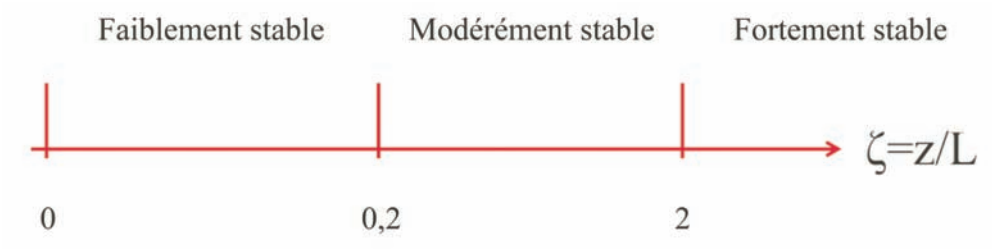


FIGURE 3.8: *Sous régimes de stabilité décelés pour les données d'Arnouville.*

3.10.2 Corrélations entre vitesses horizontale et verticale et entre la température et la vitesse verticale

Afin d'apporter quelques éléments de compréhension supplémentaires à l'interprétation de ces flux, nous avons jugé utile de représenter, sur la figure 3.9 (a et b), leurs coefficients de corrélation. Ils vont permettre d'étudier l'intensité de la liaison qui peut exister entre u et w, pour le flux de quantité de mouvement, et entre w et T, pour le flux de chaleur. Ils sont définis comme le rapport du produit moyen des fluctuations (ou covariance) et du produit de leurs écarts types notés σ : $r_Q = \frac{Q}{\sigma_w \sigma_T}$: coefficient de corrélation du transport vertical de chaleur sensible ou corrélation entre la vitesse verticale et la température, $r_\tau = \frac{\tau_0}{\sigma_w \sigma_u}$: coefficient de corrélation du transport vertical de quantité de mouvement ou corrélation entre les vitesses verticales et longitudinales. Ce coefficient est compris entre -1 et 1 ; $r = +1$ indique une corrélation positive parfaite, $r = -1$ une anti corrélation alors que $r = 0$ indique que les deux variables sont

décorrélées. Le tracé a été réalisé en échelle semi- logarithmique pour mieux visualiser les points d'abscisses faibles. Les allures des variations des coefficients de corrélation

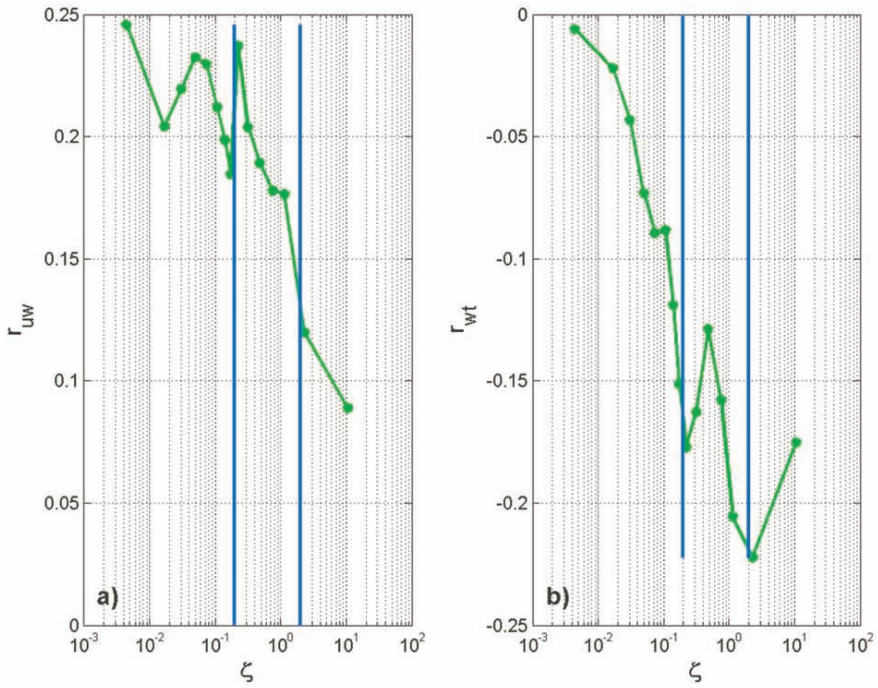


FIGURE 3.9: *Evolution des coefficients de corrélation croisée en fonction de ζ pour a) la quantité de mouvement r_{uw} et b) de flux de chaleur r_{wT}.*

croisée en fonction de ζ rappellent celles des flux. Le coefficient r_{uw} qui exprime la relation entre les échelles de vitesse horizontales et verticales (3.9 a) est positif et présente toujours, en général, une tendance à la diminution. Le coefficient r_{wT} qui lui, exprime, la relation entre les fluctuations de vitesse verticales et les fluctuations de température (3.9 b) est négatif et sa courbe représentative affiche aussi un pic mais cette fois, cet extremum, correspondant à une anti-corrélation maximale, est déplacé vers la zone de forte stabilité. Cet extrémum se retrouve pour des ζ d'environ 2. Les traits bleus définissent toujours les trois régimes de stabilité définis précédemment. Les représentations Q, τ et celles des corrélations sur les fluctuations r_{wT} et r_{uw} exprimées en fonction de ζ permettent d'identifier les différents régimes nocturnes de stabilité. Ainsi, trois régimes ont été identifiés. En condition faiblement stable, les flux sont compris entre 0,015 et 0,03 $m^2.s^{-2}$ pour celui de quantité de mouvement et ne dépassent pas -7.10^{-3}

$K.m.s^{-1}$ pour celui de quantité de chaleur. Ce dernier croît en valeur absolue indiquant la naissance d'une stratification. r_{wT} est proche de 0, le facteur limitant l'intensité du flux de chaleur dans ces conditions est la faible amplitude des fluctuations de température. Les contrastes de température, entre les couches d'air proches du sol (froid) et celles des couches supérieures (chaud), ne sont pas suffisamment marqués. La turbulence sera surtout d'origine dynamique. Les valeurs de r_{wu} confirment la prédominance des effets dynamiques. En condition fortement stable, la corrélation r_{wT} tend à se rapprocher à nouveau de 0. Le facteur limitant l'intensité du flux de chaleur est cette fois la faible amplitude des fluctuations de vitesse verticale. Pour ce dernier régime, les mouvements turbulents verticaux sont restreints à cause d'une flottabilité négative qui les supprime. Dans ce cas, les tourbillons se déplaçant vers la surface contiennent de l'air plus froid en moyenne. Cette faible corrélation entre les fluctuations en w et en T traduit donc une faible turbulence. Le troisième intervalle défini correspond à un état de stabilité modéré.

	Nombre de séries	$\overline{u'w'}$ $.10^{-3}$ $m^2.s^{-2}$	$\overline{v'w'}$ $.10^{-3}$ $m^2.s^{-2}$	u_* $.10^{-1}$ $m^2.s^{-2}$	$\overline{u'u'}$ $.10^{-1}$ $m^2.s^{-2}$	$\overline{v'v'}$ $.10^{-1}$ $m^2.s^{-2}$	$\overline{w'w'}$ $.10^{-1}$ $m^2.s^{-2}$	ECT $.10^{-1}$ $m^2.s^{-2}$	$\overline{w'T'}$ $.10^{-3}$ $m.K.s^{-1}$
1	486	-5,36	-0,29	2,41	4,00	3,54	1,22	4,38	-7,34
2	168	-4,31	-1,38	0,85	1,15	1,00	0,38	1,26	-6,96
3	39	-0,39	-0,39	0,46	0,40	0,46	0,35	0,60	-7,01

TABLE 3.2: *Ordre de grandeur représentatif des paramètres mesurés dans chaque régime de stabilité ($x = 1$, 2 et 3).*

D'autres paramètres caractéristiques de la turbulence ont été calculés et présentés dans le tableau 3.2. Leurs valeurs moyennes sont estimées par régime de stabilité. 486 séries ont été utilisées en régime faiblement stable, 168 en régime de stabilité modéré et seulement 39 pour une stabilité plus importante. Nous pouvons constater, d'une manière générale et en valeur absolue, qu'une tendance à la baisse, se dégage pour ces paramètres

à mesure que la stabilité se renforce. Deux paramètres ne suivent pas cette tendance. Il s'agit de $\overline{v'w'}$ et du flux de chaleur. L'évolution de $\overline{v'w'}$ semble plus aléatoire tandis que celle du flux de chaleur est à peu près constante. Cette faible variation des transferts de chaleur est inattendue et semble peu cohérente avec la théorie. Elle remet en question l'utilisation du capteur de température utilisé pour la mesure, auquel il faudrait peut-être préférer des fils chauds.

3.10.3 Comparaison des variances des fluctuations de vitesse et de température à la bibliographie. Utilisation des paramètres universels de la turbulence.

Des informations complémentaires peuvent être tirées de l'analyse d'autres paramètres statistiques turbulents tels que les écart-types (σ) des composantes de vitesse et de la température. En effet, ces grandeurs traduisent l'intensité des mouvements horizontaux et verticaux dans la couche étudiée. Leur calcul est présenté ci-dessous :

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})^2}. \tag{3.7}$$

De plus, elles peuvent intervenir dans des tests de qualité pour valider des données expérimentales car il a été démontré par l'analyse dimensionnelle que ces quatre paramètres, une fois adimensionnés par une échelle appropriée, restent constants en cas de neutralité thermique. Les écarts types de vitesse et de température ont été adimensionnés respectivement par les vitesses et température de frottement calculées comme indiqué à la section 3.4. Le tableau suivant reprend les valeurs universelles communément retrouvées dans la bibliographie. Nous allons donc comparer les valeurs des paramètres mesurés à Arnouville à celles du tableau ci-dessous. Pour ce faire, nous avons tracé à la figure 3.10, l'évolution de ces quatre paramètres adimensionnés en fonction de ζ. Les délimitations bleues sont toujours celles définies plus haut. La figure 3.10 a) montre l'évolution de l'écart-type de la composante de vitesse u normalisée en fonction du paramètre de stabilité. Nous y observons une plage constante jusqu'à environ

Paramètre	Valeur	Auteurs
$\frac{\sigma_u}{u_*}$	[2,3 ;2,5]	Panofsky and Dutton (1984) Smedman (1988) Hsieh and Katul (1997)
$\frac{\sigma_v}{u_*}$	[1,7 ;1,9]	De Bruin et al. (1993) Hsieh and Katul (1997) Panofsky and Dutton (1984) Smedman (1988)
$\frac{\sigma_w}{u_*}$	[1,2 ;1,3]	Panofsky and Dutton (1984) Conangla et al. (2008)
$\frac{\sigma_T}{T_*}$	[2,9 ;3]	Wang and Mitsuta (1991) Nieuwstadt (1984) De Bruin et al. (1993)

TABLE 3.3: *Récapitulatif des valeurs des paramètres retrouvées dans la bibliographie.*

$\zeta = 0,2$ pour laquelle la valeur du paramètre adimensionné est estimée à 2,6 ce qui est en accord avec les observations effectuées par les auteurs cités au tableau 3.3. En s'éloignant de la neutralité thermique, nous observons l'augmentation de l'intensité du paramètre $\frac{\sigma_u}{u_*}$. Cette croissance traduit la diminution de la valeur de u_* et correspond à une atténuation de la turbulence de l'écoulement. Cet amortissement de la turbulence semble s'effectuer en deux étapes, la première est une pente de coefficient directeur positif visible pour $0,2 < \zeta < 2$ et la deuxième une phase plus ou moins horizontale pour des valeurs de ζ dépassant 2. Sur la figure 3.10 b, nous avons représenté l'écart-type de la composante de vitesse v normalisée. Nous constatons à nouveau, une zone sans changement significatif de la valeur de $\frac{\sigma_v}{u_*}$ qui est estimée à environ 2,8 suivie d'un changement de pente de coefficient directeur positif au-delà de $\zeta = 0,2$ qui s'accentue au-delà de 2. Comme pour les CLN observées par les auteurs mentionnés au tableau 3.3, l'existence de la zone constante est confirmée. Cependant, l'écart entre les valeurs

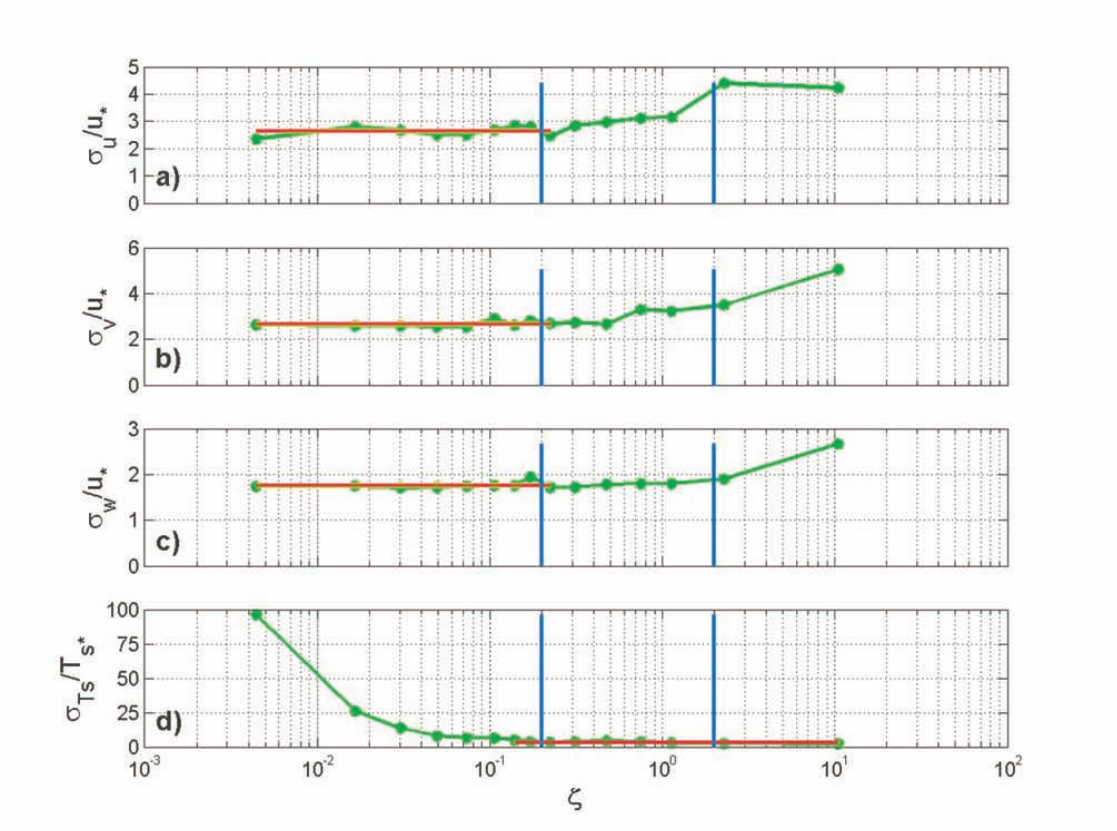


FIGURE 3.10: *Evolution des écart-types a) σ_u, b) σ_v, c) σ_w normalisés par la vitesse de frottement u_* et de la température d) σ_T normalisée par la température de frottement T_* en fonction de la stabilité ζ.*

retrouvées dans la bibliographie et les nôtres est cette fois assez important. L'allure de la courbe représentative du paramètre $\frac{\sigma_w}{u_*}$, écart-type de la vitesse verticale normalisée par la vitesse de friction, exprimé en fonction de ζ (figure 3.10 c), est semblable à celle de $\frac{\sigma_v}{u_*}$: un segment horizontal, suivi de deux pentes dont les coefficients directeurs positifs augmentent. La valeur du paramètre est cette fois estimée à 1,7 et dépasse à nouveau les valeurs prédites par la bibliographie. Concernant l'allure de la courbe représentative du rapport $\frac{\sigma_T}{T_*}$ exprimé en fonction de ζ (figure 3.10 d), nous observons, une tendance à l'atténuation de l'intensité du paramètre, à mesure que ζ augmente. En effet, pour de faibles ζ, $\frac{\sigma_T}{T_*}$ présente des valeurs beaucoup plus importantes que les fluctuations de vitesse puis tend vers une valeur limite constante d'environ 3,3 pour des ζ modérés et forts. Sa forte intensité du côté des ζ peu élevés s'explique par l'expression de T_* dans laquelle, comme nous l'avons vu dans cette même zone à la figure 3.8, le Q est

très faible. Cette valeur de 3,3 est légèrement au-dessus de celles recueillies dans la bibliographie.

Paramètre	Valeurs bibliographiques	Valeurs expérimentales
$\frac{\sigma_u}{u_*}$	[2,3 ;2,5]	2,6
$\frac{\sigma_v}{u_*}$	[1,7 ;1,9]	2,8
$\frac{\sigma_w}{u_*}$	[1,2 ;1,3]	1,7
$\frac{\sigma_T}{T_*}$	[2,9 ;3]	3,3

TABLE 3.4: *Comparaison des valeurs trouvées à Arnouville avec les valeurs référencées.*

3.10.4 Conclusion

Les valeurs des paramètres adimensionnés ($\frac{\sigma_u}{u_*}$, $\frac{\sigma_v}{u_*}$, $\frac{\sigma_w}{u_*}$ et $\frac{\sigma_T}{T_*}$)que nous avons trouvées correspondent en général aux gammes de celles référencées pour le paramètre de vitesse en situation faiblement stable, aussi appelée quasi-neutre. Leurs valeurs sont respectivement de l'ordre de 2,6, 2,8, 1,7 et 3,3. Les écarts observés peuvent être associés à l'intermittence de l'écoulement. Dans les séries temporelles des composantes de vitesse horizontales obtenues, des changements de direction et d'intensité ont pu être observés. Ils ont été décrits au chapitre 2. Ainsi le signal de vitesse peut présenter de brusques variations qui influencent les paramètres statistiques tels que la moyenne, la variance et l'écart-type. Des conclusions similaires peuvent expliquer les écarts observés pour la température. Pour les situations fortement stables, dans le cas de la vitesse longitudinale, il apparaît un plateau qui permet d'affecter une nouvelle valeur au paramètre $\frac{\sigma_u}{u_*}$ de l'ordre 4. L'écart-type σ_u, représente l'ordre de grandeur de la fluctuation de vitesse

longitudinale. La loi d'ajustement proposée pour les distributions de vitesse rencontrées lors des brises de terre donne à σ_u la valeur de 0,32. La vitesse de frottement peut donc être estimée par $u_* = \frac{\sigma_u}{4} \approx 0,08 m.s^{-1}$. Cette valeur correspond aux gammes pour u_* trouvées expérimentalement. Les écarts observés entre les valeurs expérimentales et théoriques de $\frac{\sigma_v}{u_*}$ peuvent être associées à la hauteur de la couche liée à l'inversion du rayonnement (de l'ordre d'une centaine de mètres) qui est plus basse dans nos régions qu'en milieu tempéré.

3.11 Mesure de la taille des tourbillons et estimation du taux de dissipation

3.11.1 Outil spectral

De nombreuses études ont déjà montré l'influence de la stabilité sur les différentes échelles de mouvement dans la CLA et sur l'énergie qu'elles contiennent. Peu d'entre elles fournissent des informations sur ces aspects dans les couches limites de surface en milieu tropical. Dans ce chapitre, nous utiliserons les données recueillies sur le mât instrumenté pour analyser les spectres des composantes de la vitesse pour les trois sous-types de stabilité déterminés auparavant. Le passage dans l'espace de Fourier servira à scruter les différentes échelles du mouvement turbulent. Ainsi nous montrerons les formes des spectres obtenus, nous donnerons les gammes d'échelles rencontrées et nos tenterons d'évaluer l'impact de la stabilité sur la forme des spectres. L'outil d'analyse, appliqué aux spectres d'énergie permettra aussi la description de la cascade de Richardson-Kolmogorov et nous renseignera sur la manière dont la turbulence dissipe l'énergie.

3.11.2 Calcul de spectres

Dans cette partie nous utiliserons les données recueillies à 20 Hz, utilisées auparavant pour déterminer les flux de quantité de mouvement et de chaleur. Nous nous

intéresserons plus particulièrement aux périodes nocturnes (vent d'est et d'ouest). Ne disposant que de mesures en un point, l'hypothèse de Taylor est utilisée pour transformer nos mesures temporelles en donnée spatiales en adoptant comme critère ($\overline{u} \geq 0,5.\sigma_u$). Les séries temporelles turbulentes sont séparées en périodes de 13 minutes. Le calcul des spectres de densité de puissance, F_{u_i} ou S_{u_i} peut être effectué en fonction du nombre d'onde κ, de la fréquence f ou de la fréquence normalisée n. Nous expliquons ci-dessous, en prenant comme point de départ la loi puissance $-5/3$ pour la zone inertielle, les relations existant entre ces variables et l'allure des spectres.

$$F_u(\kappa) = \alpha.\varepsilon^{2/3}.\kappa^{-5/3} \tag{3.8}$$

En multipliant par κ, on obtient :

$$\kappa.F_u(\kappa) = \alpha.\varepsilon^{2/3}.\kappa^{-2/3} \tag{3.9}$$

or

$$\kappa.F_u(\kappa) = f.S_u(f) \tag{3.10}$$

donc

$$f.S_u(f) = \alpha.\varepsilon^{2/3}.\kappa^{-2/3} \tag{3.11}$$

et avec

$$\kappa = \frac{2.\pi.f}{\overline{u}} = \frac{2.\pi.n}{z} \tag{3.12}$$

où la fréquence réduite n est donnée par

$$n = \frac{f.z}{\overline{u}} \tag{3.13}$$

et une normalisation en u_*^2, nous obtenons :

$$\frac{f.S_u(f)}{u_*^2} = \frac{\alpha.\varepsilon^{2/3}}{u_*^2}.(\frac{2.\pi.n}{z})^{-2/3} \tag{3.14}$$

soit

$$\frac{f.S_u(f)}{u_*^2} \propto n^{-2/3} \tag{3.15}$$

C'est cette représentation, $f.S_{u_i}(f)/u_*^2$ en fonction de la fréquence sans dimension, n, que nous avons retenue. Elle est équivalente à la représentation classique en $-5/3$ de

Kolmogorov mais présente l'avantage d'être indépendante de la hauteur à laquelle on place le capteur.

3.11.3 Analyse des spectres d'énergie en fonction des vitesses longitudinales, verticales et des conditions de stabilité

Les spectres de densité de puissance sont calculés pour chaque sous-type de stabilité, classés suivant l'allure de leurs courbes représentatives, puis lissés pour réduire le bruit et enfin moyennés par groupe de dix échantillons, excepté en situation de forte stabilité pour laquelle le nombre d'échantillons disponibles dans chaque classe est insuffisant. Les spectres calculés $f.S_{u_i}(f)$, normalisés par la vitesse de frottement au carré (u_*^2) et tracés en fonction de n, sont présentés aux figures 3.11 et 3.12. Les pentes théoriques, en rouge, constituent un ajustement linéaire, sur une gamme de points, correspondant aux différentes tendances du spectre en fonction des valeurs de n. Nous avons séparé l'analyse en deux cas : celui de la vitesse longitudinale et celui de la vitesse verticale.

Cas de la vitesse longitudinale

Dans le cas de la vitesse longitudinale, deux types de spectre ont été trouvés pour les trois sous-régimes de stabilité en traçant $f.S_u(f)/u_*^2$ en fonction de la fréquence normalisée n. Ils sont présentés à la figure 3.11. Le premier type appelé 1, figure 3.11 a) et b), montre deux régions spectrales :

- une pente nulle pour des valeurs de n faibles ($< 0,5$), s'interprétant comme une zone de production locale de turbulence pour laquelle la proximité du sol est responsable de l'anisotropie des tourbillons (Drobinski et al. (2003)). Dans ce cas, la puissance de n est nulle.

$$\frac{f.S_u(f)}{u_*^2} \propto n^0 \tag{3.16}$$

- une pente en $-2/3$ pour $n > 0,5$ correspondant à la zone inertielle classique, zone dans laquelle le transfert d'énergie se fait des tourbillons de grande taille vers les plus petits à taux constant. Pour cette zone, la turbulence peut être consi-

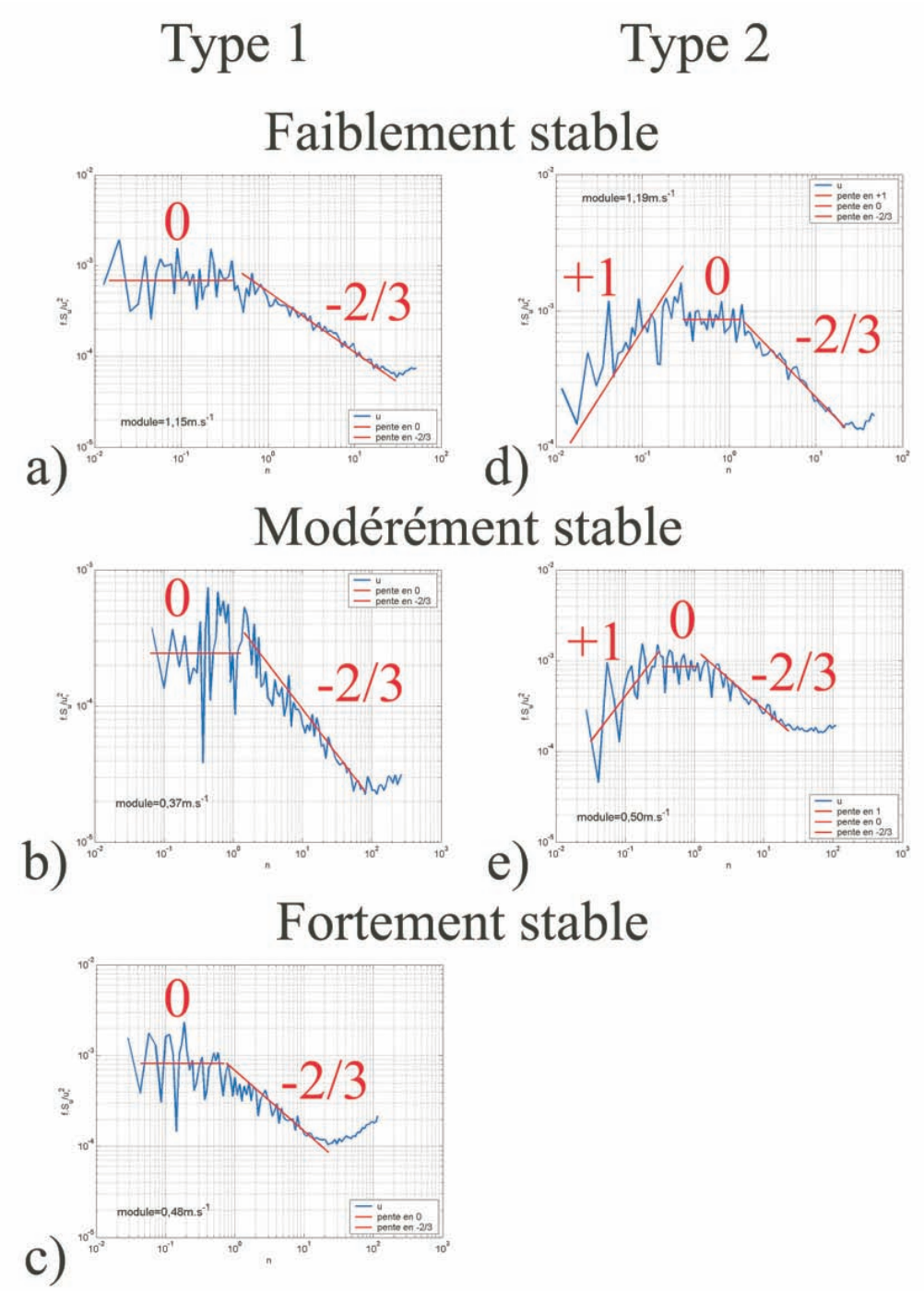


FIGURE 3.11: *Spectre de la composante u de la vitesse pour des régimes de stabilité de faible, moyenne et forte stabilité. Les segments rouges représentent les pentes théoriques égales à 1, 0 et* $-2/3$.

dérée comme isotrope et tout cisaillement susceptible de contribuer au tenseur de Reynolds est rapidement détruit par le reste de la turbulence.

Pour les situations fortement stables seul le type 1 a été retrouvé (figure 3.11 c)). Cette observation peut être imputée au faible nombre de séries temporelles appartenant à cette classe de stabilité.

Le deuxième type, figure 3.11 d) et e), nommé type 2, se différencie du type 1, par l'existence d'une pente en $+1$ pour des fréquences réduites, $n < 0,2$. Elle correspond à de la production de turbulence locale provenant de la diffusion de structures turbulentes situées dans la couche atmosphérique surmontant la couche analysée.

Cas de la vitesse verticale

Nous retrouvons les deux types de spectres précédemment cités et un troisième type apparaît. Ce spectre normalisé type de la vitesse verticale $f.S_w(f)/u*^2$, est celui de la figure 3.12. Il présente deux gammes spectrales :

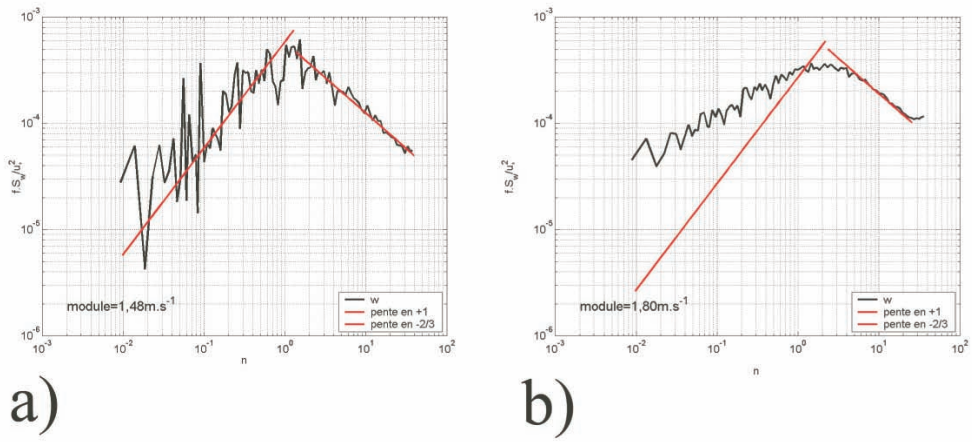


FIGURE 3.12: *Spectre de la composante de vitesse verticale en condition faiblement stable. Les segments rouges représentent les pentes théoriques égales à 1 et* $-2/3$.

- Celle des basses fréquences, $n < 1$, pour laquelle le spectre d'énergie S_w suit une loi puissance d'exposant $+1$, tandis que celui de la vitesse longitudinale suit une loi puissance d'exposant nul.
- Celle des fréquences plus élevées, $n > 1$, pour laquelle le spectre suit la loi puissance classique en $-5/3$ de Kolmogorov, qui dans notre représentation se traduit par une puissance en $-2/3$ pour n (cf. 3.11.2, p.94).

Le spectre de la vitesse verticale montre une influence moins marquée du sol et une variation du pic inertiel indépendante de ζ. Lorsque nous effectuons l'opération de moyenne sur les différents échantillons recueillis, un nouveau type de spectre apparaît pour lequel la loi puissance $+1$ n'est plus respectée.

Conclusion

De façon générale, nous n'observons pas de changements particuliers dans l'allure des spectres par changement de stabilité. Nous remarquons que la zone inertielle est bien visible, mais le spectre à tendance à se redresser vers les petites échelles au lieu de continuer à descendre là où l'énergie est complètement dissipée. Il s'agit en réalité d'un bruit blanc, et, la petite zone constante, observée à l'extrémité du spectre qui s'interprète comme une sur-dissipation artificielle, est issue de l'appareil de mesure (plus précisément à sa taille puisque l'intégration spatiale est fonction de la distance entre l'émetteur et le récepteur, cf Katul et al. (2006)).

3.11.3.1 Taille des tourbillons associés à chaque zone spectrale suivant l'horizontale.

Nous avons également estimé les tailles de tourbillon associées aux types de spectre trouvés. Ce calcul s'effectue à l'aide de la théorie des champs gelés de Taylor que nous appliquons au niveau du pic inertiel qui correspond à l'énergie spectrale maximale. Les échelles de longueur horizontales des tourbillons (tableaux 3.5) étant variables, il y a donc, dans certains cas, déformation du tourbillon, suivant une direction horizontale, qui se répercute sur la forme des spectres. Nous pouvons corréler cette évolution de la taille des tourbillons, en fonction de la stabilité, à celle des paramètres du tableau 3.2. En effet, lorsque la stabilité s'accroît, l'intensité des paramètres turbulents diminue et la taille des tourbillons s'atténue. Une valeur semble cependant peu fiable en régime de stabilité modérée, car très faible, en effet les caractéristiques physiques du capteur ne lui permettent pas d'accéder à la mesure d'un tourbillon dont la taille est inférieure ou de l'ordre de 0,2 m (Katul et al. (2006)). Richards et al. (1997) ont montré une dépendance

Type	Stabilité	Taille du tourbillon (m)
1	faible	2,3
	modérée	0,25
	forte	0,6
2	faible	0,8
	modérée	0,5

TABLE 3.5: *Estimation de la taille des tourbillons suivant l'horizontale associée aux spectres de type 1 et 2.*

de la forme du spectre avec la distance au sol des mesures d'où la loi en -1 (pente nulle dans notre représentation) lorsque le tourbillon racle le sol. La zone dans laquelle les tourbillons sont bloqués et raclent le sol détermine la création d'une couche limite interne aux tourbillons individuels aussi appelée couche de surface des tourbillons. Son épaisseur a été estimée par Hunt and Carlotti (2001) à environ 10-20 m.

Nous avons comparé la semaine de mesure réalisée par Drobinski et al. (2003) à différentes altitudes à nos mesures obtenues pendant 5 mois à 5,6 m d'altitude. Drobinski et al. (2003) ont recensé les formes de spectres dans trois sous-couches (figure 9 de l'article cité). La plus proche du sol est l'« Eddy Surface Layer » (ESL). Elle est surmontée de la Shear Surface Layer (SSL). Selon ces auteurs, la délimitation entre ces 2 couches (SSL et ESL) est progressive. Ils retrouvent pour l'ESL des spectres de type 2 pour la vitesse longitudinale et de type 3 pour la vitesse verticale, tandis que dans la SSL, seuls des spectres de type 2 sont retrouvés. Nous retrouvons à 5,6 m les allures spectrales correspondant à ces deux couches. Nous en déduisons qu'à cette altitude de 5,6 m il peut exister une SSL ou une ESL. Ce résultat, couche de faible épaisseur, est

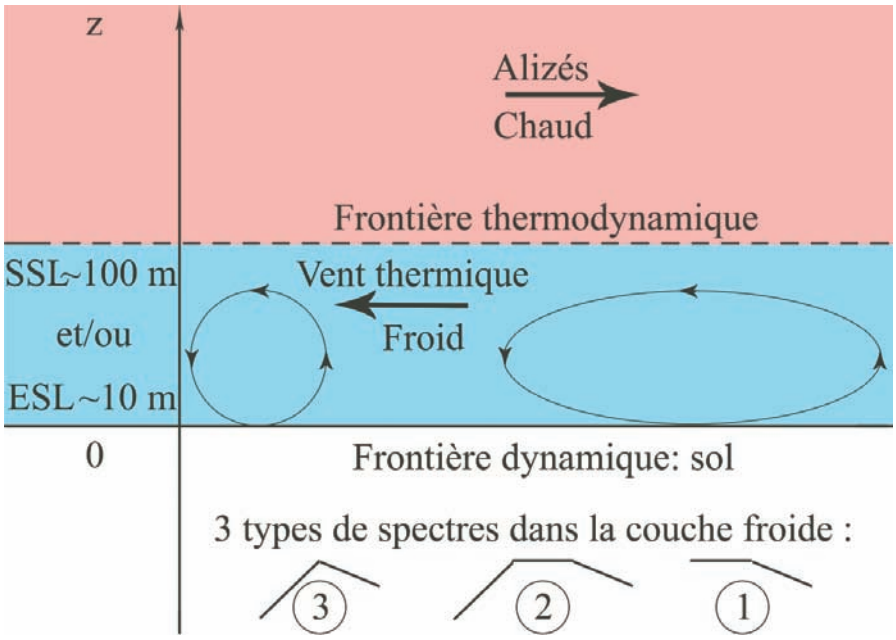


FIGURE 3.13: *Schématisation des tourbillons observés à 5,6 m.*

conforme à celui de Drobinski et al. (2003) qui a estimé l'épaisseur de l'ESL 2 m en zone agricole et 30 m en zone urbaine. Le schéma proposé à la figure 3.13, récapitule l'ensemble de ce paragraphe.

3.12 Estimation du taux de dissipation.

3.12.1 Présentation de la méthode de calcul utilisée pour évaluer le taux de dissipation.

Le calcul de la dissipation d'énergie cinétique, aussi considérée comme son taux de transfert aux échelles plus petites, se fait dans une gamme de fréquence dans laquelle toutes les hypothèses précédemment citées sont réunies de manière satisfaisante. Trois méthodes sont référencées par Houël (2009), ayant chacune leur spécificité. La méthode 1, dite directe, utilise le tenseur d'énergie cinétique et nécessite d'atteindre des échelles très petites avec l'instrument de mesure. La méthode 2 (méthode des $4/5$) fait intervenir les fonctions de structure et exige une forte isotropie ce qui expérimentalement est difficile à obtenir, c'est cependant la méthode la plus robuste. La méthode 3, dite mé-

thode de dissipation inertielle (loi semi empirique de Kolmogorov) est la plus utilisée, elle requiert l'utilisation de la constante de Kolmogorov α qui n'est pas connue avec précision $(0,5-0,6)$.
En se plaçant dans la zone inertielle, il est possible d'accéder à une estimation du taux de dissipation par les méthodes 2 et 3 à condition qu'il y ait isotropie au moins sur une portion de cette zone délimitée par des fréquences caractéristiques.

3.12.1.1 Vérification de l'isotropie : loi des $4/3$

Les tracés réalisés à la figure 3.11 montrent l'existence d'une zone linéaire $log(f.S(f))\alpha(-2/3)log(n)$ pour des fréquences normalisées, $n \geq 1$. Nous allons montrer que cette zone correspond à la zone inertielle décrite dans la loi $K41$. Nous vérifierons l'hypothèse d'isotropie par la méthode du rapport des spectres et calculerons ensuite le taux de dissipation. La première constatation que nous pouvons faire au regard de la figure 3.14, est que les valeurs prises par les rapports $S_v(f)/S_u(f) et S_w(f)/S_u(f)$ sont très variables surtout en conditions modérément stables. Ainsi, nous constatons une forte dispersion autour de l'horizontale tracée en rouge qui matérialise la constante en $4/3$ quel que soit le régime de stablilité envisagé. Cependant le plateau requis par la condition d'isotropie est bien visible en conditions faiblement stables pour les spectres de type 1. Le rapport $S_v(f)/S_u(f)$ est proche de $4/3$ pour les fréquences comprises entre 0,5 et 6 Hz. C'est pour ces gammes de fréquence que nous calculerons le taux de dissipation. Une information supplémentaire est donnée par l'observation des rapports $S_w(f)/S_u(f)$ et $S_v(f)/S_u(f)$ en dessous du plateau des $4/3$. Le premier d'entre eux, représenté en vert sur la figure 3.14, respecte moins l'isotropie que le rapport S_v/S_u. Nous en déduisons que la composante la plus anisotropique est la composante verticale. Ces rapports, de densité spectrale d'énergie, différents, peuvent s'interpréter comme un découplage entre les mouvements longitudinaux par rapport aux transversaux et verticaux. Nous pouvons supposer qu'il est du à la proximité du sol et aux conditions thermodynamiques plus précisément à la flottabilité. La gamme fréquentielle de validité pour laquelle ε est proportionnel à la fréquence f étant trouvée, nous pouvons calculer

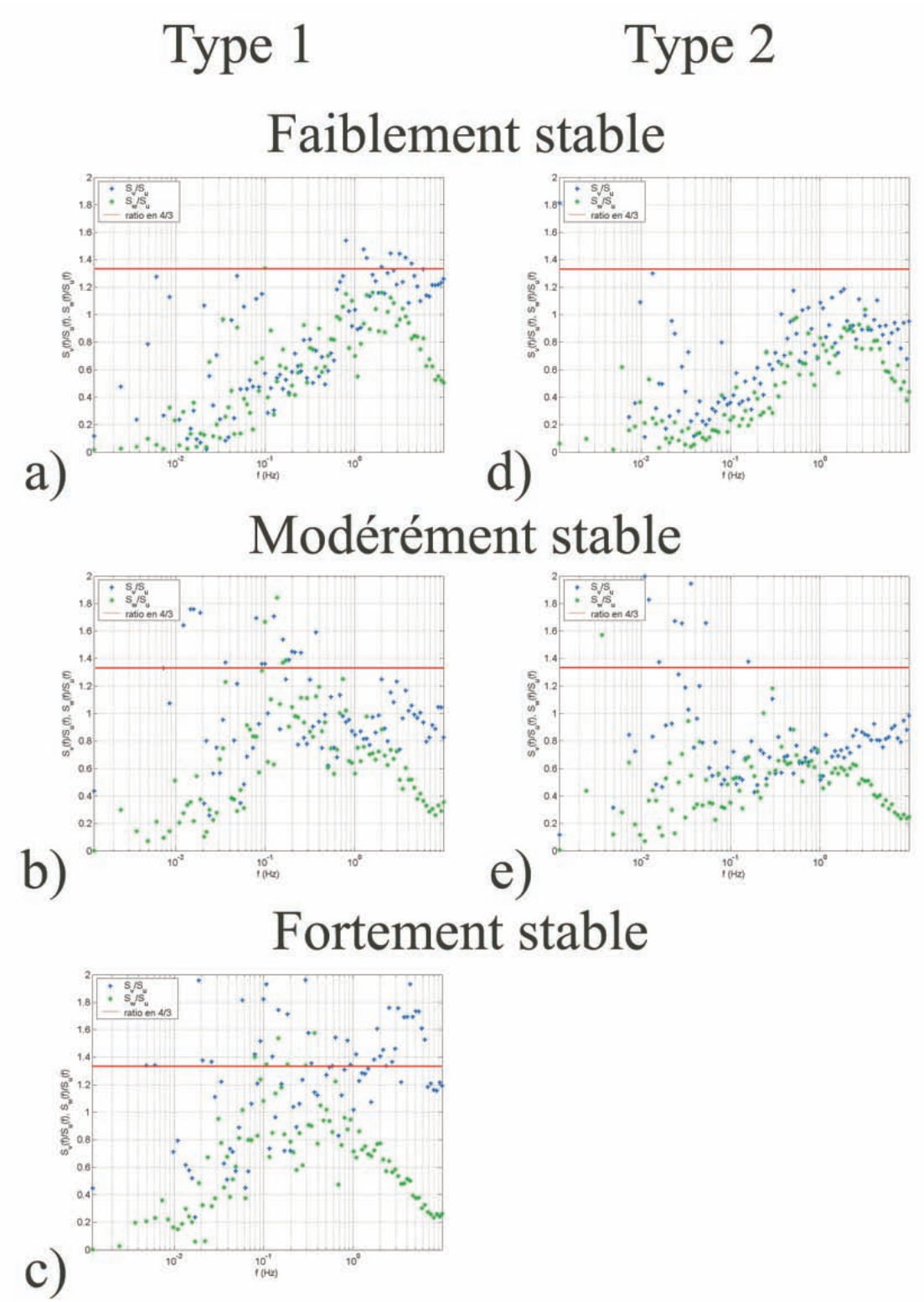


FIGURE 3.14: *Vérification de l'isotropie par la méthode des 4/3.*

sa valeur. Cette gamme, définie par le plateau en $4/3$, nous donne les zones en fréquence ou en temps dans lesquelles le calcul du taux de dissipation sera le plus pertinent. Leurs ordres de grandeur sont donnés au tableau 3.6. Les temps caractéristiques calculés sont, dans le cas isotropique, de l'ordre du dixième et de la seconde.

régime	type	U ($m.s^{-1}$)	n	f_c (Hz)	t_c (s)
faible	1	1,15	$\sim 0,6-40$	$\sim 0,1-8$	$\sim 0,1-10$
	2	1,19	$\sim 1,5-20$	$\sim 0,3-4$	$\sim 0,25-0,3$
modéré	1	0,37	$\sim 1,5-70$	$\sim 0,1-5$	$\sim 0,2-10$
	2	0,5	$\sim 1,5-20$	$\sim 0,1-2$	$\sim 0,5-10$
fort	1	0,48	$\sim 0,8-10,5$	$\sim 0,1-1$	$\sim 1-10$

TABLE 3.6: *Temps t_c et fréquences f_c caractéristiques dans la zone inertielle.*

3.12.1.2 Calcul du taux de dissipation par la méthode des $4/5$ et fonctions de structure d'ordre 3.

Cette méthode étant la plus robuste en situation d'isotropie, nous l'utiliserons pour donner un ordre de grandeur du taux de dissipation pour le type de série observé le plus isotropique, à savoir, celui présentant une pente nulle suivie d'une pente en $-2/3$. Nous avons donc choisi, pour la suite, de travailler avec des données respectant au mieux cette condition. La série utilisée ci-dessous semble idéale dans la mesure où ses écarts-types en u et en v sont pratiquement égaux : $\sigma_u = 9,1.10^{-3}$ et $\sigma_v = 9,3.10^{-3}$ avec une vitesse moyenne projetée sur l'axe de l'écoulement égale à $0,44\ m.s^{-1}$. Ses rapports $S_v(f)/S_u(f)$ et $S_w(f)/S_u(f)$ ont été représentés à la figure 3.15. Ils montrent de nombreux points autour de la droite en $4/3$ ce qui témoigne du caractère isotrope

de cette série. Une fois l'isotropie vérifiée, la méthode de calcul consiste à tracer à

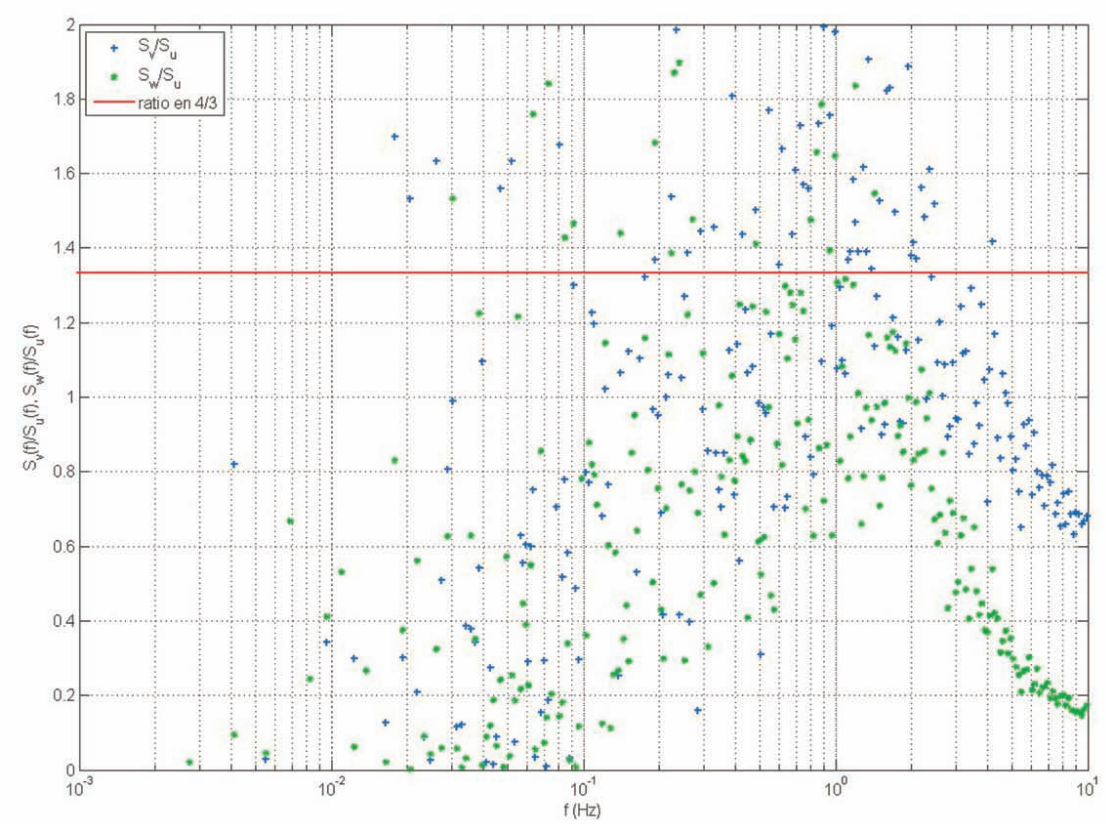


FIGURE 3.15: *Vérification de l'isotropie par la méthode des 4/3 pour la série dont nous allons calculer le taux de dissipation.*

l'aide des fonctions de structure obtenues, l'évolution du taux de dissipation en fonction du temps. Ces fonctions, calculées à l'ordre trois et à différents degrés de simplification,sont présentées à l'annexe B. Elles nous donnent les résultats suivants : Les courbes représentatives du taux de dissipation (figure 3.16 b) sont relativement proches et nous révèlent, pour des temps caractéristiques compris entre 0,25 et 1 seconde environ, un plateau centré autour de la valeur $7.10^{-5} m^2.s^{-3}$. La valeur de référence utilisée est celle qui associe u, v et w (courbe noire n'utilisant aucune simplification et donc plus fiable). Cet ordre de grandeur est peu élevé, mais pas choquant vu la faible intensité du vent pour ce type de série. Le signe positif d'ε calculé ici avec nos conventions confirme que le transfert d'énergie a bien lieu des grandes vers les petites échelles.

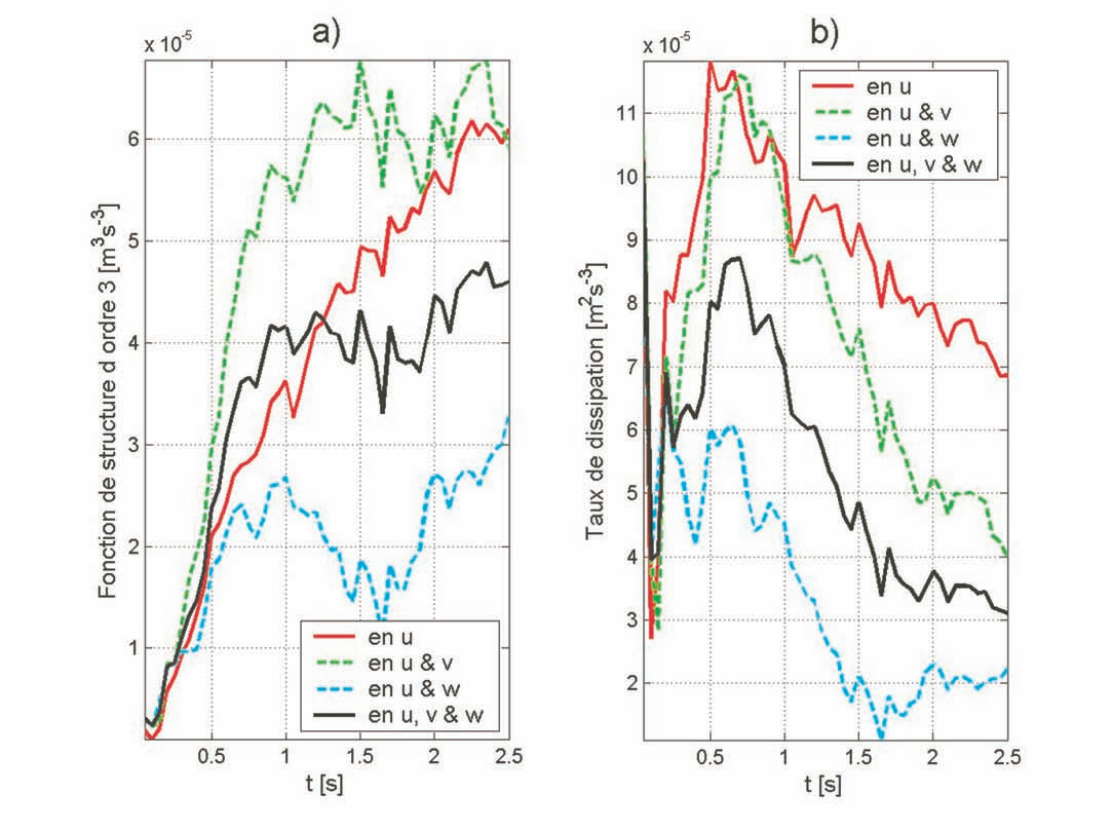


FIGURE 3.16: *a) Estimation des fonctions de structure d'ordre 3 et b) des taux de dissipation d'énergie cinétique turbulente associés.*

3.12.1.3 Conclusion

Cette section a permis de voir que l'allure des spectres d'énergie vérifie la théorie de Kolmogorov. Plusieurs types de spectre, dont l'un respectait davantage la condition d'isotropie, ont été retrouvés. Sur la base du respect de cette condition, nous avons pu, à l'aide des fonctions de structure calculées à l'ordre 3, obtenir une estimation du taux de dissipation. Ces valeurs, plutôt faibles, semblent en accord avec l'intensité du vent observée. L'analyse spectrale a également permis de remonter à la taille des tourbillons apparaissant près du sol en période stable dans la CLN. Les faibles taux de dissipation et tailles de tourbillons retrouvés indiquent un faible mélange et un faible transport turbulent à ces périodes.

3.13 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a mis en évidence l'existence du trou spectral, pour les données à 5,6 m d'altitude, et donc les petites échelles du mouvement qui contribuent à l'Energie Cinétique Turbulente (ECT). La prise en compte de cette turbulence a nécessité la détermination d'une durée de moyenne, nous avons choisi 13 minutes. Avec cette durée, les flux de quantité de mouvement et de chaleur ont pu être calculés. L'analyse a révélé qu'il était possible de distinguer trois sous régimes au sein du régime stable : faiblement, modérément et fortement stable. Ces zones ont été définies par des critères expérimentaux puis comparées aux critères universels, ces derniers sont en général légèrement supérieurs à ceux retrouvés à Arnouville. Concernant l'analyse spectrale, nous avons pu constater que quelle que soit la stabilité, la forme des spectres reste cohérente avec celles obtenues par Drobinski et al. (2003) dans des études précédentes. Ces spectres, nous ont permis de quantifier les flux utiles à la modélisation d'écoulements turbulents en milieu tropical. Pour ces situations de stabilité, les couches trouvées sont de type, Eddy Surface Layer et Shear Surface Layer avec une épaisseur de l'ordre de la vingtaine de mètres. La taille des tourbillons rencontrés est de l'ordre du dixième de mètre et inférieure à la dizaine de mètre. Le taux de dissipation, trouvé via les fonctions de structure, ne dépasse pas les $10^{-5} m^2.s^{-3}$. Ce sont les forces de frottement et de flottabilité qui agissent sur l'écoulement et qui modifient la structure des tourbillons ; ils deviennent moins énergétiques et plus petits d'où une diminution de la capacité à disperser et une augmentation de la concentration des polluants présents sur le site. Il faut cependant noter, la faible variation du flux de chaleur sensible en fonction des régimes de stabilité. Un intérêt particulier sera porté ultérieurement à cette piste sous forme de publication.

Chapitre 4

Identification de composés volatils en zone de mangrove

4.1 Introduction

Dans ce milieu naturel à la fois marin, végétal et très riche en matière organique (MO) qu'est la mangrove, un phénomène d'émission de Composés Organiques Volatils Biogéniques (COVB) est couramment observé et peut constituer une préoccupation environnementale. En effet ces composés peuvent être à l'origine de nuisances pour les populations avoisinantes, allant de la simple gêne olfactive (puisque certains d'entre eux se caractérisent par des odeurs nauséabondes détectables par le nez humain même à de faibles concentrations) jusqu'à un risque direct pour leur santé. Les COV sont en effet nombreux à présenter une toxicité ; certains sont irritants, sensibilisants, cancérogènes, ... Troussier and Locoge (2004). Les mécanismes de génération des COVB, dans ces environnements, sont souvent reliés à la dégradation de MO et à des cycles de transformations biogéochimiques encore mal connus. À notre connaissance, peu d'études sur les émissions de COVB atmosphériques dans les zones humides tropicales et en particulier en mangrove ont été menées ; il est donc difficile de prédire avec précision quels composés sont émis et à quels taux. De plus lorsque les conditions météorologiques évoquées dans les chapitres 2 et 3, se manifestent sur la zone d'étude, il apparaît dans la Couche Limite Atmosphérique Nocturne, à de faibles altitudes, des

zones de faible accumulation de ces composés.

L'objectif de ce chapitre est d'identifier les composés présents dans ces zones d'accumulation. Pour cela, nous avons élaboré et validé une méthode d'analyse chimique fondée sur la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse pour le dosage de Composés Organiques Volatils (COV) naturels provenant de l'écosystème végétal côtier. L'étude de la dispersion de composés chimiques émis, notamment odorants, a été réalisée en fonction des conditions micro-météorologiques, présentées dans les chapitres précédents et amenant à des situations d'élévation de la concentration des polluants sur le site.

Ce chapitre présente donc la partie, des travaux réalisés durant la thèse, relative à la chimie des polluants atmosphériques. Il sera traité en quatre sections :

- Rappels sur les COVB,
- Mise en place de la méthode chromatographique analytique en utilisant un Détecteur à Ionisation de Flamme (FID) et des COV étalons,
- Prélèvement des COV en milieu naturel,
- Résultats : analyse chromatographique des composés prélevés avec détection spectrométrique.

Les objectifs à atteindre au terme de ces quatre étapes sont : compléter et améliorer les bases de connaissances existantes du cycle des COVB dans les zones de mangrove, en commençant par identifier les gaz organiques émis dans ces zones ; obtenir une meilleure compréhension de leur processus de dispersion en contribuant à l'établissement de liens entre les conditions météorologiques et ceux-çi. Cette contribution servira ultérieurement à alimenter les modèles de dispersion spécifiques ou liés (directement ou indirectement) aux écosystèmes étudiés.

4.2 Contexte : les Composés Organiques Volatils dans l'atmosphère

Les constituants gazeux majeurs composant l'air atmosphérique sont le diazote ($\approx$ 78%) et le dioxygène ($\approx 21\%$), les pourcentages étant exprimés par rapport à l'air sec. La vapeur d'eau est le troisième constituant ($0,33\%$ en moyenne mais peut atteindre jusqu'à 5% en milieu tropical). Les gaz rares (argon, néon, hélium) sont chimiquement inertes et n'interviennent dans aucun cycle biogéochimique. Le dioxyde de carbone intervient dans le phénomène de biosynthèse. Les autres constituants gazeux (méthane, hydrogène, ozone, COV, dioxyde de soufre, sulfure d'hydrogène, ...) sont appelés des constituants mineurs, leur concentration varie de quelques ppm (10^{-6} $mol.mol^{-1}$ d'air) à quelques dizaines de ppt (10^{-12} $mole.mole^{-1}$ d'air). La composition de l'atmosphère et les caractéistiques de ses constituants sont données au tableau 4.1. Nous ciblerons, dans cette étude, les COV qui sont actuellement un des volets de la gestion de l'environnement. Ils constituent un groupe de substances hétérogènes, pour la plupart encore mal connues et possédant des propriétés variées. Les domaines de recherche les évoquant le plus souvent concernent la santé des populations (dégradation de la qualité de l'air par accumulation et/ou persistance de substances toxiques, par les odeurs, par les fumées ...), la dégradation de la couche d'ozone et les processus de réchauffement de la planète (effet de serre). De nombreuses études se sont intéressées à ces problématiques afin d'approfondir la connaissance de ces substances qui, de par leur grande volatilité et leur petite taille, sont aptes à se propager plus ou moins loin de leur lieu d'émission, à réagir avec d'autres espèces chimiques et à se retrouver dans les différents compartiments du milieu naturel : air, eau, sol.

La définition des COV repose à la fois sur des critères chimiques et physiques (pression de vapeur saturante, température d'ébullition, composition chimique, réactivité photochimique, ...). Une multitude de substances, aux caractéristiques et origines diverses, existent donc sous cette dénomination. Parmi les diverses familles chimiques auxquelles les COV appartiennent nous pouvons citer les alcanes, les alcènes, les alcynes, les

Constituant	Masse moléculaire	Pourcentage en volume par rapport à l'air sec ($10^{-2}v/v$)	Masse totale dans l'atmosphère (g)	Temps de résidence moyen dans l'atmosphère
Atmosphère totale			$5,136.10^{21}$	
Air sec	28,9644	100,00	$5,119.10^{21}$	
Vapeur d'eau (H_2O)	18,0153	Variable	$0,017.10^{21}$	6 à 15 jours
Diazote (N_2)	28,0340	78,084	$3,866.10^{21}$	15.10^6ans
Dioxygène (O_2)	31,9988	20,948	$1,185.10^{21}$	8.10^3ans
Argon (Ar)	39,9480	0,934	$6,59.10^{19}$	infini
Dioxyde de carbone (CO_2)	44,0099	0,0370	$2,72.10^{18}$	15 ans
Néon (Ne)	20,1830	$1,818.10^{-3}$	$6,48.10^{16}$	infini
Hélium (He)	4,0026	$1,818.10^{-3}$	$3,71.10^{185}$	infini
Méthane (CH_4)	16,0430	$\approx 1,7.10^{-4}$	$\approx 4,43.10^{15}$	9 ans
Hydrogène (H_2)	2,0159	$\approx 5,0.10^{-5}$	$\approx 1,8.10^{14}$	10 ans
Protoxyde d'azote (N_20)	44,0128	$\approx 3,1.10^{-5}$	$\approx 2,3.10^{15}$	150 ans
Monoxyde d'azote (CO)	28,0106	$\approx 1,2.10^{-5}$	$\approx 5,910^{14}$	2 mois
Ozone (O_3)	47,9982	$2-200.10^{-6}$	$\approx 3,3.10^{15}$	1 à 2 mois
Ammoniac (NH_3)	17,0306	$\approx 0,1$ à 1.10^{-6}	$\approx 3,0.10^{13}$	20 jours
Dioxyde d'azote(NO_2)	46,0055	$\approx 1.10^{-7}$	$\approx 8.10^{12}$	1 jour
COV	variable	$\approx 0,1$ à 1.10^{-6}	$\approx 10^{14}$	heures-jours
Dioxyde de soufre (SO_2)	64,063	$\approx 2.10^{-8}$	$\approx 2,3.10^{12}$	1 jour
Sulfure d'hydrogène (H_2S)	34,080	$\approx 2.10^{-8}$	$\approx 1,2.10^{12}$	1 jour

TABLE 4.1: *Caractéristiques des principaux constituants chimiques gazeux de l'atmosphère d'après Delmas et al. (2005).*

hydrocarbures aromatiques, monocycliques, halogénés, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters, les éthers, les dérivés chlorés, nitrés, aminés, ... et et par extension les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), les acides organiques ... plus de 400 COV sont identifiables dans l'air (DRIRE (2006)). A l'exception du dioxyde de carbone et des carbonates (CO_3^{2-}), ils regroupent tous les composés contenant des atomes de carbone, d'hydrogène et éventuellement des atomes d'oxygène, les atomes d'hydrogène pouvant être partiellement ou totalement substitués par des atomes d'azote, de soufre, de chlore, de fluor ou de brome.

Pour aboutir à une définition des COV et pour déterminer si un composé répond à cette définition, il est donc possible de raisonner à partir de plusieurs critères ; voilà pourquoi il existe des hétérogénéités, voire des ambiguïtés, dans les définitions couramment utilisées. Parmi les nombreuses définitions plus ou moins générales, retrouvées dans la réglementation, nous avons utilisé celle fournie par la réglementation européenne sur les émissions de COV (parlement européen et le conseil de l'union européenne (2001)) qui classe dans la catégorie des COV toutes les substances organiques dont la pression de vapeur à $20°C$ est supérieure à $0,01\ kPa$ ou ayant une volatilité correspondante inférieure aux conditions particulières d'utilisation. C'est la définition la plus courante en Europe. Ces composés, de réactivité très différente selon les espèces, ne sont pas tous proprement dits des polluants mais le deviennent, lorsqu'ils sont sujets à des réactions chimiques et/ou soumis à des réactions thermodynamiques spécifiques. Ils peuvent conduire à une production de composés indésirables (Klawatsch-Carrasco (2005)). Leurs origines sont diverses, elle vont de la combustion à l'évaporation de gaz ou de carburant, en passant par l'évaporation de solvants, ou encore les émissions naturelles par les végétaux. Il est fréquent de comptabiliser différemment les COV anthropiques et les COV naturels (tableau 4.2). Cette distinction met en relief le fait que les émissions de COV sont encore largement dominées par les émissions naturelles de la végétation, pour lesquelles l'isoprène est le principal hydrocarbure produit. Pour ces types de composés, les émissions autres que celles de l'isoprène et des monoterpènes sont encore mal connues. Concernant les émissions anthropiques, de nombreuses pu-

COV	$Tg(C).an^{-1}$
Sources anthropiques	
Combustion de biomasse	56
Combustibles fossiles	42
Naturelles	
Emissions de la végétation	1150
Isoprène	503
Monoterpènes	127
Autres COV	560
Sols/Océans	42
Production totale	1300
Puits	
Oxydation en CO et CO_2	1300

TABLE 4.2: *Exemples de sources et de puits de COV d'après Delmas et al. (2005).*

blications en zone urbaine, sont répertoriées et apportent une bonne connaissance. Pour cette étude, nous focaliserons naturellement notre attention sur les composés organiques volatils naturels.

4.2.1 Les Composés Organiques Volatils Biogéniques

Les COVB font partie des COV traces de l'atmosphère autres que le méthane (Kesselmeier et al. (1998)). Ils sont émis à partir de sources naturelles d'origine marine ou terrestre. Leurs émissions sont liées à la végétation terrestre, à l'activité microbienne des sols, aux sédiments, aux aérosols, à la végétation d'origine maritime, à l'activité des volcans et aux fuites de gaz naturel. A l'échelle du globe, environ 98% du total (1150 TgC) des COVB émis annuellement, provient des végétaux (arbres : 821 TgC, arbustes : 194 TgC, cultures : 120 TgC, et végétation marine : 5 TgC) qui constituent la source la plus remarquable d'émission (Guenther et al. (1995)).

4.2.1.1 Les COVB non soufrés

4.2.1.1.1 Les hydrocarbures De manière générale, la végétation terrestre émet des COVB avec un large éventail de produits comprenant principalement des hydrocarbures. Ils se présentent généralement sous la forme d'insaturés, cycliques ou acycliques, et sont rassemblés principalement sous la dénomination "terpènes" ou « isoprénoides ». Les plus étudiés et aussi les plus émis, compte tenu de leur forte volatilité, sont l'isoprène ou

2-méthyl-1,3-butadiène (C_5H_8), les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$) (Rasmussen (1972)) et les sesquiterpènes. D'autres composés tels que les n-alcanes (en particulier les composés lourds à nombre impair de carbone) et les HAP, sont également référencés comme étant capables d'être synthétisés par les végétaux terrestres.

4.2.1.1.2 Les organohalogénés Actuellement, quelque 3800 composés organohalogénés naturels ont été identifiés, dont 2215 contiennent du chlore, 1951 du brome, 104 de l'iode et 29 du fluor (Delmas et al. (2005)). Une grande partie d'entre eux (chlorure de méthyle, bromure de méthyle, iodure de méthyle, ...) ont une origine marine ; algues, varech, éponges, coraux, coquillages et mollusques métabolisent le chlore ou d'autres halogènes tels que le brome, le fluor et l'iode. Les algues marines, à elles seules, produisent au moins 400 dérivés organohalogénés différents, les principaux métabolites formés sont de type trichloréthylène et perchloréthylène (BelgoChlor (2001)). De tels composés peuvent aussi provenir de zones naturelles contenant d'importantes quantités d'humus (riche en chlore par exemple) comme les marécages et les rivières. Ils sont produits et utilisés par d'innombrables micro-organismes, bactéries, vers de terre, champignons, moisissures et plantes supérieures. Via ces mécanismes et d'autres analogues, diverses sortes de dérivés halogénés organiques voient le jour, tels que le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, les pentachlorophénols, polychloropyrols, ...Ces composés, déjà référencés dans des milieux naturels humides tels que la mangrove, sont donc susceptibles d'y être produits.

4.2.1.1.3 Les autres espèces Les aldéhydes et cétones sont fréquents dans les composés naturels, en particulier, dans les "essences" végétales, de la famille des terpènes. De nombreux acides carboxyliques sont présents dans la nature, mais le plus souvent sous forme d'esters. Plus particulièrement, les corps gras végétaux ou animaux sont des esters du glycérol de divers acides gras acycliques à chaîne linéaire plus ou moins longue. Les BTEX (Benzène, Toluène, Ethyl-benzène et Xylènes) peuvent eux aussi,

mais plus rarement, être produits à l'état naturel lors de la décomposition de matières organiques.

	familles	composés	formules
Espèces non soufrées	hydrocarbures	2-méthyl-1,3-butadiène ou isoprène	C_5H_8
		monoterpènes	$C_{10}H_{16}$
		sesquiterpènes	$C_{15}H_{24}$
	organohalogénés	chlorure de méthyle	CH_3Cl
		bromure de méthyle	CH_3Br
		iodure de méthyle	CH_3I
		trichloroéthylène	C_2HCl_3
		perchloroéthylène	C_2Cl_4
		chloroforme	$CHCl_3$
		tétrachlorure de carbone	CCl_4
		pentachlorophénol	C_6HCl_5O
	BTEX	benzène	C_6H_6
		toluène	C_7H_8
		éthylbenzène	C_8H_{10}
		xylène	C_8H_{10}

TABLE 4.3: *Tableau récapitulant les noms de quelques composés attendus en zone de mangrove.*

4.2.1.2 Les composés soufrés volatils

Les composés soufrés volatils sont principalement le sulfure de dihydrogène (H_2S), le sulfure de carbonyle (COS), le méthane thiol ($MeSH$, « CH_3SH »), le DMS et le diméthyldisulfure ($DMDS$,« CH_3SSCH_3 ») (Turner and Liss (1985), Cutter and Krahforst (1988) ; Cutter and Radford-Knoery (1993)).

4.2.1.2.1 Les soufrés volatils océaniques Les principaux gaz transmis à l'atmosphère par la surface océanique sont : le disulfure de méthyle (DMS), le sulfure de carbone (CS_2), le sulfure de carbonyle (COS) et le sulfure d'hydrogène (H_2S). L'H_2S est pris en compte bien que n'appartenant pas à la catégorie des COV. Ils ont tous une odeur forte et incommodante même à faible concenration, les impliquant fréquemment dans des problèmatiques d'environnements malodorants, ce qui justifie leur intérêt dans cette

étude. Leur seuil de perception olfactive est très bas : il varie entre $0,02$ et $0,1 ppm$ selon les individus.

– *DMS*

Le DMS est le plus abondant des composés biologiques contenant du soufre émis dans l'atmosphère (Wakeham et al. (1984) ; Wakeham and Lee (1988) ; Turner et al. (1988) ; Turner et al. (1989) ; Stefels and van Boekel (1993) ; Stefels (2000). Le principal précurseur de DMS est le diméthylsulfoniopropionate (DMSP) (Challenger (1951)). Ce dernier est produit par les organismes aquatiques tels que le phytoplancton et les algues. Il est décomposé par les microbes marins pour former deux produits volatils soufrés principaux, chacun avec des effets distincts sur l'environnement. Son produit de décomposition principal est methanethiol (CH_3SH). Son deuxième produit de décomposition volatil est le DMS (CH_3SCH_3) qui est oxydé dans l'atmosphère marine en une grande variété de composés sulfurés comme le dioxyde de soufre (SO_2), le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'acide sulfonique (HSO_2OH) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) . Ces produits d'oxydation participent à la formation de noyaux de condensation qui peuvent influencer le nombre et la taille des gouttelettes nuageuses, ayant ainsi une répercussion sur le climat (Bates et al. (1987) ; Charlson et al. (1987)). Bremner and Steele (1978)ont observé des concentrations très élevées de *DMS* au cours de la putréfaction bactérienne d'algues. Le *DMS* est également produit naturellement par la transformation bactérienne de déchets contenant du diméthylsulfoxyde (*DMSO*). Il est inclus dans grand nombre de modèles climatiques (Aumont et al. (2002)).

– H_2S

Andrae et al. (1991) l'ont mesuré, sous forme dissoute (S^{2-}), dans les eaux de surface de l'Océan Atlantique. Son principal mécanisme de production semble être lié à la réduction bactérienne au sein de micro-evironnements (Jorgensen et al. (1978)). A la surface des océans, la principale source d'H_2S semble être l'hydrolyse de *COS* (Elliott et al. (1989) ;Watts (2000)). Dans l'atmosphère marine, ses niveaux de concentration sont de l'ordre de quelques ppt à quelques dizaines de ppt (Slatt et al. (1978) ; Herrmann and Jaeschke (1984)). Dans la Caraïbe, Saltzman and Cooper (1988) ont émis l'hypothèse

que l'oxydation de H_2S contribuait pour 11% à la production de sulfates (non salés) biogéniques dans la couche limite marine, le reste étant dû à l'oxydation du DMS. Dans les sédiments côtiers anoxiques, la réduction bactérienne des sulfates (SO_4^{2-}) est la principale forme de dégradation de la matière organique (M.O.) enfouie (Dyrssen and Kremling (1990)). Il en résulte la formation d'H_2S stocké dans les eaux interstitielles. Dans le milieu marin, l'H_2S est aussi produit dans les sources hydrothermales (Voordeckers et al. (2005)).

– CS_2

Des mesures de CS_2 sont effectuées par Lovelock (1974) en Atlantique, en estuaire, Turner and Liss (1985) ont trouvé des concentrations deux fois plus importantes et ont émis l'hypothèse que la plupart du CS_2 retrouvé près des côtes provenait de la diffusion de substances originaires des sédiments. Adams et al. (1981) ; Steudler and Peterson (1984) ont eux aussi trouvé de fortes teneurs en CS_2 dans les marais côtiers. Cette hypothèse a été confirmée par Kim and Andrae (1987) qui ont mesuré des concentrations en CS_2 supérieures dans les eaux côtières à celles dans les eaux océaniques. Il peut être formé par des réactions de fermentation de composés organosulfurés.

– COS

Il est présent à la surface des océans à des concentrations de l'ordre quelques dizaines de nanogrammes par litre (Rasmussen et al. (1982)). Il semble qu'il soit plutôt produit par des réactions photochimiques (Ferek and Andrae (1984)), comme l'irradiation de composés organiques sulfurés communément retrouvés dans la M.O. (cystéine, méthionine, glutathion et le diméthylsulfoxyde propianate) permet de le former. Sa production semble contrôlée par la photodégradation de composés soufrés organiques et la diffusion à partir des sédiments. Flock and Andrae (1996) ont démontré une corrélation négative entre la production photochimique du COS et la dégradation photochimique du méthanethiol ($MeSH$) ce qui tend à prouver que le méthanethiol serait un précurseur naturel du sulfure de carbonyle dans l'environnement marin. Cutter and Radford-Knoery (1993) ont estimé la concentration d'COS dans les zones côtières de l'ouest de l'océan Atlantique et dans deux estuaires américains. Les concentrations étaient jusqu'à 40 fois

plus grandes en estuaires.

4.2.1.2.2 Les soufrés d'origine terrestre Les trois principaux types de gaz soufrés pouvant être émis par les zones humides terrestres sont : l'hydrogène sulfuré (H_2S), le dioxyde de soufre (SO_2) et les composés organiques volatils soufrés (COVS) qui sont les moins référencés (Hicks and Lamontagne (2006)). Ils se différencient essentiellement par la façon dont ils sont produits, leurs odeurs caractéristiques, leurs seuils de détection et leurs toxicités. Ces gaz sulfureux ont à la fois une odeur fétide et nocive. La famille des composés organiques soufrés comprend un grand nombre de substances, citons par exemple : les mercaptans ou thiols, les sulfures, les sulfoxydes, les benzothiazoles, les thio-urées, les sulfones, les DMS , les thiophènes, les thiazoles, ... Lorsque les sédiments des zones humides sont exposés à l'atmosphère (en période d'assèchement de la zone), les sulfures qu'ils ont accumulés et stockés sont progressivement oxydés par l'oxygène, produisant des gaz soufrés pouvant alors être libérés dans l'atmosphère par diffusion ou advection. Le soufre peut être intégré dans la matière organique par le processus d'assimilation de SO_4^{2-} par réduction. Cela se produit lorsque les algues et les bactéries consomment du sulfate et le convertissent en protéine à l'intérieur de leurs cellules. Lorsque ces organismes meurent, le soufre organique s'accumule alors sur le fond des zones humides. Il peut ensuite être émis par différents mécanismes tels que la diffusion, conduisant à des problèmes environnementaux malodorants entre autres. Les COS sont également issus de la combustion de la biomasse (Crutzen et al. (1979)), de la combustion des énergies fossiles (Goldan et al. (1987) ; Fall et al. (1988)) et de l'oxydation atmosphérique du CS_2 (Jones et al. (1982) et du DMS.

4.2.2 Facteurs influençant les émissions

Il existe des études, telles que celle menée par Hicks and Lamontagne (2006), prouvant que ces zones émettent une gamme de gaz dont les caractéristiques varient en fonction de facteurs tels que la salinité du sol, le régime de mouillage-séchage, le type de sol (texture et degré d'humidité des sédiments), sa teneur en matière organique, sa teneur

	composés	formules
Espèces soufrées	sulfure de carbonyle	COS
	méthanethiol	CH_4S
	diméthyldisulfure	$C_2H_6S_2$
	diméthylsulfure	C_2H_6S
	sulfure de carbone	CS_2
	diméthylsulfoniopropianate	$C_5H_{11}O_2S$
	diméthylsulfoxyde	C_2H_6OS
	acide sulfonique	H_2SO_3
	acide sulfurique	H_2SO_4
	benzothiazole	C_7H_5NS
	thio-urée	CH_4N_2S
	thiophène	C_4H_4S
	thiazole	C_3H_3NS

TABLE 4.4: *Tableau récapitulant les noms de quelques composés organiques volatils soufrés attendus en zone de mangrove.*

en sulfure, sa teneur en eau, le pH, le temps de la journée, la température, le vent, la houle, les cycles diurnes, . . .Il est probable, par exemple, que ces émissions augmentent quand les zones humides peu profondes s'assèchent puisque les gaz produits ne sont plus pris au piège par la colonne d'eau ou lorsque le vent et la houle mélangent la colonne d'eau (la déstratifient) libérant rapidement dans l'atmosphère les composés submergés. Une salinité importante du sol, par exemple, augmente le taux de réduction des sulfates disponibles et par conséquent les taux d'émission de COVS ont tendance à y être plus élevés. La mangrove est une formation végétale caractéristique des régions côtières

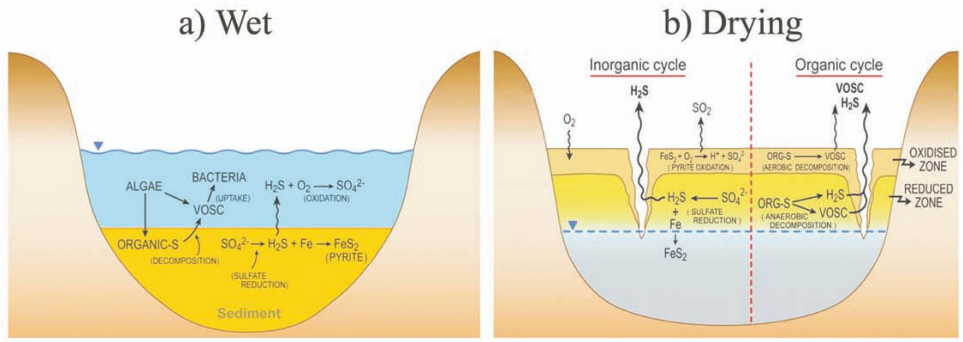


FIGURE 4.1: *Cycle du soufre dans les zones humides montrant les principales voies de transformations du soufre, a) cas innondé et b) cas exondé. Source : Hicks and Lamontagne (2006).*

intertropicales, constituée de forêts de palétuviers qui fixent leurs racines dans les baies aux eaux calmes, où se déposent boues et limons. Cette « forêt », située entre terre et mer est un important producteur de biomasse. La figure 4.2 nous présente cette interface terre-mer où un important amoncellement de matières organiques en décomposition est visible, il s'agit dans cet exemple essentiellement d'algues de types Thalassia testudinum et Syringodium filiforme. Les mécanismes de production de COVB y sont mal

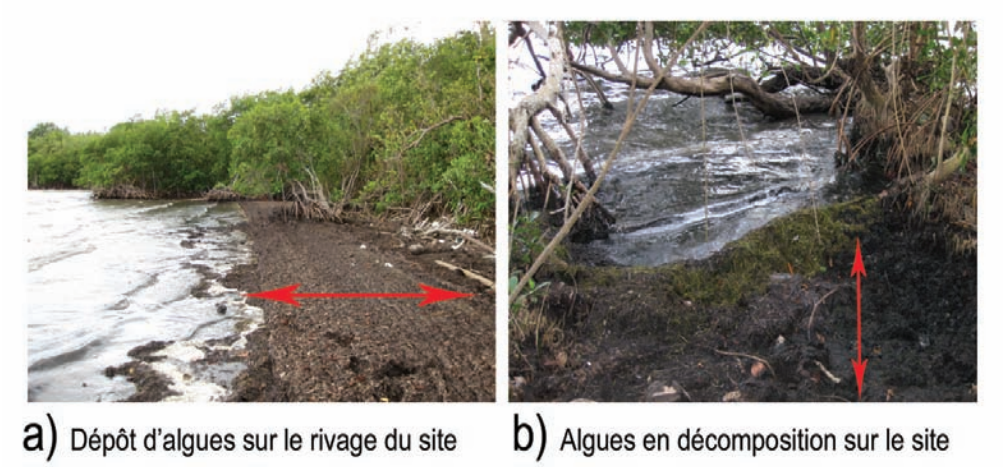


FIGURE 4.2: *Photographies du site étudié au mois d'avril. a) Dépôt d'algues de types Thalassia testudinum et Syringodium filiforme sur le rivage sur 5-6 m de largeur. b) Décomposition progressive de ces dépôts.*

connus, mais de cette définition, nous pouvons supposer que ces émissions proviennent du milieu marin, de la végétation et/ou du sol où une importante quantité de matière organique et de sédiments s'accumule.

4.3 Contexte local : composés ciblés

Quelques études ont concerné les composés aux abords des mangroves de la Guadeloupe.

Les premières études menées à l'Université des Antilles et de la Guyane (UAG) sur la détection de composés organiques en relation avec l'écosystème mangrove datent de 1993. Les premières publications ont porté sur la détection et l'évaluation de micropolluants organiques et métalliques dans deux compartiments naturels, les eaux et

les sédiments d'une zone littorale jouxtant cet écosystème (Bernard et al. (1996)). Les analyses des composés organiques extraits des sédiments issus des milieux proches de l'écosystème, ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à différents types de détection (ionisation de flamme, capture d'électrons, spectrométrie de masse). Les résultats de mesure ont permis de constater :

- la forte empreinte des hydrocarbures liée à la production primaire de la mangrove : alcanes saturés allant du C_{15} au C_{32} (pristane, phytane, ...), isoprénoïdes, ... ;
- la présence de nombreux contaminants anthropiques due : aux activités navales (hydrocarbures pétroliers : essence, C_{10}, C_{11} ,...), à la décharge proche (hydrocarbures poly aromatiques : fluorène, chrysène, ...) et aux activités industrielles et agricoles (pesticides, PCB, hexachlorohexane, hexachlorobenzène, ...) ;
- la forte rétention de ces derniers et l'existence dans la zone étudiée de plusieurs poches de contamination.

Ces analyses ont été complétées par une estimation de la pollution métallique accumulée dans les sédiments.

Plus récemment, depuis 2005, l'équipe « Biologie de la Mangrove » de l'UAG propose d'étudier la biologie et les adaptations évolutives, par le biais de la symbiose essentiellement, de modèles littoraux côtiers tropicaux évoluant au sein d'écosystèmes extrêmes à fortes teneurs en composés soufrés réduits comme la mangrove et les herbiers à phanérogames marines. L'une de leurs trois thématiques principales porte sur les interactions entre les bactéries thioautotrophes et les invertébrés dans le cadre des modèles chimiosynthétiques. Les travaux de Laurent (2009) ont apporté des éléments de compréhension sur l'enrichissement en sulfures dans le fonctionnement général des communautés associées aux bois coulés et sur la colonisation de substrats végétaux, notamment par des organismes sulfo-oxydants.

Des travaux antérieurs à ceux cités précédemment menés par l'ORSTOM (Feller (1984)), ont montré que la mangrove de Guadeloupe se développe sur un matériau tourbeux constitué de 70% de matière organique dont la quasi totalité est sous forme de tissus végétaux. L'épaisseur de ce matériau, dont le degré d'altération et d'humidification

augmente en passant de la bordure du lagon à l'arrière mangrove, a été mesurée : elle varie de 1 m à plus de 5 m. Il est sorti de l'étude que le milieu organique est fortement réducteur, salé, de pH voisin de la neutralité et riche en S. Le principal mécanisme habituellement retenu concernant l'accumulation de soufre dans ces milieux est la sulfato-réduction microbienne conduisant à la formation de sulfures et de S organique comme produits du métabolisme microbien, la matière organique du sol servant essentiellement de source énergétique. L'élément soufre a également été retrouvé et étudié dans les plantes. Feller a aussi souligné l'importance et la nécessité de la prise en compte du compartiment atmosphérique dans la compréhension des mécanismes régissant le fonctionnement de l'écosystème mangrove. C'est celui sur lequel notre étude s'oriente.

Fort de ces premiers travaux, menés dans différents compartiments de cet écosystème (sédiments, sols, eaux et végétaux), nous avons tenu à réaliser le recensement des COV présents en trace dans la couche inférieure de l'atmosphère contenant la mangrove. Ainsi, plusieurs échantillons d'air issus du site de la Lézarde ont été analysés. Ils serviront à expliquer certains phénomènes d'échelle locale. Ces travaux permettront aussi d'apprécier dans une certaine mesure les parts locales et/ou extérieures apportées par la masse d'air maritime traversant notre territoire et transportant d'autres molécules chimiques dites polluants de fond tels que les NO_X, l'O_3 et les COV de diverses origines, dans les mécanismes de pollution atmosphérique des zones concernées. Nos résultats serviront également à établir une base de données permettant aux maîtres d'ouvrage, tels que les collectivités, de tester différentes stratégies de gestion de la qualité de l'environnement atmosphérique et à alimenter des modèles de diffusion et de transport de polluants.

4.4 Chaîne analytique installée au laboratoire pour l'étude des COV

Dans cette section, nous présentons l'étape précédant l'analyse des COVB de mangrove proprement dite. Elle consiste à conditionner le chromatographe et à en optimiser la programmation, en adaptant au mieux les paramètres influençant les temps de rétention de composés connus, avant leur détection par Détecteur à Ionisation de Flammes (FID). Les principaux paramètres sont : la température des différents organes du chromatographe, les durées et températures de piégeage et de désorption des composés et le volume d'échantillon injecté. Nous reviendrons succinctement sur le principe de fonctionnement et les spécificités du chromatographe utilisé.

4.4.1 Les gaz étalons utilisés

Dans le cadre de notre problématique, les premiers échantillons traités au laboratoire provenaient d'une bouteille étalon pressurisée contenant un mélange de 34 COV connus, dont la composition et le certificat d'analyse, fournis par la société Air Liquide, figurent en annexe C. Elle a été utilisée pour mettre en place la séquence de programmation que nous allons détailler dans cette section.

4.4.2 L'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

La CPG est réservée aux composés susceptibles d'être vaporisés, sans décomposition, par chauffage. Son rôle est de séparer les constituants d'un mélange de nature et de volatilité très diverses. Son principe général repose sur la migration des différents composés, présents dans l'échantillon de gaz prélevé, qui seront distribués par entraînement au moyen d'un gaz vecteur aussi appelé phase mobile gazeuse (PM) dans la colonne, le long d'une phase stationnaire solide fixée (PS). Cette séparation préalable est indispensable puisque nous étudions un mélange de plusieurs composés volatils, que nous voulons identifier à l'aide d'un détecteur.

Pour réaliser nos analyses nous avons fait l'acquisition d'un chromatographe CP-3800 commercialisé par la société Varian. Ce dernier a été spécialement équipé pour nos applications. Nous allons détailler son principe de fonctionnement ci-dessous.

4.4.2.1 Système d'injection du GC 3800 du laboratoire LaRGe : injecteur, Sample Preconcentration Trap (SPT) et vannes

Le système d'injection utilisé inclus :

- deux vannes à voies multiples notées V1, vanne à 10 voies, et V2, vanne à 4 voies, qui permettent, par un simple mouvement de rotation impulsé automatiquement par de l'air sous pression (mélange $N_2/O_2 - N57$ à 200 bar), de faire passer un échantillon gazeux, à partir d'un circuit parallèle, dans le dispositif de préconcentration et dans le circuit analytique du GC.
- deux vannes simples, V3 et V4, qui permettent l'introduction de l'échantillon respectivement à forte et faible concentration.
- le système de préconcentration de l'échantillon, encore appelé Sample Préconcentration Trap (SPT), composé d'une petite colonne d'adsorbant (Tenax GR, Carbopack B, Carbosieve S-III) et refroidi par du CO_2. Dans ce dispositif, les trois adsorbants sont associés pour piéger efficacement une large gamme de COV dont les volatilités sont différentes (figure 4.3). Ils sont placés de sorte que les composés possédant la plus petite masse moléculaire traversent la cartouche et soient piégés sur la dernière couche. La couche d'adsorbant intermédiaire (2) empêche le COV d'atteindre la suivante sur laquelle il pourrait s'adsorber de manière définitive. Lorsque le tube est chauffé pour la désorption, le sens du flux de gaz est inversé par rapport à celui du piégeage. Un schéma pour ce tube est proposé à la figure 4.3, les adsorbants y sont placés, dans le sens du piégeage, du plus faible au plus fort. Quelques unes de leurs caractéristiques physico-chimiques sont données au tableau 4.5.
- un ensemble d'appareillages annexes placé en différents points du circuit et constitué d'une pompe à membrane, d'un contrôleur de débit massique et d'une boucle

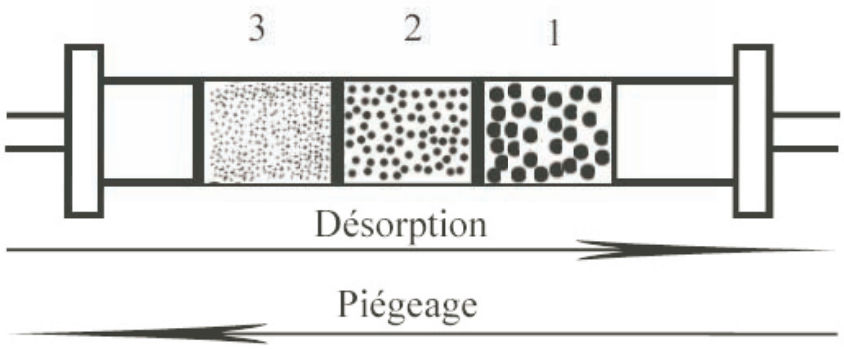


FIGURE 4.3: *Nature et disposition des adsorbants présents dans le SPT. La zone 1 correspond au Tenax GR, la 2 au Carbopack B et la 3 au Carbosieve S-III.*

Catégorie	Adsorbant	Nature de la surface	Granul.	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Temp. limite ($°C$)	Intervalle de volatilité approximatif des composés retenus
Noirs de carbone graphité	Carbopack B	Hydrophobe	60/80, 80/100, 80/120	100	>400	$(n-C_4)$ $n-C_5$ à $n-C_{14}$
Tamis moléculaire carboné	Carbosieve S-III	Hydrophobe	60/80	820	400	-60 à 80 $°C$
Polymère	Tenax GR	Hydrophobe		35	350	bp 100 à 450$°C$: $n-C_7$ à $n-C_{30}$

TABLE 4.5: *Inventaire et caractéristiques physico-chimiques des adsorbants présents dans le SPT pour la mesure des composés organiques atmosphériques. Source : Camel and Claude (1995), Grawlowski et al. (1999), Lhuillier et al. (2000).*

de 1 mL. Les deux premiers permettent l'aspiration de l'échantillon d'air dans le système à débit constant assurant sa stabilité et sa reproductibilité dans le temps. La boucle de 1 mL sert à introduire des échantillons étalons.

Ce système est indépendant du CPG. Cependant, pour récupérer les échantillons ainsi piégés, une rotation de V1 et V2 permet l'injection proprement dite, de l'échantillon, via le gaz vecteur dans le CPG. Le gaz vecteur balaie à contre sens le SPT, entraînant les composés désorbés vers l'injecteur 1177. Le tout est contrôlé électroniquement par l'EFC 25.

Nous décrivons ci-dessous le déroulement des phases de piégeage, de désorption et d'injection.

Durant la phase de piégeage, l'échantillon pénètre dans le système par la vanne V4, puis atteint la vanne V1. Elle fonctionne soit en mode « Trap (position + pour laquelle les voies 1 et 2 communiquent) » soit en mode « Désorb (position - pour laquelle les voies 1 et 10 communiquent) ». En position +, le volume prélevé est piégé à froid ($0°C$) pour obtenir la préconcentration des composés à l'intérieur du SPT (figure 4.4) (cette température, les problèmes liés à l'humidité de l'air avec le Carbosieve sont évités). L'accès au SPT est autorisé par la vanne V2 lorsqu'elle est en mode série. La rétention du composé sera fonction de l'affinité des adsorbants du SPT avec les

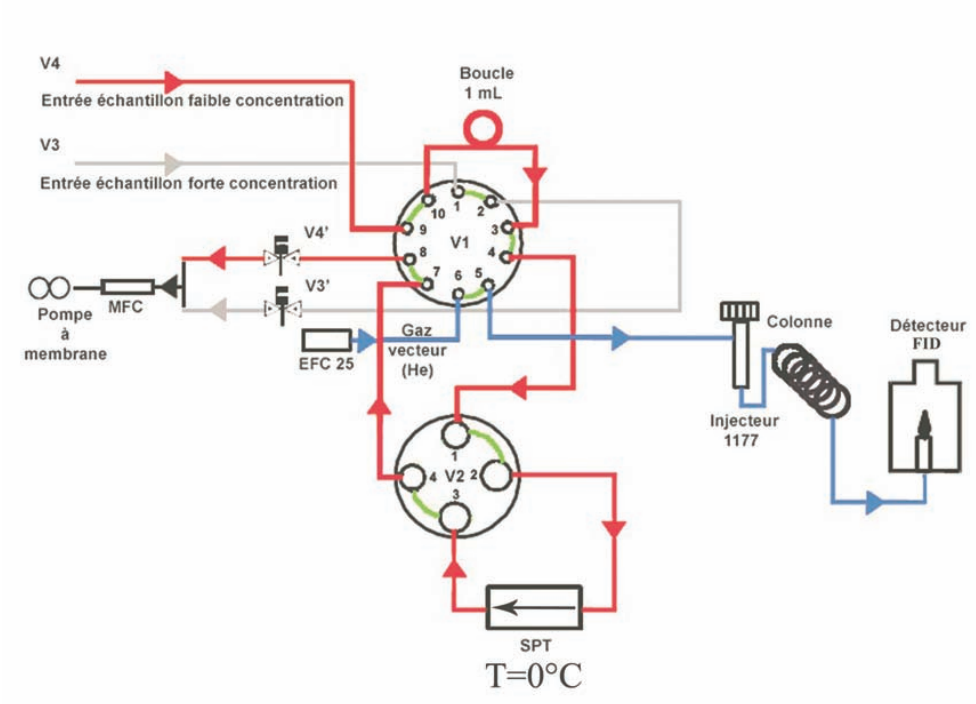


FIGURE 4.4: *Phase de piégeage, V1 est en position + et V2 en position -.*

composés à concentrer (polarité, taille, volatilité, ...). L'agent réfrigérant utilisé est le gaz carbonique provenant d'une bouteille pressurisée.

Vient ensuite l'étape de désorption , au cours de laquelle la vanne V2 est utilisée pour isoler le SPT durant le cycle de préchauffage ; cette isolation est réalisée lorsque V2 est en position + pour laquelle les voies 1 et 4 communiquent, c'est-à-dire en mode Bypass (figure 4.5). Après chauffage et donc désorption des molécules de COV

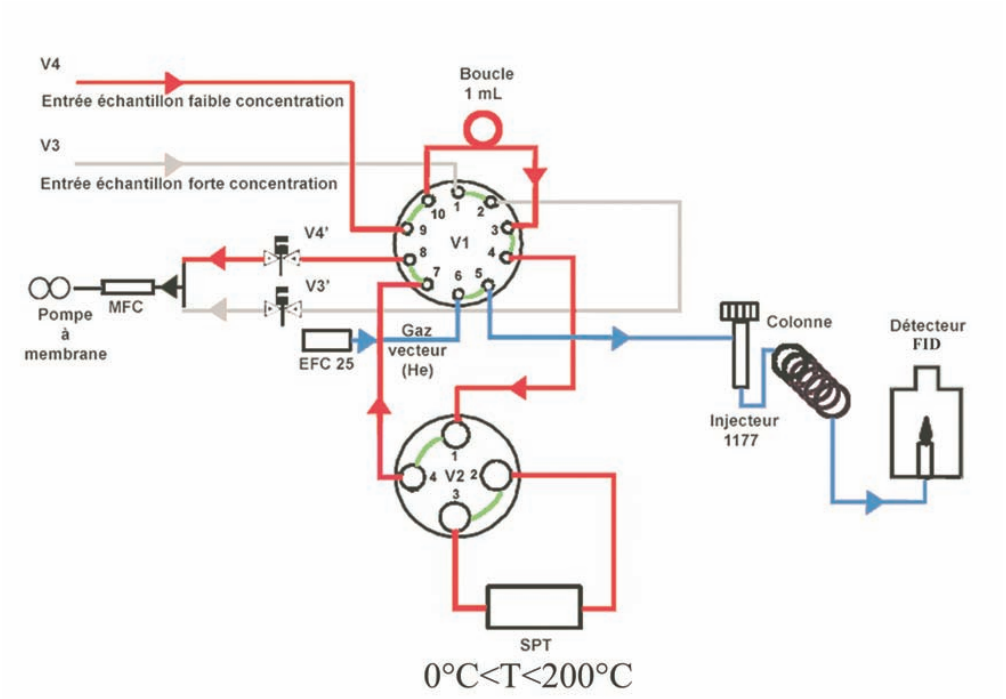


FIGURE 4.5: *Phase de désorption, V1 et V2 sont en positions +.*

piègées, les composés sont envoyés sous rétrobalayage de gaz vecteur, vers la colonne via l'injecteur, c'est la phase d'injection (figure 4.6). Lors de cette phase, V1 et V2 commutent respectivement en mode Désorb et Série. L'injecteur (figure 4.7), situé à l'entrée de la colonne, est constitué d'un bloc métallique chauffé contenant un tube de quartz (liner) où vient s'insérer directement l'extrémité de la colonne. Il permet le mélange avec le gaz vecteur de l'échantillon et quand ce n'est pas déjà le cas, sa vaporisation. Pour éviter la condensation des produits injectés sa température doit être supérieure de quelques degrés à celle du produit le moins volatil. L'échantillon gazeux, mixé au gaz vecteur, est ensuite introduit en tête de colonne. L'injecteur que nous utilisons est de type 1177 split-splitless. Ce système permet d'ajuster la quantité de produit passant dans la colonne par rapport à la quantité arrivant dans l'injecteur afin

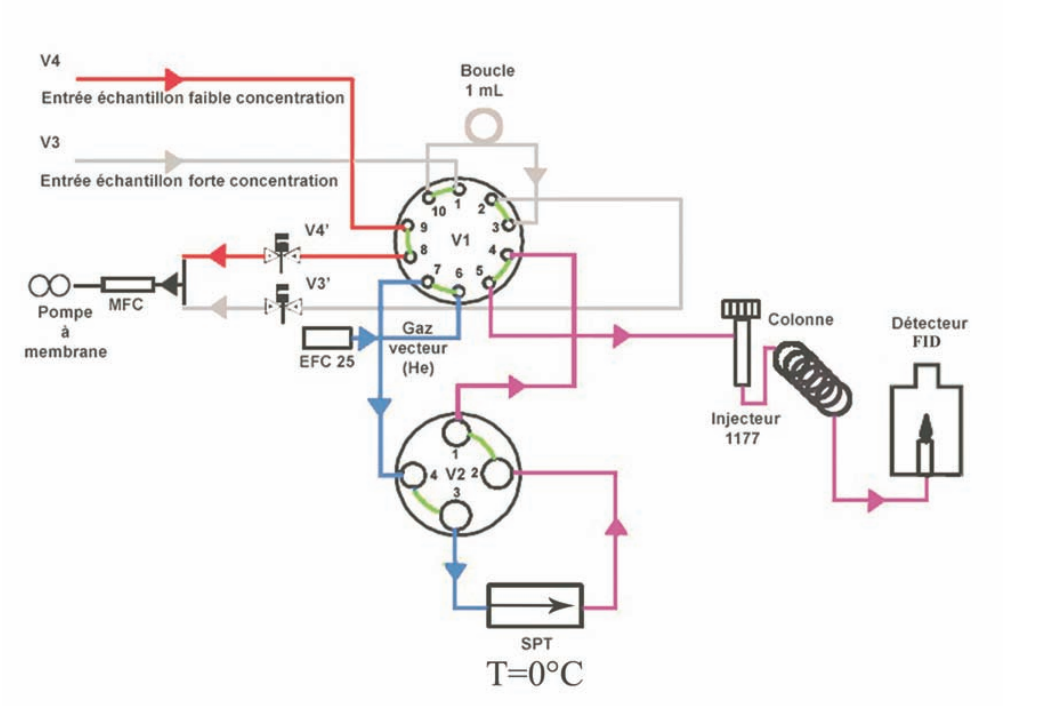


FIGURE 4.6: *Phase d'injection, V1 et V2 sont en positions -.*

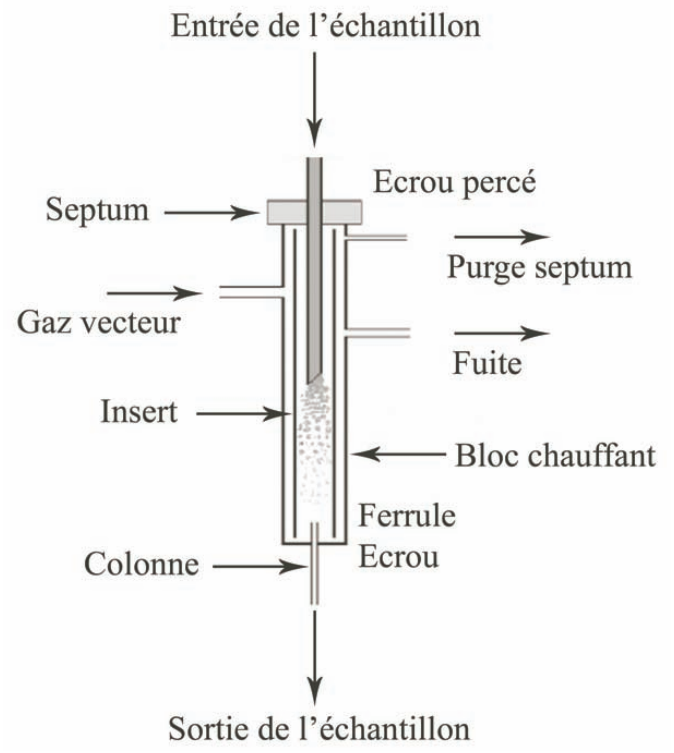


FIGURE 4.7: *Schématisation de l'injecteur de type 1177 split-splitless utilisé au laboratoire.*

de ne pas saturer la colonne et de la préserver d'éventuels résidus non-volatils. Ainsi, une grande partie de ce mélange gazeux est évacuée vers l'extérieur par une vanne de fuite. Seule la petite fraction restante pénètre dans la colonne et correspond au rapport de division établi (le Split ratio).

4.4.2.2 Le gaz vecteur utilisé

Le gaz vecteur choisi au laboratoire parmi les gaz inertes disponibles, hélium et hydrogène, est l'hélium. Il représente le meilleur compromis en termes de vitesse et d'efficacité d'analyse et comme nous le verrons plus bas est plus adapté à l'utilisation du détecteur que nous envisageons de coupler à la GC. Placé dans une bouteille sous pression de 9 m^3, le gaz vecteur qui constitue la PM assure l'alimentation du chromatographe par l'intermédiaire d'un manomètre détendeur permettant d'obtenir la pression d'entrée cherchée, de l'ordre de 5 à 6 *bars*. Sa fonction est d'acheminer les composés présents en phase gazeuse vers le détecteur via la colonne analytique. Sa pureté est de $99,995\%$. Un filtre (gas cleaner Varian) est utilisé pour se débarrasser des impuretés dans le gaz vecteur et pour éviter la détérioration de la colonne et l'augmentation du niveau de bruit du signal.

4.4.2.3 La colonne

Le rôle de la colonne est de faire en sorte que les constituants du mélange, soient inégalement retenus et distribués entre les PS et PM, en la traversant. Grâce à l'affinité sélective des constituants pour les PM et les PS non miscibles, les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la PM et à des vitesses différentes. Le débit de gaz est constant, ils sont ainsi séparés en fonction de leurs propriétés physicochimiques (volatilité et polarité). Les colonnes sont généralement caractérisées par la nature de leur PS et par des paramètres géométriques.

Nous avons choisi d'utiliser une colonne capillaire $VF-1ms$ FactorFour apolaire de 60 m de longueur, de diamètre interne $0,32$ mm et dont la PS, greffée sur sa surface interne et à base de diméthylpolysiloxane, a une épaisseur de 1 μm (figure4.8). Les

PS peu polaires sont recommandées pour étudier des mélanges de composés. Elles privilégient une séparation en fonction de leurs volatilités. L'analyse d'échantillons complexes nécessite des colonnes de longueurs supérieures à 30 m. Cela permet d'augmenter la résolution des pics chromatographiques. L'épaisseur de la PS va contribuer à l'amélioration de la séparation chromatographique en augmentant les interactions entre la PS et les solutés. Le diamètre interne, de taille intermédiaire, convient pour ne pas trop perdre en efficacité. Cette colonne est particulièrement bien adaptée aux : hydrocarbures (halogénés, aromatiques, aromatiques polycycliques), composés soufrés, esters, cétones, acides organiques, composés oxygénés, solvants, alcools, arômes, ...

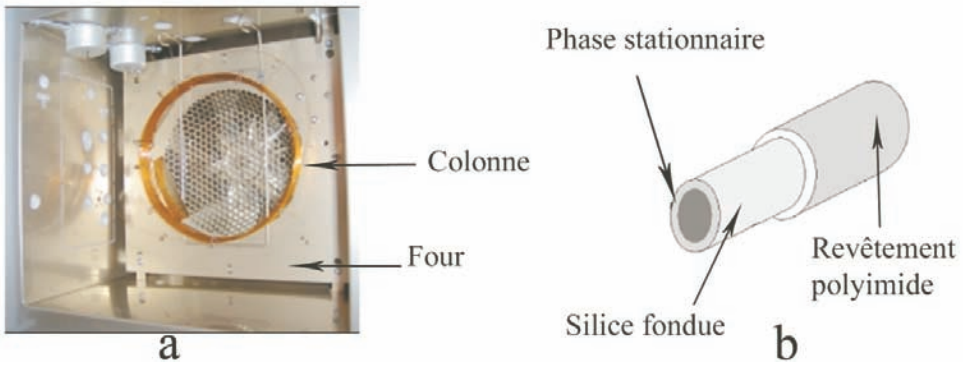


FIGURE 4.8: *a) Colonne installée dans le four du GC. b) Schématisation d'une coupe transversale de la colonne.*

Un bon choix de température initiale est une température inférieure de quelques degrés au point d'ébullition du constituant le plus volatil. Il s'agit dans notre cas de l'éthène ; sa température d'ébullition vaut $-103,7°C$. Nous ne disposons pas d'un dispositif permettant de descendre à une telle température. Au laboratoire, nous atteignons au minimum et difficilement environ $30°C$. Nous choisissons donc une température de cet ordre de grandeur pour débuter l'analyse. Ce choix aura pour conséquence, la perte des composés les plus légers, autrement dit, ceux ayant des températures inférieures à $30°C$.

4.4.2.4 La détection

Deux types de détecteurs ont été utilisés pour ce travail. Le premier est le Détecteur à Ionisation de Flamme (FID), il a permis, à l'aide de gaz étalons, de valider la mé-

thode chromatographique. Le second, Spectromètre de Masse (MS), a été utilisé pour l'analyse des gaz de mangrove.

4.4.2.4.1 Détecteur à Ionisation de Flamme A la sortie de la colonne, la détection des analytes est assurée par un détecteur à ionisation de flamme. Les effluents sont brûlés dans une flamme alimentée par un mélange hydrogène-air au sein du détecteur FID représenté figure 4.9. Pendant la combustion, et sous l'effet d'un champ électrostatique,

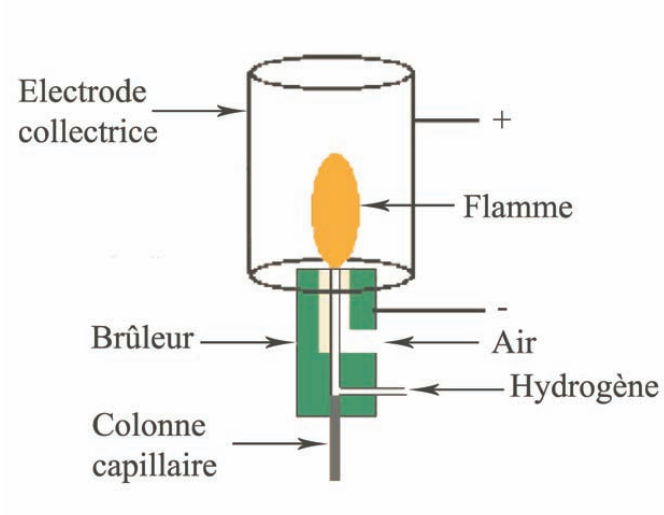


FIGURE 4.9: *Détecteur à Ionisation de Flamme.*

il se forme des ions carbone de charge positive qui sont précipités sur une électrode (en forme de grille cylindrique centrée autour de l'axe de la flamme et portée à un potentiel variant entre 100 et 300 V) où ils créent un courant d'ionisation (de flamme) amplifié grâce à un électromètre qui transforme le courant en tension. Cette tension est ensuite dirigée sur un enregistreur permettant l'obtention d'un signal proportionnel au débit-masse du soluté dans le détecteur (il n'est pas exactement proportionnel au nombre d'atomes de carbone du composé concerné, car il y a une influence défavorable des autres atomes que C et H). Le signal du détecteur permet l'identification des composants par leur temps de rétention, (temps écoulé entre l'instant où l'échantillon est injecté et celui où, le pic correspondant à un composé atteint sa valeur maximale) et la quantification des composants par l'aire de la surface des signaux. Ce détecteur est très sensible, car il donne un signal pour environ 2 pg de produit, mais il est sélectif et ne

répond qu'aux composés carbonés, à quelques composés organiques et gaz minéraux. Sa température est là aussi supérieure de quelques degrés à celle du produit le moins volatil.

4.4.2.4.2 Spectromètre de Masse L'autre détecteur utilisé est le MS, il est couplé au GC comme indiqué à la figure 4.10. La GC/MS est une technique de choix dans l'analyse de traces, le chromatographe en phase gazeuse permet de séparer les constituants d'un mélange et le spectromètre de masse associé permet d'obtenir le spectre de masse de chacun des constituants et bien souvent de les identifier. En effet, même si celle-ci est une méthode destructive et que l'échantillon doit être thermorésistant et facilement volatilisable (en dessous de 300 $°C$), elle possède des performances en terme de sensibilité et de spécificité hors du commun puisqu'elle permet une triple caractérisation par le temps de rétention, la masse moléculaire et la masse des fragments produits. Par ailleurs, elle ne nécessite que peu de produit puisque les quantités injectées sont de l'ordre du microlitre et le temps d'analyse est relativement court. Nous présentons ici

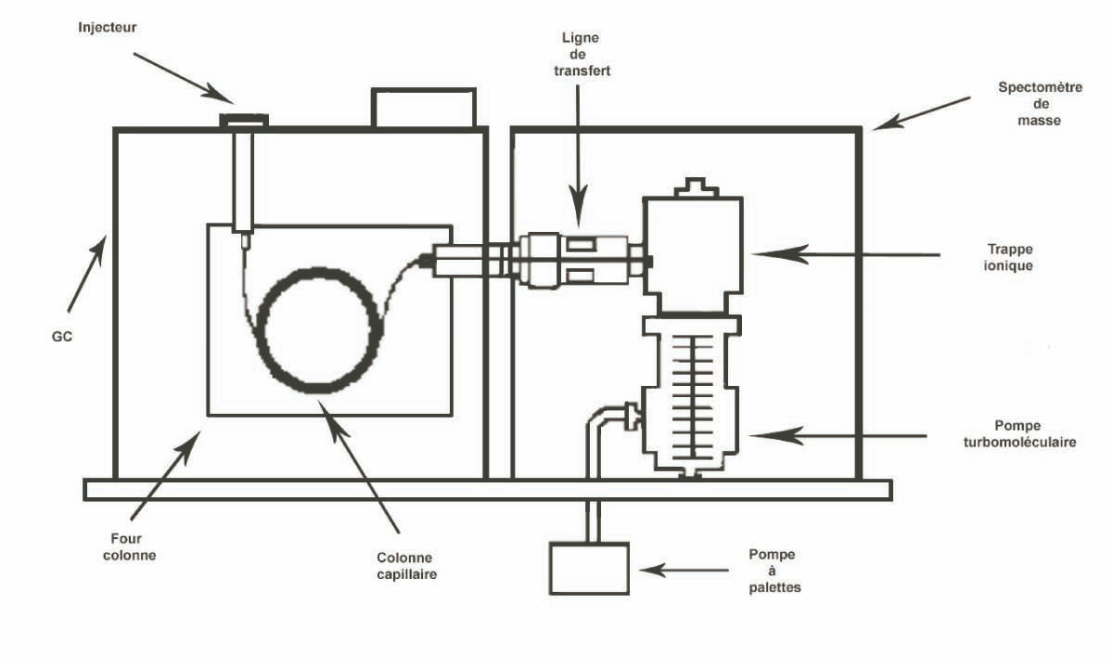


FIGURE 4.10: *Système d'analyse.*

les spécificités de ses trois parties fondamentales (source d'ions, analyseur et détecteur)

à savoir :

- une source d'ions, dans laquelle un faisceau de particules caractéristiques de l'échantillon est produit,
- un analyseur ou filtre de masse qui sépare les particules en fonction d'une masse,
- un détecteur, dans lequel les composants des ions séparés sont récupérés et caractérisés.

Cet assemblage est placé dans un bloc chauffant appelé manifold, les trois parties sont schématisées à la figure 4.11.

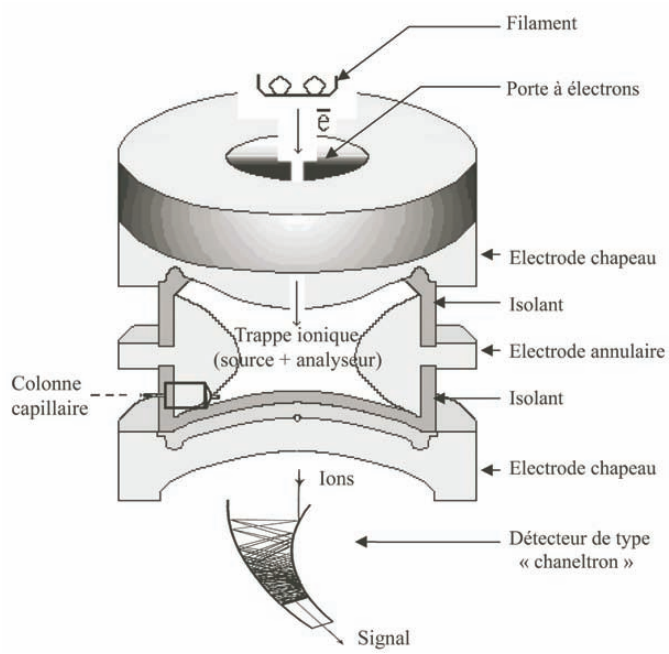


FIGURE 4.11: *Les trois parties fondamentales du spectromètre de masse.*

- La source d'ionisation électronique est la partie du MS où les molécules sorties de la colonne, via la ligne de transfert, sont ionisées. Elle est maintenue à une température élevée, tout comme la ligne de transfert pour éviter la condensation des analytes. La méthode d'ionisation à chocs d'électrons (ou impact électronique) utilisée, consiste à bombarder les molécules par un faisceau d'électrons de haute énergie. Ce faisceau est généré par un filament chauffé de tungstène et les électrons produits sont accélérés par une différence de potentiel de 70 eV ce qui leur confère une énergie cinétique de 70 eV. Les ions sont formés à l'occasion

de la collision entre le faisceau d'électrons et les molécules de l'échantillon. L'impact d'un électron sur la molécule a pour effet d'arracher un électron à cette dernière, conduisant ainsi à la formation d'un ion radicalaire. Ces ions positifs sont accélérés par un champ électrique et passés dans un champ magnétique. Ils sont ensuite déviés par ces champs pour être classés en fonction de leur rapport masse/charge (m/Z).

– La séparation des ions, produits dans la source, est réalisée par le filtre, dit analyseur de masse, en fonction de leurs différents rapports m/Z. Les conceptions de filtre les plus répandues comprennent : le quadripôle, la trappe, l'analyseur de secteur magnétique et l'analyseur de temps de vol. C'est une trappe ionique à ionisation interne ou piège à ions qui est couplée au GC. Elle joue tour à tour le rôle de source et d'analyseur. Le piège est composé de trois électrodes métalliques à section hyperbolique : une électrode annulaire (centrale) encadrée par deux électrodes (d'entrée et de sortie) qui forment les calottes supérieure et inférieure du dispositif. Des séparateurs en forme d'anneau jouent le rôle d'isolants électriques entre ces électrodes. Les deux électrodes sont percées en leur centre, l'une pour permettre l'introduction séquentielle d'électrons, l'autre pour permettre l'éjection des ions vers le détecteur. La trappe ionique possède la capacité de stocker les ions. La tension appliquée aux électrodes externes (d'entrée et de sortie) est constante tandis que celle appliquée à l'électrode centrale est une radiofréquence dont l'amplitude est variable.

  Deux étapes sont réalisées dans un laps de temps extrêmement court de quelques millisecondes, avant la détection.

  Dans la première étape, la porte à électrons ou gate est soumise à une tension positive ce qui permet l'entrée des électrons dans la trappe. Les molécules sorties de la colonne entrent en collision avec le flux d'électrons qui leurs arrachent un électron formant ainsi l'ion radical moléculaire M^+. Celui-ci évoluant seul ou par collision avec les électrons pour donner d'autres fragments cation. L'application d'une radiofréquence de type $Vcoswt$ sur l'électrode annulaire produit un champ

quadripolaire au sein duquel chaque ion acquiert un mouvement oscillant dont l'amplitude et la fréquence dépendent du rapport m/Z de l'ion et de la valeur de V. La tension appliquée à l'électrode centrale est constante et par conséquent, le champ magnétique au sein de la trappe est stable. Les ions à l'intérieur de la trappe ont une trajectoire tridimensionnelle stable en forme de courbe de Lissajous. Le champ quadripolaire n'est homogène qu'au centre de la trappe ionique.

Lors de la seconde étape, phase d'éjection des ions, la gate est soumise à une tension négative ce qui ne permet plus l'entrée des électrons dans la trappe. L'amplitude de la radiofréquence de type $V_2 cos w_2 t$ appliquée à l'électrode centrale est progressivement augmentée. Le balayage de V amène tous les ions, tour à tour et par m/Z croissant, en résonnance avec $V_2 cos w_2 t$. Il y a alors augmentation brutale de l'amplitude de la trajectoire des ions présents au sein de la trappe. La déstabilisation de cette trajectoire permet l'éjection des cations vers le channeltron selon leur rapport m/Z. Le choix du gaz vecteur s'avère ici très judicieux car les ions He^+ résultant de l'Impact Electronique (EI) n'interfèrent pas avec ceux de l'analyte en raison de leur faible rapport m/Z.

– Vient ensuite l'étape de détection. Son but est de détecter les ions proportionnellement à leur nombre et d'amplifier le courant correspondant pour le rendre détectable par l'électronique du système. Il récupère et caractérise les composants des ions séparés en mesurant l'abondance relative des fragments d'ions provenant d'une molécule de masse donnée. La détection des ions à la sortie de l'analyseur se fait en convertissant un signal ionique faible en signal électrique mesurable par le multiplicateur d'électrons. Au passage de chaque soluté séparé il conduit dans le temps à l'enregistrement d'un pic et au tracé du chromatogramme effectué par l'ordinateur en sommant les intensités des fragments. Plusieurs types de détecteurs sont disponibles pour la MS, nous utilisons un multiplicateur d'électrons de type channeltron. Il est constitué d'un tube de verre dopé au plomb soumis à une différence de potentiel de 1000 à 3000 V entre ses deux extrémités (entrée et sortie). Ainsi, lorsqu'un ion vient heurter sa paroi interne enduite de l'alliage

plomb/oxyde de plomb, il y a sous l'effet du choc, émission d'électrons qui, accélérés par la différence de potentiel, rebondissent de part et d'autre de la paroi. Chaque choc décroche de nouveaux électrons qui sont eux-même accélérés. Un channeltron fournit un gain de l'ordre de 10^5.

Vide La qualité du vide est un facteur déterminant pour réaliser de bonnes mesures analytiques. En effet, l'analyseur de masse doit toujours être sous vide afin de ne pas perturber l'action du champ de force dirigeant le mouvement des ions entre leur source et le détecteur ; ce passage pour les ions, sous forme gazeuse et en très petite quantité, doit être dégagé de toute collision avec l'air, qui au début de la mise sous vide, est généralement présent à la pression atmosphérique. Tout autre gaz contenu dans l'enceinte pouvant émaner des parois lors du chauffage, de fuites éventuelles, de l'évaporation de graisses, de résidus issus d'analyses précédentes ... doit également être éliminé. Ce vide réduit les réactions ions molécule et les interférences dues au bruit de fond, allonge la durée de vie du filament, ainsi que celle du photomultiplicateur, et augmente la sensibilité. Pour créer le vide poussé requis pour l'analyse, le spectromètre est équipé d'un système assurant un pompage de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} *mbar*. Nous utilisons deux types de pompes présentées à la figure 4.12. La pompe à palettes est utilisée pour faire

FIGURE 4.12: *Système de mise sous vide MS.*

un vide grossier ou primaire de l'ordre de quelques millibars. Lorsque cette phase de

pré vide est passée, nous utilisons un autre type de pompe, une turbomoléculaire, pour bien descendre au vide secondaire sous le millibar.

La bibliothèque de spectre Le fait de disposer d'un standard mondial pour l'énergie des électrons ionisant permet de comparer des spectres de masse réalisés sur différents appareils et d'avoir recours à des bases de données dispensant d'interpréter les spectres obtenus pour identifier les analytes. Les algorithmes de recherche, extraient des bases de données, les composés dont les spectres de masse ressemblent le plus à ceux des composés étudiés. Ceux que nous souhaitons identifier sont soumis à une recherche informatique dans la base de données NIST (National Institute of Standards and Technology). Le degré d'inclusion du spectre théorique dans le spectre de l'échantillon est donné par le coefficient de similitude (sim), la probabilité d'avoir à faire au composé proposé par la bibliothèque est aussi fournie. Nous présenterons systématiquement dans nos résultats le composé ayant le plus grand coefficient de similitude et la plus grande probabilité.

4.5 Méthode d'analyse des COV au laboratoire : mise en place et optimisation

L'objectif est d'obtenir un chromatogramme présentant des pics les plus fins possibles (grande efficacité), les mieux séparés possibles (bonne résolution), avec une sensibilité convenable et en un temps minimum d'analyse. Pour cela, nous avons fait varier un paramètre, en fixant les autres aux conditions opératoires prédéfinies, afin de déterminer l'influence de celui-ci sur la qualité du chromatogramme. Parmi les variables affectant le plus la séparation, nous avons retenu, dans le but d'optimiser la méthode, le plus important : la température (température initiale, durée des isothermes, gradient, température finale). La programmation en température permet de résoudre le mélange en prenant en compte les différentes caractéristiques des composés qui le constituent. En effet ces derniers n'ont pas tous les mêmes interactions avec la PS ni les mêmes propriétés.

La première méthode testée est décomposée en une isotherme à 30 $°C$ (entre l'injection et le premier pic), suivie d'un gradient brutal à 10 $°/min$ pendant douze minutes, et d'une nouvelle isotherme à 150 $°C$. Nous remarquons qu'il y a des traînées sur les pics symbolisant la sortie des composés les plus volatils au cours de la première isotherme. De plus la température maximale atteinte par la colonne et maintenue en fin d'analyse ne permet pas d'éluer tous les composés, elle est un peu inférieure au point d'ébullition du composé le moins volatil (le 1,2,3-triméthylbenzène $176,1$ $°C$), cela entraîne une rétention très longue des composés les plus lourds.

Pour réduire les traînées observées avec la première méthode, nous réduisons la durée de la première isotherme. Et, pour faire sortir tous les composés nous instaurons une rampe permettant d'accroître la température jusqu'à une valeur de 220 $°C$. Cette température a été maintenue suffisamment longtemps pour extraire toute trace de produit dans la colonne, en particulier les plus lourds, et annuler les pollutions pour les analyses

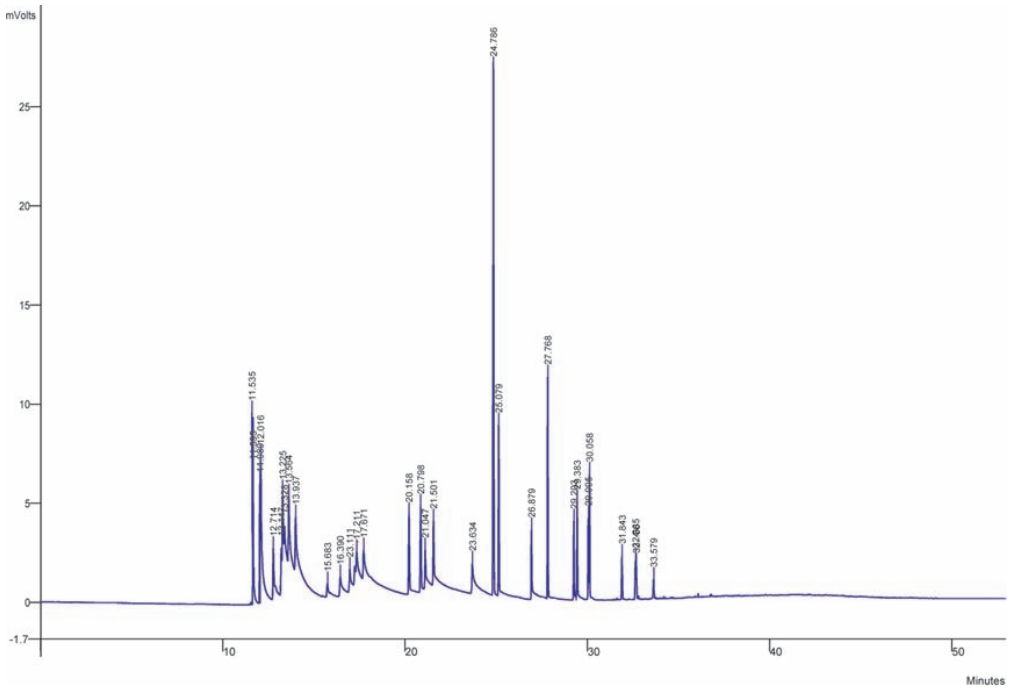


FIGURE 4.13: *Chromatogramme obtenu à partir de la méthode 1.*

suivantes. Nous observons que les analytes, par augmentation de la température du four

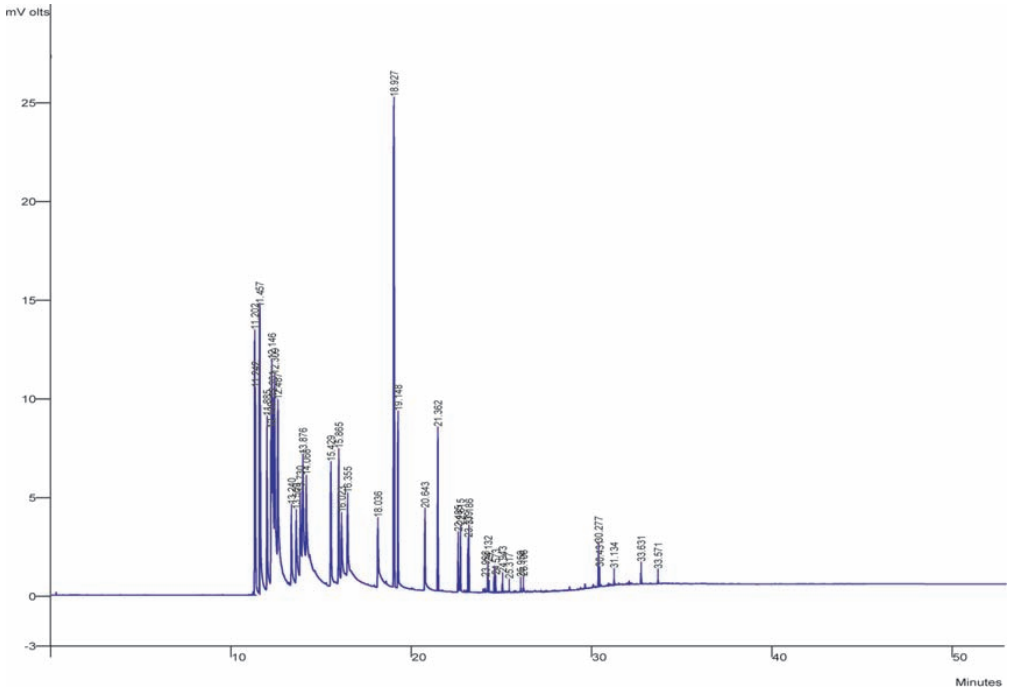


FIGURE 4.14: *Chromatogramme obtenu à partir de la méthode 2.*

de la colonne et suivant leurs volatilités, sortent plus rapidement de la colonne. Le temps d'analyse est nettement réduit, les traînées sur les plus volatils sont réduites, la réponse

du détecteur pour les légers est accrue. Mais la séparation s'établit avec des pics très rapprochés entre eux et apparaissant presque tous en même temps : la température est trop élevée.

La troisième méthode consiste à modifier la séparation chromatographique en jouant sur le gradient de température. L'ajustement de la rampe de programmation, par réduc-

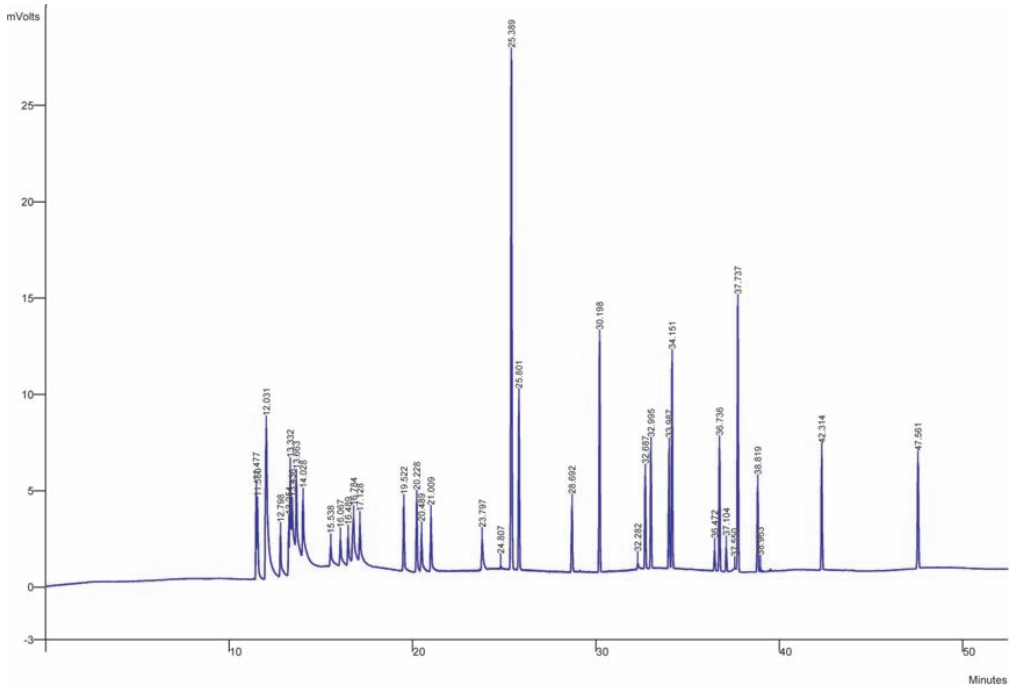


FIGURE 4.15: *Chromatogramme obtenu à partir de la méthode 3.*

tion du gradient, a permis d'étaler le spectre avec une meilleure séparation. De plus les traînées précédemment observées sont nettement atténuées et la réponse du détecteur est accrue pour les composés les plus lourds.

4.5.1 Description de la rampe de programmation finale retenue

A l'instant initial (t_0), l'échantillon est dans le sac de prélèvement en Tedlar et les températures des différents organes du GC sont :

- injecteur : 180 °C, avec un split ratio fixé à 30,
- four valve : 160 °C,
- SPT : 0 °C,

- four colonne : 40 $°C$,
- FID : 150 $°C$, avec des débits en H_2 et make up de 30 $ml.min^{-1}$ et en air de 300 $ml.min^{-1}$.

Les vannes sont à cet instant en position :

- Vanne 10 voies (V1) en mode SPT desorb (-),
- Vanne 4 voies (V2) en mode Bypass (+),
- Vanne d'entrée du gaz étudié en forte concentration (V3) en (-), non utilisée,
- Vanne d'entrée du gaz étudié en faible concentration (V4) en (-).

Le débit de colonne est fixé à 1 $mL.min^{-1}$. A $t_1 = 1,5$ min la phase de prélèvement commence. Réglée avec un débit de 80 $mL.min^{-1}$, l'EFC couplé à la pompe, aspire 240 mL d'échantillon en 3 min. Durant cette phase, l'échantillon prélevé est simultanément piégé à froid à 0 ° dans le SPT. Pour se faire, les vannes V1, V2 et V4 passent respectivement en +, - et +. A $t_2 = 4,5$ min , la phase de piégeage s'achève et celle de désorption commence. La vanne V2 passe alors en position + et la V4 en position -. La température du SPT passe brutalement de 0 à 200 $°C$ en une minute. A $t_3 = 5,5$ min c'est la fin de la désorption et le début de l'injection. Toutes les vannes sont en -. A $t_4 = 11,5$ min, la rampe de température de la colonne débute avec une pente de 5 $°/min$. A $t_5 = 43,5$ min, la température du four contenant la colonne atteint 200 $°C$ et se maintient jusqu'à la fin de l'analyse. A $t_6 = 56$ min, c'est la fin de l'analyse. L'ensemble du processus est décrit sur la figure 4.16, au travers de la rampe de programmation.

4.5.2 Résultats sur FID

L'identification des pics obtenus en sortie a été effectuée principalement pour valider la méthode. Les temps de rétention et l'ordre de sortie des composés ont été comparés à ceux obtenus dans la bibliographie. Cette méthode constitue un premier outil d'identification rapide et fiable. Une fois finalisée, la méthode a été reproduite pour s'assurer de la fiabilité des mesures, en terme de dispersion et estimer l'écart type des temps de rétention des différents produits. Nous voyons que les écarts types

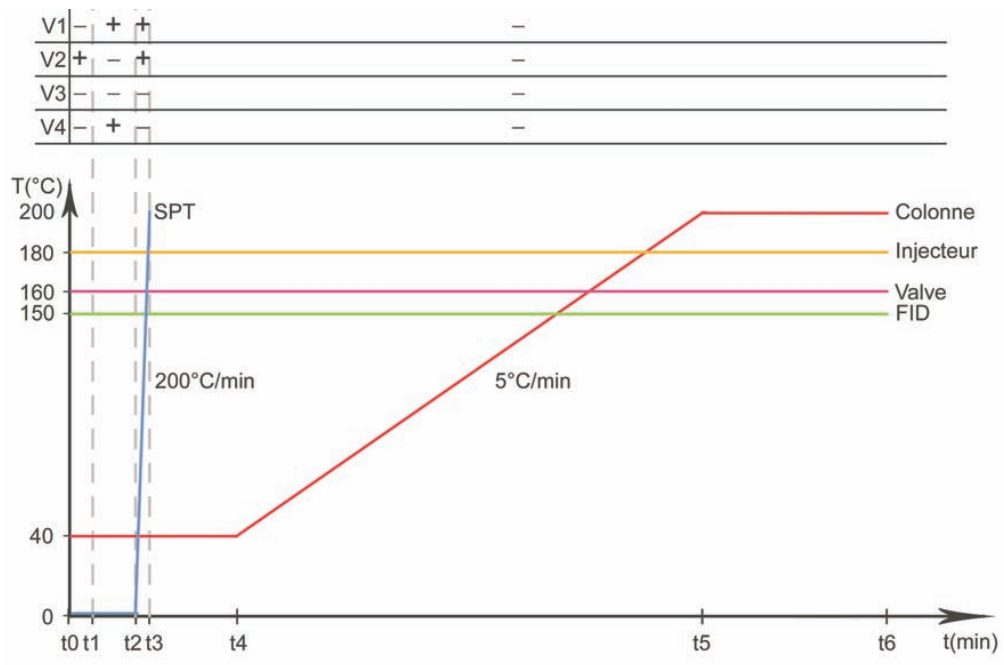


FIGURE 4.16: *Schématisation de la rampe de programmation réalisée pour l'analyse des COV.*

sont très faibles, inférieurs ou égaux à 0,03. Les temps de rétention obtenus avec leurs moyennes et leurs écarts-types ainsi que les noms des composés sont présentés au tableau 4.6. Tous les composés présents dans le mélange sont retrouvés et identifiés. Mais, nous avons également détecté, malgré les "bake out" préalablement effectués, des pics supplémentaires dits « pics système », qui ne proviennent pas de la bouteille de COV, mais du système de prélèvement et d'analyse. Nous supposons qu'ils sont liés à des phénomène de relargage lié à l'usure de la colonne, aux composés résiduels provenant d'analyses précédentes et à l'empreinte du sac de prélèvement 4.17). Ils sont mis en évidence par l'analyse d'un prélèvement d'hélium dans un sac en Tedlar. Quatre pics apparaissent vers la fin du chromatogramme. Ces composés seront à exclure lors de l'examen des COVB de mangrove. Nous remarquons que le chromatogramme est optimisé, c'est-à-dire que tous les produits sont séparés avec une résolution suffisante pour être analysés ultérieurement par le spectromètre de masse sans interférence. De plus, nous observons une bonne symétrie des pics, et un bleeding assez faible.

run 1	run 2	run 3	run 4	run 5	Moyenne	Ecart-type	Composés
11,448	11,477	11,432	11,483	11,473	11,463	0,022	éthène
11,520	11,550	11,506	11,556	11,546	11,536	0,022	éthane
11,995		11,978			11,987	0,012	éthyne
12,764	12,798	12,750		12,791	12,776	0,023	propène
13,213	13,254	13,207	13,262	13,247	13,237	0,025	propane
13,291		13,282			13,287	0,006	2-méthylpropane
13,391	13,332	13,389	13,339	13,321	13,354	0,033	butène
13,621	13,663	13,613	13,673	13,651	13,644	0,026	buta-1,3-diène
13,982		13,974			13,978	0,006	butane
15,484			15,480		15,482	0,003	but-2-ène,(E)
16,019	16,067	16,009	16,067	16,042	16,041	0,027	but-2-ène,(Z)
16,439	16,489	16,432	16,489	16,465	16,463	0,027	2-méthylbutane
16,736	16,784	16,727	16,781	16,758	16,757	0,026	pentène
19,470		19,471		19,498	19,480	0,016	2-méthylbuta-1,3-diène
20,177		20,179			20,178	0,001	pentane
20,439	20,489	20,439	20,481	20,466	20,463	0,023	pent-2-ène,(E)
20,960		20,960		20,987	20,969	0,016	pent-2-ène,(Z)
23,754	23,797	23,755	23,792	23,777	23,775	0,020	2-méthylpentane
25,348	25,389	25,351	25,381	25,370	25,368	0,018	3-méthylpentane
25,762		25,764	25,792	25,783	25,775	0,015	hexène
28,659	28,692	28,659	28,687	28,678	28,675	0,015	hexane
30,168	30,198	30,170	30,194	30,186	30,183	0,014	benzène
32,660	32,687	32,660	32,684	32,676	32,673	0,013	heptane
32,968	32,995	32,968	32,992	32,984	32,981	0,013	2,2,4-triméthylpentane
33,961	33,987	33,961	33,985	33,976	33,974	0,013	méthylbenzène
34,127	34,151	34,127	34,149	34,141	34,139	0,012	1,2-diméthyl-benzène
36,452	36,472	36,449	36,467	36,464	36,461	0,010	octane
36,713	36,736	36,713	36,735	36,726	36,725	0,011	éthylbenzène
37,083		37,082		37,095	37,087	0,007	1,3-diméthyl-benzène
37,715	37,737	37,717	37,737	37,729	37,727	0,011	nonane
38,797		38,797			38,797	0,000	1,3,5-triméthylbenzène
	38,963	38,941	38,964	38,957	38,956	0,011	1,2,4-triméthylbenzène
42,296	42,314	42,295	42,314	42,306	42,305	0,009	décane
47,539	47,561	47,538	47,561	47,552	47,550	0,011	1,2,3-triméthylbenzène

TABLE 4.6: *Tableau présentant les temps de rétention des composés étalons pour différents échantillons.*

4.5.3 Paramétrage indicatif choisi pour la MS

La détection était initialement réalisée sur un FID, mais il est délicat de se livrer à une interprétation structurale permettant une identification certaine des composés avec cette méthode. La mise en place d'un spectromètre de masse nous permet de fournir des informations qualitatives sur la composition atomique et moléculaire des substances chimiques susceptibles d'être isolées par la chromatographie gazeuse. Nous avons donc également programmé ce deuxième détecteur pour analyser les échantillons d'air prélevés en milieu naturel.

Les températures de la ligne de transfert et de la trappe ionique sont maintenues à 180 $°C$, celle du manifold est fixée à 50 $°C$. La tension de la modulation axiale est réglée à 4 V. L'énergie des électrons est de 70 eV, celle du multiplicateur d'électrons

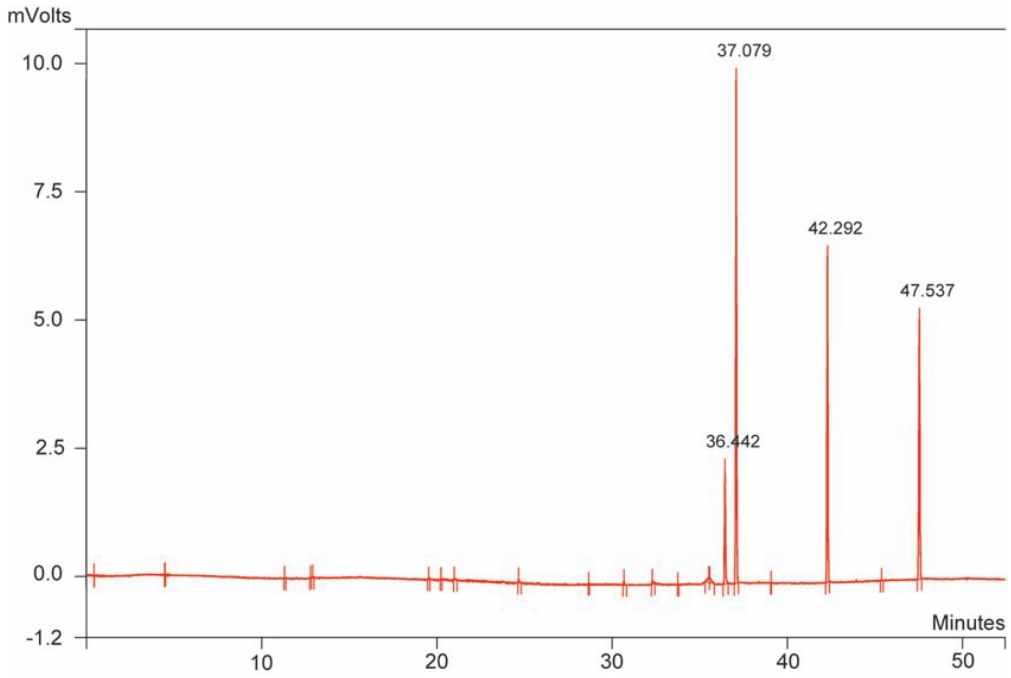


FIGURE 4.17: *Mise en évidence des pics liés au sac de prélèvement.*

vaut 1200 V. L'acquisition se fait en mode Impact Electronique (EI) après l'injection de l'échantillon (courant d'émission : 10 μA). La gamme de masse balayée est comprise entre 35 et 250 *uma* et l'acquisition s'est faite à 0.5 $scan.s^{-1}$. L'étalonnage en masse se fait par le FC43 (CAS : 311-89-7).

4.6 Prélèvements et identification des COVB en mangrove : zone d'accumulation et conditions micro-météorologiques

4.6.1 Prélèvement dans le milieu naturel

Nous avons choisi d'utiliser, pour leurs facilités d'utilisation, des sachets en Polymères fluorés (Tedlar TM, Mylar TM, Teflon) d'un litre munis d'une valve en nickel/laiton. Ils présentent cependant l'inconvénient de pouvoir adsorber certains composés et nécessitent l'exercice d'une pression en entrée pour faire pénétrer les composés à l'intérieur du sac. Un simple aérateur de pêche ou bulleur, faisant office de pompe à air portable dont le débit est estimé à environ 300 $mL.min^{-1}$, a été relié, par un tube en silicone, à la valve du sachet. Ce « kit » est présenté à la figure 4.18. Cette technique,

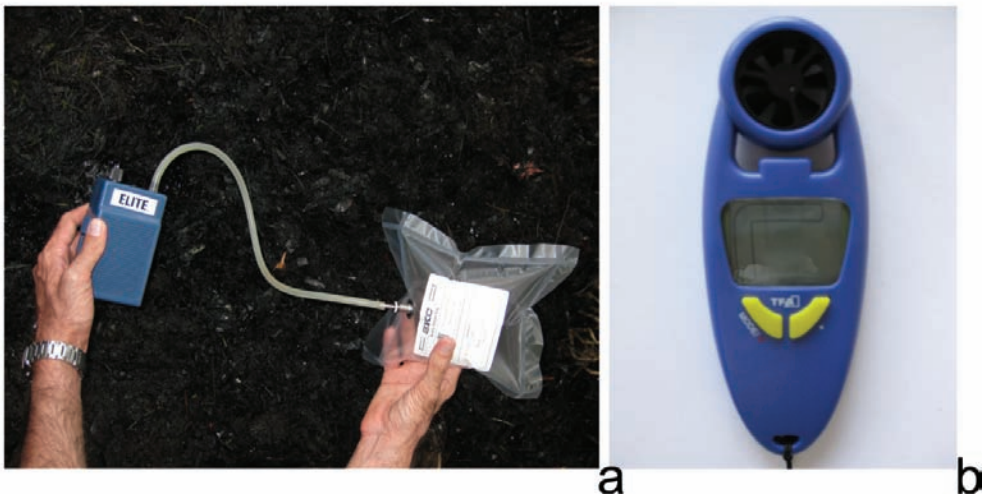


FIGURE 4.18: *Système de prélèvement portable a, et instrument de mesure du vent et de la température b.*

simple, connue sous le nom d'échantillonnage ponctuel, s'effectue en un point donné de l'espace sur une courte durée (de la minute à l'heure). Elle est bien adaptée aux études visant à identifier des composés lors de pics de pollution ; l'échantillonnage moyen (de plusieurs heures à plusieurs jours) servant plutôt à la détermination de concentrations moyennes pour notamment l'évaluation de seuils d'exposition. Le prélèvement étant

réalisé de façon ponctuelle et au sein même de la source qui émet des composés, nous n'avons pas jugé utile de substituer ou d'associer à ce kit un dispositif de préconcentration (tubes d'adsorbant par exemple) d'autant plus que cette étape est réalisée lors de l'analyse grâce au SPT. En revanche, nous avons pris soin de réaliser un échantillon « naturel », dans une zone exempte de toutes contaminations anthropiques, il est effectué afin d'être comparé aux échantillons prélevés en mangrove. Il permettra d'établir la contribution de la mangrove dans l'ensemble des composés trouvés. De manière à assurer le maintien de l'intégrité de l'échantillon, les sacs sont protégés de la lumière et le temps entre le prélèvement et l'analyse est réduit au maximum (<24 heures).
De plus l'ensemble des paramètres calculés au chapitre « Grandes échelles » est pris en compte afin de cibler et de distinguer les périodes durant lesquelles la présence des composés olfactifs devrait se faire le plus sentir (stagnation des composés). Ces conditions seront systématiquement évaluées à chaque prélèvement grâce à un capteur électronique de vent et de température portable utilisé à hauteur d'homme et présenté figure 4.18. Cette considération des conditions météorologiques devrait nous garantir la collecte d'un grand nombre de composés à des teneurs assez élevées.

4.6.2 Caractéristiques météorologiques des périodes de mesure lors des prélèvements de COVB en mangrove

Dans le chapitre 2, l'analyse à posteriori des paramètres physiques nous avait permis d'identifier et de caractériser les processus susceptibles d'intervenir sur la dispersion de composés chimiques volatils présents dans la colonne d'air en période nocturne pour ce site. Il est utile de les rappeler. Ainsi les processus identifiés sont dans l'ordre, des faiblesses de l'intensité du vent associées aux chutes de la température de l'air, dues au refroidissement nocturne, et/ou la présence d'une brise thermique. Ces conditions sont par hypothèse favorables à la stagnation et à l'accumulation à proximité du site des composés émis par la mangrove. Pour vérifier ces hypothèses de stagnation de nuit et de dispersion en journée des polluants, des prélèvements ont été réalisés en périodes

diurne et nocturne. Pour ces dernières, nous étions tenus informés par les riverains des épisodes olfactifs.

Ainsi, en période nocturne, une douzaine de prélèvements ont été réalisés. Nous présentons les trois exemples les plus représentatifs. Il s'agit des nuits du 20, 22 et 23 Avril 2009. Les caractéristiques de ces prélèvements (date, heure, conditions météorologiques) sont présentées au tableau suivant (4.7). Après identification, nous avons compté le nombre de composés détectés dans chaque cas. En moyenne, environ 29 composés

Date	Heure	Vitesse ($m.s^{-1}$)	Température ($°C$)	Nombre de composés
20 Avril 2009	23h00	0,9	24,6	27
22 Avril 2009	23h10	0,8	23,8	31
23 Avril 2009	19h15	1,3	25,3	29

TABLE 4.7: *Caractéristiques micro-météorologiques de la masse d'air lors des prélèvements effectués en période nocturne avec* $0 < \zeta < 2$.

sont détectés par le système d'analyse durant ces épisodes nocturnes qui présentent tous des vitesses inférieures à $1,5 m.s^{-1}$.

Date	Heure	Vitesse ($m.s^{-1}$)	Température ($°C$)	Nombre de composés
21 Avril 2009	21h10	3,9	26,6	11

TABLE 4.8: *Caractéristiques micro-météorologiques de la masse d'air lors d'un prélèvement effectué en période nocturne avec* $\zeta < 0$.

Néanmoins un échantillon supplémentaire a été réalisé de nuit pour des vitesses du vent de l'ordre de 3,5 à $4 m.s^{-1}$, et ne présentait que 11 composés 4.8. Le même exercice a été reproduit les 16, 19 et 21 Avril 2009 dans le cas de situations convectives. Les spécificités horaires, dynamiques et thermiques des échantillons recueillis sont données

au tableau 4.9. Seuls une dizaine de composés en moyenne sont détectés par le système

Date	Heure	Vitesse ($m.s^{-1}$)	Température ($°C$)	Nombre de composés
16 Avril 2009	12h20	8	28	9
19 Avril 2009	14h00	8,4	29,4	10
21 Avril 2009	10h00	8,5	30	7

TABLE 4.9: *Caractéristiques micro-météorologiques de la masse d'air lors des prélèvements effectués en période diurne avec* $\zeta < 0$.

d'analyse en période instable. La faible diversité des composés décelés en journée témoigne de l'importance du brassage qui se met en place. En effet, à de telles périodes, les composés émis sont dispersés et entraînés par le vent dont la vitesse est importante. Les températures plus élevées à ces heures contribuent, elles aussi, à diluer les émissions par convection d'où l'amélioration de la qualité de l'air et l'absence d'odeur observée. En revanche, de nuit et par vent faible, davantage de composés sont détectés. La faiblesse des vents et l'absence de convection induisent une stagnation importante des substances volatiles dont les concentrations deviennent plus élevées. Cela signifie une dégradation de la qualité de l'air ; d'ailleurs une recrudescence des odeurs est observée. Ce sont donc prioritairement ces périodes qui seront ciblées pour l'identification spectroscopique.

4.6.3 Analyse des COVB retrouvés dans la mangrove par spectrométrie de masse

Une fois ramené au laboratoire, l'échantillon recueilli sur site est analysé. Le système déployé pour l'analyse chimique d'échantillons, repose cette fois sur le couplage du chromatographe en phase gazeuse et du spectromètre de masse. Pour nous permettre d'effectuer cette analyse, quatre échantillons de gaz ont été prélevés sur le site en

conditions favorables à la non dispersion des composés c'est à dire par vent faible en fin de journée, la nuit ou en début de matinée. Le temps d'analyse a été augmenté de trois minutes afin de s'assurer de la sortie des derniers pics. Les chromatogrammes correspondants sont présentés figure 4.19. Chacun des échantillons gazeux prélevés

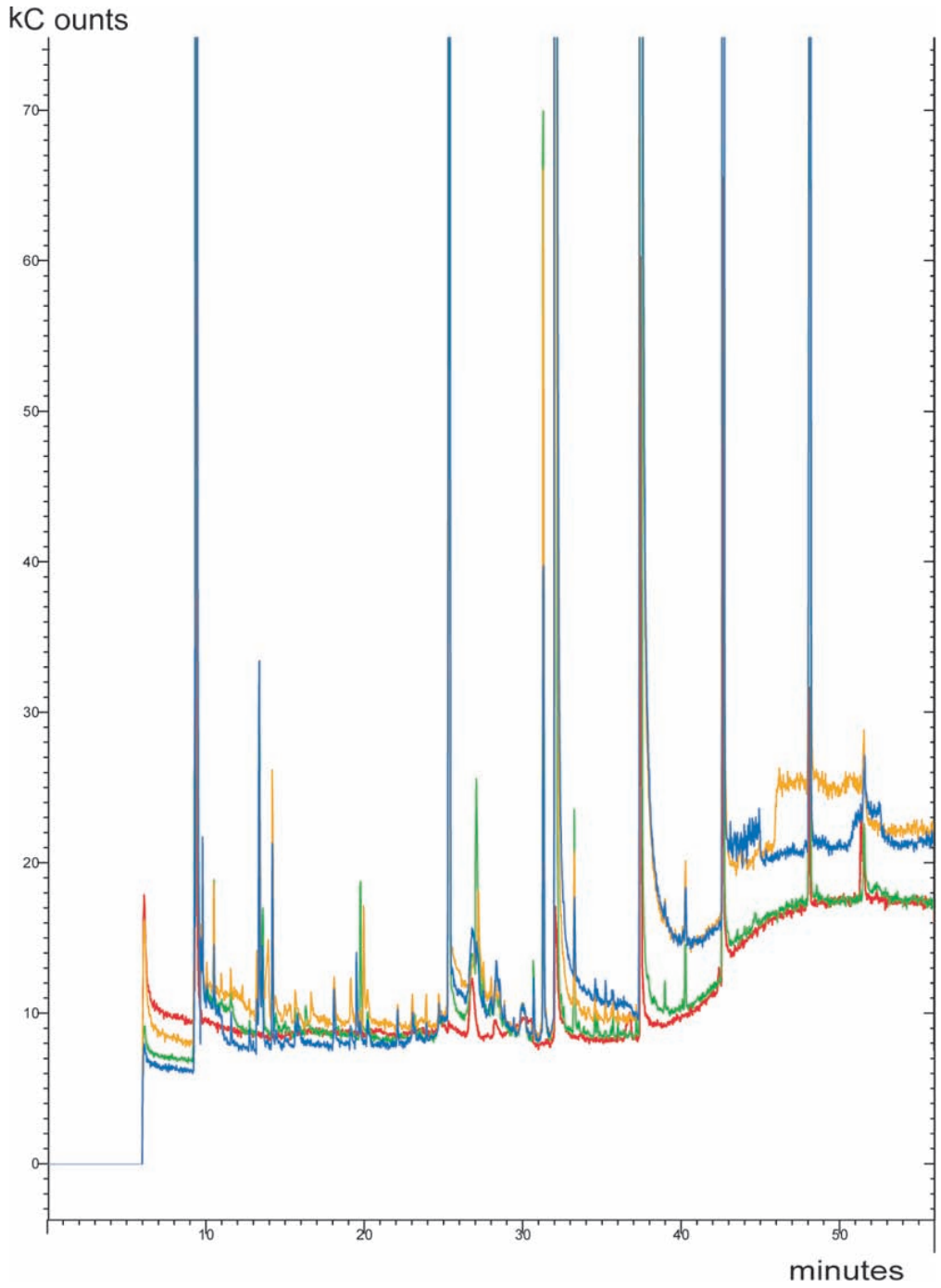


FIGURE 4.19: *Superposition des chromatogrammes obtenus pour les quatre échantillons gazeux représentatifs.*

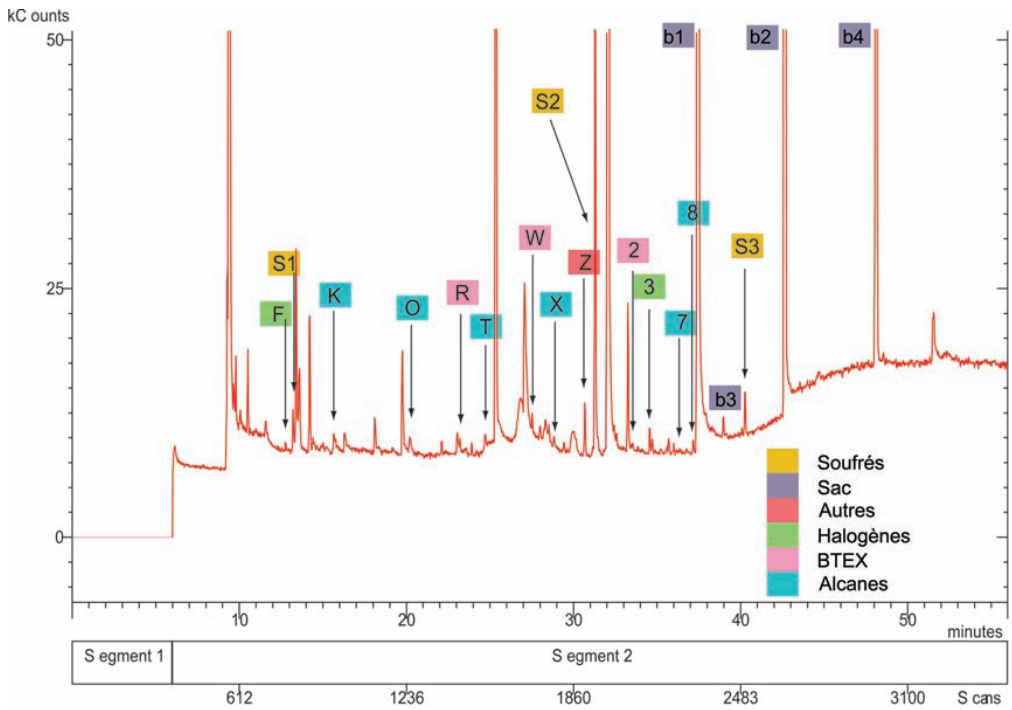


FIGURE 4.20: *Chromatogramme avec les indices désignant les composés identifiés.*

contient plusieurs dizaines de composés dont la présence se manifeste par des pics significatifs. Les composés ont été pour la plupart identifiés par comparaison aux bibliothèques de spectres « électroniques » disponibles au laboratoire (NIST et Varian), nous les avons indicés sur le chromatogramme suivant 4.20. Les spectres de masse des composés identifiés sont présentés aux figures suivantes. Chaque spectre propose les ions caractéristiques du composé au temps de rétention t_r. Les composés organiques classiques retrouvés dans les échantillons d'air sont rangés par famille.

4.6.3.1 Alcanes et isoalcanes : pics (k,o,t,x,7,8)

Le composé présenté ci-dessous pour illustrer les cas des alcanes et isoalcanes a un temps de rétention de 20,224 minutes et semble être, selon la bibliothèque de spectre, l'hexane-3-méthyl (C_7H_{16}). L'identification est faite avec une probabilité de 51% et un Sim de 661. D'autres hydrocarbures aliphatiques sont présents en trace dans nos échantillons. Les chaînes organiques linéaires trouvées ou alcanes sont l'hexane(C_6H_{14}), l'octane (C_8H_{18}), le docosane ($C_{22}H_{46}$). Pour les chaînes ramifiées, iso-alcanes, le dodécane 5,8 diéthyl ($C_{16}H_{34}$), l'heptane 2,4- diméthyl (C_9H_{20}), sont également présents

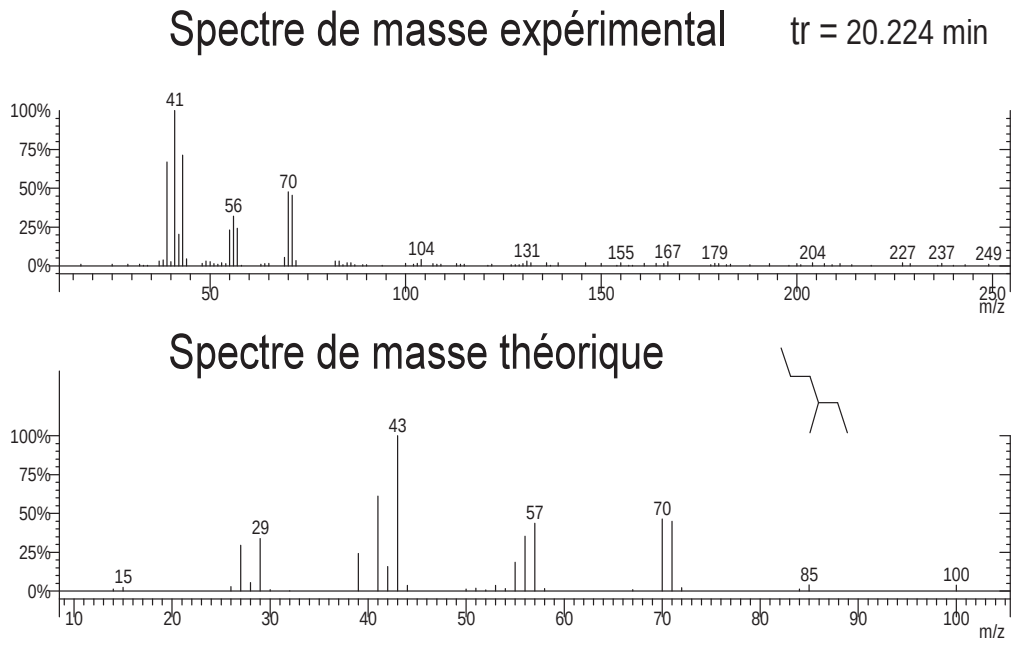


FIGURE 4.21: *Comparaison des spectres de masse des composés analysés avec la référence de la bibliothèque NIST. Cas des alcanes.*

dans l'échantillon. De tels composés ont déjà été observés dans ces milieux par Mille et al. (2006) en Martinique ainsi que par Bernard et al. (1995) et Munoz et al. (1997) en Guadeloupe.

4.6.3.2 Composés organo-halogénés : Composés (f, 3)

Nous trouvons bien sur le spectre de masse théorique les pics $m/Z = 49$ et 84. Le logiciel identifie cette molécule comme étant le dichlorométhane (CH_2Cl_2, $m/Z = 49$) avec une probabilité de 38,01% et un Sim de 460. Ce degré de ressemblance est faible, mais c'est le plus probable parmi tous ceux proposés par la bibliothèque NIST. L'autre organohalogéné détecté est le bromo benzène (C_7H_5BrO). Les travaux de Bravo-Linares et al. (2007), bien qu'effectués en milieu tempéré, confirment la présence de tels composés qui peuvent être d'origine biogénique, en milieu marin. Nous les retrouvons également au travers des études menées par Brugneaux et al. (2004) en Martinique.

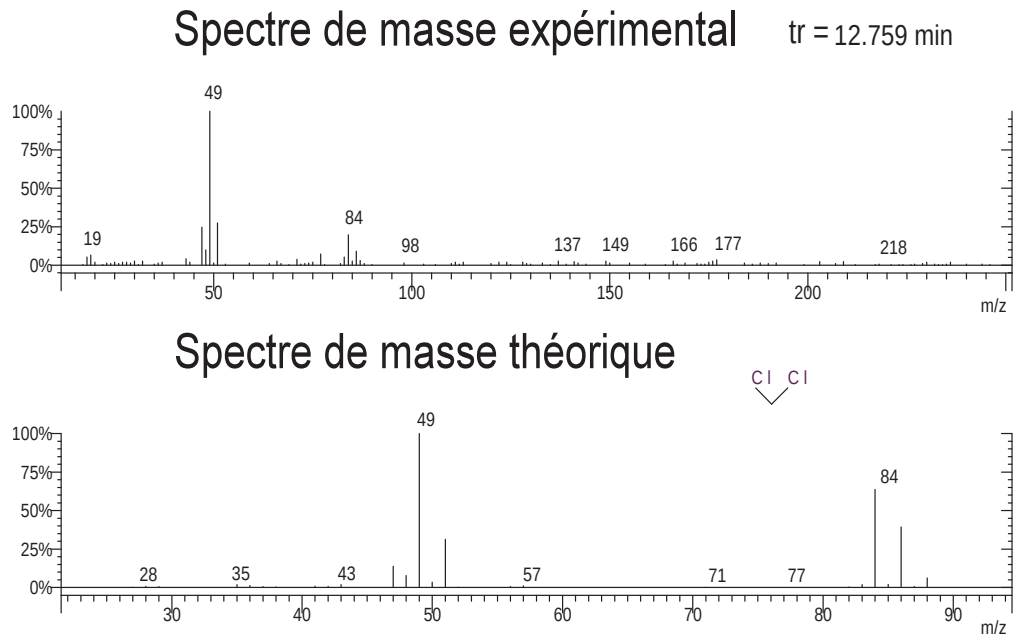


FIGURE 4.22: *Comparaison des spectres de masse des composés analysés avec la référence de la bibliothèque NIST. Cas des composés organohalogénés.*

4.6.3.3 Composés BTEX : Composés (r, w, 2)

Certains composés BTEX, sont également présents dans nos échantillons. Les pics communs aux deux spectres de masse ci-dessous sont $m/Z = 65, 77, 91, 106$. La bibliothèque possède un spectre de masse spécifique de cette substance, il s'identifie formellement au $1,2-dimthylbenzne$ (ou o-xylène de formule C_8H_{10}) avec une probabilité de 21,30% et un Sim de 693. Il se fragmente principalement en ion de masse 91 (pic le plus intense). Les autres BTEX décelés sont le toluène (C_7H_8) et les isomères structuraux du xylène.

4.6.3.4 Composés organiques volatils soufrés (S1, S2, S3)

Un petit pic de disulfure de carbone (CS_2) avec un $m/Z = 76$, pic S1 sur la figure 4.20, a été mis en évidence dans les échantillons. La production naturelle de sulfure de carbone CS_2, composé S1, trouve son origine dans la fermentation anaérobie en présence de matière organique venant du couvert et des microorganismes des sols inondés ou exondés selon les saisons ou le rythme des marées ou encore dans les sédiments du proche milieu côtier. Nous constatons que le spectre obtenu pour ce composé présente

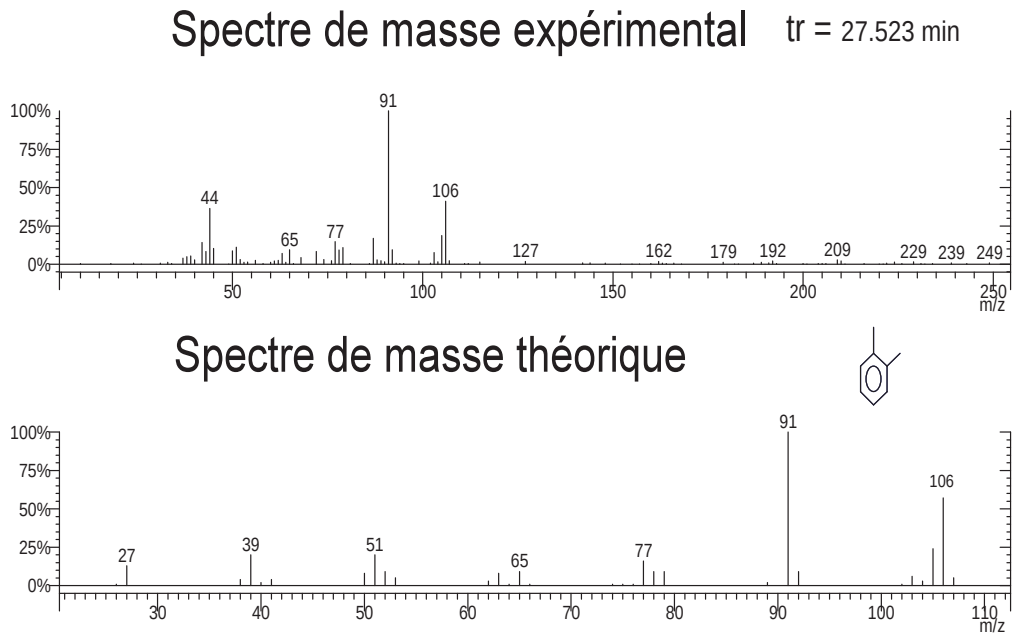


FIGURE 4.23: *Comparaison des spectres de masse des composés analysés avec la référence de la bibliothèque NIST. Exemple de BTEX.*

des ressemblances avec les spectres théoriques obtenus par la bibliothèque de spectres de masse (Sim 773). En effet, les intensités relatives des pics principaux sont en accord. L'identification du composé est réalisée à 93,32%. L'acide p-benzènesulfonique, ou

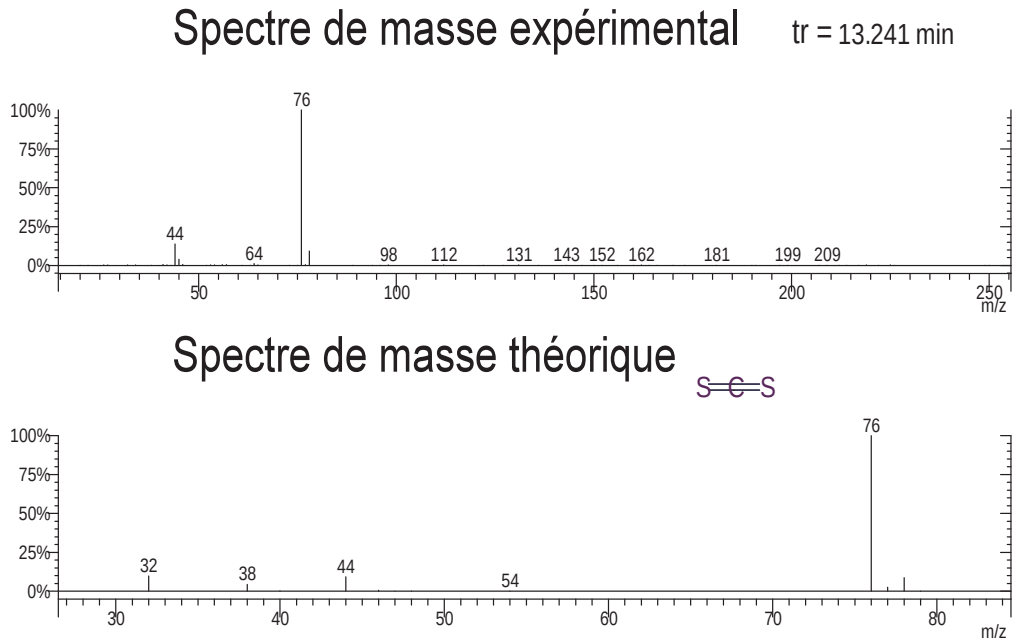


FIGURE 4.24: *Comparaison des spectres de masse des compos analysés avec la référence NIST. Cas du sulfure de carbone.*

acide 4 phénol sulfonique ($C_6H_6O_4S$), pic S2, est un composé constitué d'un noyau

benzénique et des fonctions acide sulfonique et OH en position para. C'est un composé issu des phénols. Il a lui aussi été retrouvé dans les échantillons. Le coefficient de similitude obtenu par comparaison des spectres théorique et expérimental est de 911. La probabilité est estimée à 47,49%. Cette dernière, relativement faible semble être influencée par les nombreuses impuretés rencontrées expérimentalement. L'autre com-

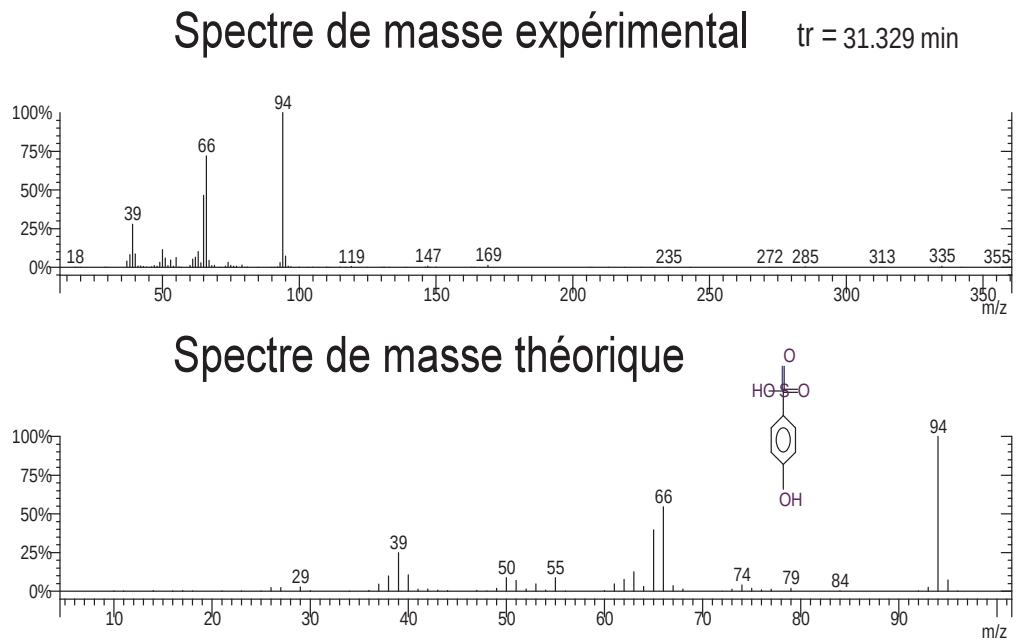


FIGURE 4.25: *Comparaison des spectres de masse des composés analysés avec la référence NIST. Cas de l'acide 4 phénol sulfonique.*

posé soufré identifié avec une probabilité de 61,16% et un Sim de 645 est le cyclohexyl isothiocyanate ($C_7H_{11}NS$,), pic S3, composé de la famille des isothiocyanates. Ce type d'organo-soufrés peut provenir d'une action enzymatique sur les glucosinolates, molécules présentes dans de nombreuses familles de végétaux, qui après réarrangement de Lossen (4.27) donnent des composés de la famille des isothiocyanates. Suite à une lésion quelconque des tissus végétaux, le groupement génine des glucosinolates est libéré et se réarrange en fonction du pH pour donner des composés à fortes odeurs. La nature des composés libérés dépend du pH ; si le pH est neutre, il se forme un isothiocyanate, très réactif, volatil, à forte odeur. Si le pH du sol est acide, il se forme du nitrile, tandis que lorsque le pH est supérieur à 8 la formation d'un thiocyanate devient possible. Le pH

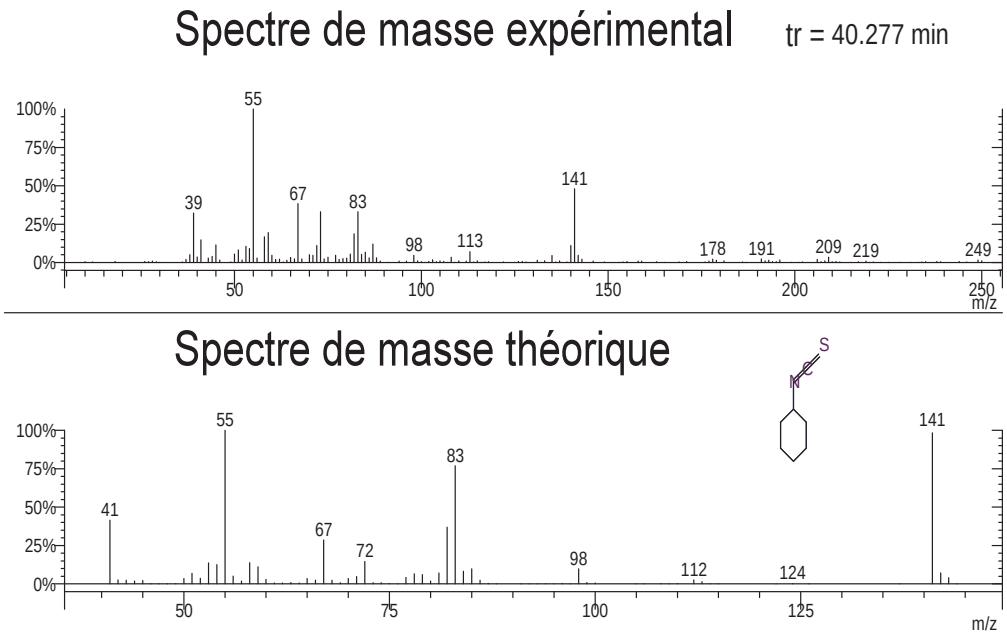


FIGURE 4.26: *Spectre de masse cas du Cyclohexyl isothiocyanate.*

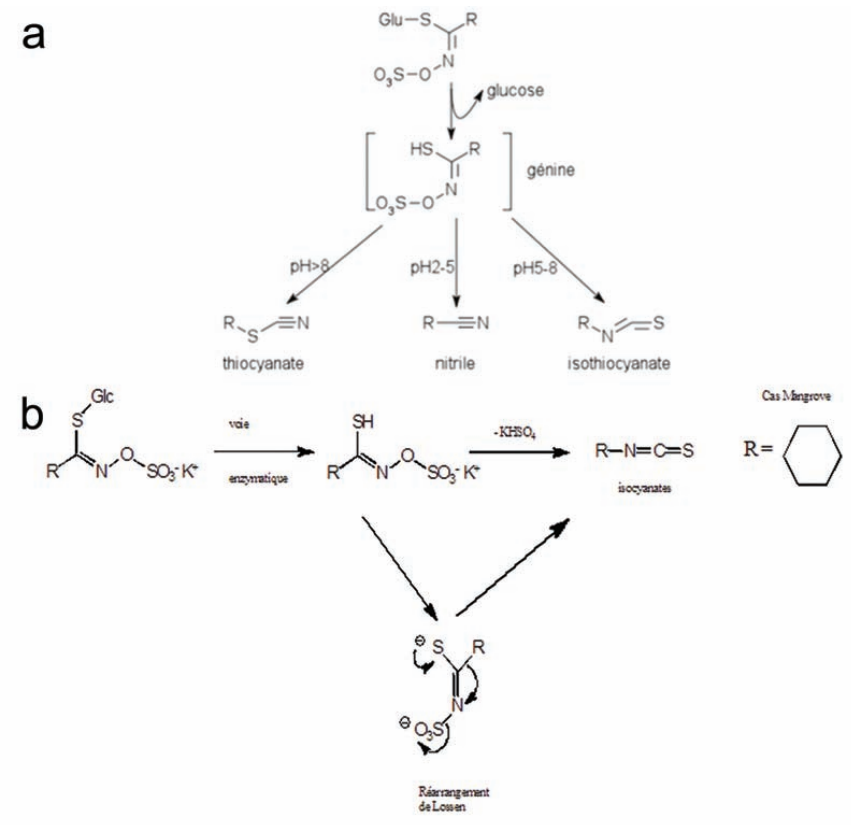


FIGURE 4.27: *Réarrangement de Lossen. Source : Li (2010).*

du sol en place en mangrove est généralement neutre ou légèrement alcalin par faible exposition à l'air (Guiral (1999)).

4.6.3.5 Autres composés

Les autres composés organiques volatils retrouvés dans les échantillons analysés sont des cétones, des acides carboxyliques tels que l'acide acétique et des aldéhydes aromatiques comme le benzaldéhyde (z). Tous ces composés ont diverses origines naturelles et peuvent dans certains cas être des produits odoriférants. Le spectre de masse de l'un d'entre eux, élué au temps de rétention $tr = 30,683$ et repéré à la figure 4.20 est présenté ci-dessous. Les masses trouvées pourraient correspondre, selon la bibliothèque NIST, aux ions suivants issus de la molécule de benzaldéhyde. Le Sim est évalué à 816 et la probabilité à $47,66\%$.

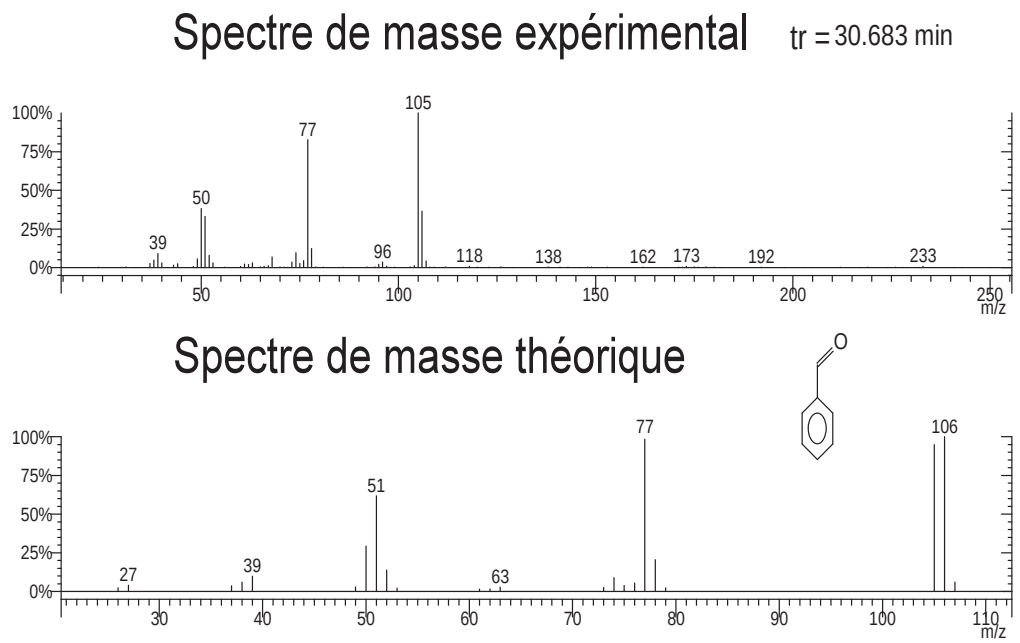


FIGURE 4.28: *Comparaison des spectres de masse des composés analysés avec la référence de la bibliothèque NIST. Autres composés, cas du Benzaldéhyde.*

4.7 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons présenté les principaux concepts et les notions fondamentales nécessaires au prélèvement, à la méthode d'analyse et à l'identification de Composés Organo-Volatils (COV) présents dans et aux abords des mangroves lors des périodes les plus favorables à la stagnation du polluant. Ce travail peut contribuer à

familles	pics	composés	formules
alcanes et isoalcanes	k	hexane-3-méthyl	C_7H_{16}
	o	hexane	C_6H_{14}
	t	octane	C_8H_{18}
	x	docosane	$C_{22}H_{46}$
	7	dodécane 5, 8 diéthyl	$C_{16}H_{34}$
	8	heptane 2, 4-diméthyl	C_9H_{20}
organo-halogénés	f	dichlorométhane	CH_2Cl_2
	3	bromobenzène	C_7H_5Br0
BTEX	5	o-xylène	C_8H_{10}
	r	toluène	C_7H_8
	2	isomère structural du xylène	C_8H_{10}
COVS	S1	disulfure de carbone	CS_2
	S2	acide p-benzènesulfonique	$C_6H_6O_4S$
	S3	cyclohexyl isothiocyanate	$C_7H_{11}NS$
autres	Z	benzaldéhyde	C_7H_6O

TABLE 4.10: *Tableau récapitulant les types, noms et formules de quelques composés identifiés en mangrove.*

faire progresser les connaissances sur le compartiment aérien des mangroves grâce à un début d'inventaire des composés émis par l'écosystème mangrove, utile pour modéliser leur dispersion. La chaîne analytique de mesure des COV, a dans un premier temps été réalisée avec le GC et le FID. Ce dernier a été utilisé pour élaborer la méthode d'analyse. La détection s'est faite sur des composés étalons habituellement mesurés dans les réseaux de surveillance de la qualité l'air. Les prélèvements ont été simplement réalisés à l'aide de sacs en Tedlar et d'un bulleur jouant le rôle de pompe. Le contrôle des conditions thermodynamiques nocturnes était assuré par un anémomètre portable équipé d'une sonde de température. Les prélèvements environnementaux sont probants. L'identification, réalisée par MS montre bien l'existence de plusieurs familles de composés organiques en mélange dans la masse d'air. Le couplage GC-MS présente l'intérêt de fournir des paramètres directement liés à la structure des molécules détectées et d'être universel. Il est plus adapté au travail d'identification que nous souhaitons réaliser car la mangrove est un système dynamique caractérisé par un nombre important de sources de COV dont les émissions peuvent être discontinues. Le développement puis l'application de la méthodologie analytique a permis de déterminer 5 grandes catégories

de composés :

- les alcanes et isoalcanes : exemple de l'$hexane - 3 - mthyl$,
- les organo-halogénés : exemple du dichlorométhane,
- les BTEX : exemple du benzène, 1, 2-diméthyl,
- les COVS : exemple du CS_2,
- et quelques autres composés.

L'ensemble de ces composés se retrouve dans la bibliographie consultée relative à ces terrains à la fois humides et tourbeux à forte influence maritime. La méthode mise en place semble donc performante pour l'identification de COV en milieu naturel. La prise en compte des conditions météorologiques lors des prélèvements, témoigne de l'existence d'un plus grand nombre de composés volatils dans la colonne d'air. Les périodes nocturnes de stabilité favoriseraient donc la non dispersion des COVB expliquant les odeurs ressenties à proximité de cet écosystème. Les prélèvements effectués dans ce périmètre confirment l'existence de poches d'accumulation sans grands déplacements de ces dernières sur de longues distances. Les direction et vitesse de la brise nocturne semblent s'opposer à la propagation des COVB vers l'intérieur des terres. Ces deux phénomènes sont généralement associés à une atmosphère stable, stratification particulière, qui réduit la turbulence de la masse d'air sur la zone étudiée en générant des tourbillons de faible extension verticale et à faibles capacités dissipatives (cf. chapitre 3). En général, ces conditions non favorables à la dispersion apparaissent de façon intermittente dès 22 heures et peuvent s'étendre jusqu'au matin.

Conclusion

Ce manuscrit a permis de présenter les résultats d'un travail de nature expérimentale mené sur une zone côtière à mangrove via la mise en place de la campagne du projet AtmoMangrove, dont les objectifs principaux étaient d'identifier certains composés chimiques émis par cet écosystème et d'étudier les situations les plus pénalisantes quant à l'efficacité de leur dispersion. Le projet a également été motivé par la recherche, à l'usage des modélisateurs, de paramètres de couche limite atmosphérique en milieu tropical. Cette conclusion générale reprend les principales questions scientifiques identifiées dans ce mémoire. Sur un site de faible pollution d'origine anthropique, facile d'accès, exposé perpendiculairement aux Alizés et présence d'une mangrove émettant des composés à fort pouvoir olfactif, nous avons d'avril à août 2007 installé un système de mesures micro-météorologiques en continu à différentes hauteurs sur un mât de 10 m. Les mesures obtenues nous ont permis de caractériser l'écoulement et de dresser une relative climatologie du site. Elles ont été traitées puis comparées à celles fournies par Météo-France afin de valider les mesures.

Pour les grandes échelles, les analyses menées montrent que le régime auquel est soumis la zone est du type « continental au vent ». Il subit une double influence, maritime et « continentale ». En période nocturne, outre la chute attendue des Alizés, nous avons observé une brise thermique perpendiculaire à la côte orientée vers la mer. Cette brise de faible intensité, $1,5\ m.s^{-1}$, apparaît en fin de nuit et est intermittente, car en compétition avec les Alizés. Les alternances mesurées en direction témoignent

de ce caractère. Ces conditions météorologiques nocturnes semblent défavorables à la dispersion des COVB émis par la mangrove, renforçant ainsi l'impact olfactif de ces substances dans les zones proches de l'écosystème.

Nous nous sommes intéressés aux échelles liées au caractère turbulent de l'écoulement et avons montré à de faibles altitudes, l'existence d'un trou spectral marquant une séparation nette de ces dernières des grandes échelles. Nous avons calculé les flux de quantité de mouvement et de chaleur pour des durées de moyenne appartenant à cette zone de faible énergie.

En utilisant les concepts de la théorie de Monin Obukhov, nous avons retrouvé, au sein de l'écoulement stable, différents degrés de stratification appelés : faible, modéré et fort.

Ces régimes de stabilité observés à proximité du sol, donnent lieu à des sous-couches de surface de type « Eddy Surface Layer » et « Shear Surface Layer » introduites et retrouvées dans les travaux de Hunt and Carlotti (2001) et de Drobinski et al. (2003). Les spectres de fluctuation de types 2 pour les vitesses longitudinale et de type 2 ou 3 pour les vitesses verticales, ont permis d'identifier le type de sous-couche de surface dans laquelle s'effectue la mesure. Les tailles de tourbillon trouvées sont de l'ordre du dixième de mètre ou du mètre, tandis que le taux de dissipation, trouvé via les fonctions de structure, ne dépasse pas les $10^{-5}\ m^2.s^{-3}$. Les forces de frottement et de flottabilité agissent sur l'écoulement et modifient la structure des tourbillons. Ils deviennent plus petits et moins énergétiques, et voient leur capacité à disperser, diminuer permettant l'augmentation des concentrations des COVB dans la colonne d'air.

Pour ces situations, la détection par Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse révèle que de Composés Organiques Volatils de type alcanes, organo-halogénés, BTEX et organo-soufrés sont émis par la mangrove.

Les analyses menées dans ce travail sont les premières à qualifier le compartiment aérien des mangroves dans nos régions. Dans la couche de surface nocturne et pour des vitesses de vent faibles il existe bien des poches d'accumulation constituées d'un maximum de ces composés organiques. Ils stagnent aux abords de la mangrove en basse altitude lors des périodes de stabilité. En journée, ces composés s'éloignent de leur lieu d'émission avec les Alizés.

Ces travaux ont finalement fait appel à plusieurs disciplines. Ils ont conduit par des mesures expérimentales, à l'établissement de paramètres utiles à la caractérisation de couche limite nocturne de surface, stable, en milieu tropical côtier, en présence d'un couvert végétal. Ils donnent l'allure des spectres de vitesse turbulente en terrain hétérogène. Ils confirment l'existence d'une variabilité locale et infra journalière des champs météorologiques pouvant conduire à des situations discriminantes pour la dispersion atmosphérique. Ils devront être traduits en termes de paramétrisation pour toute modélisation de dispersion dans ces conditions.

Annexes

Annexe A

Characteristics of nocturnal breezes in the Windward Islands in the Southeastern Caribbean : structure and nighttime regimes

C. d'Alexis A. Abouna H. Berthelot D. Bernard

Abstract :

The windward Islands in the South-Eastern Caribbean have been often chosen as a field for studies on daytime convective boundary layer, sea breezes, weak mountain wakes and gravity waves. Few studies have examined the development of nocturnal stable layers, turbulent processes during these conditions, or the land breeze advent in these regions. Nevertheless, recent research suggests that processes, operating throughout the stable nocturnal boundary layer, may have a significant impact on the boundary layer winds, on the dispersion of pollutants and air quality. In this paper, time series of micrometeorological data, obtained from towers located at the east coast of the island of Guadeloupe, under a southeast trade wind regime, have been used to characterize nocturnal land breeze features.

Keywords :

Trade wind ; Land breeze ; Weibull distribution ; Synoptic wind.

Annexe B (Auger (2009))

Détermination du taux de dissipations par les lois cinématiques

On appelle loi cinématique une loi qui ne s'appuiera pas sur l'équation de Navier Stokes, mais qui se déduira des hypothèses statistiques et de l'incompressibilité du fluide.

Fonction de structure d'ordre deux

On s'intéresse ici aux fonctions de structure d'ordre deux, $\overline{\delta u_i u_j}$. Par hypothèse d'homogénéité et d'isotropie statistiques, on peut réduire à deux le nombre de ces fonctions de structure pertinentes : $\overline{\delta u_\perp^2}$ et $\overline{\delta u_\parallel^2}$ avec $\delta u_\parallel = \frac{\overrightarrow{l}.\delta\overrightarrow{u}}{\overrightarrow{l}}$ et $\delta u_\parallel^2 + 2\delta u_\perp^2 = \delta\overrightarrow{u}.\delta\overrightarrow{u}$. Elles représentent donc les composantes de $\delta\overrightarrow{u}$ parallèle et orthogonale à la séparation $\overrightarrow{l}$. Par ailleurs, l'incompressibilité du fluide impose $\overline{\delta u_\perp^2} = \overline{\delta u_\parallel^2} + \frac{r}{2}\frac{\partial\overline{\delta u_\parallel^2}}{\partial r}$ Nous nous intéresserons en particulier à la fonction de structure longitudinale d'ordre 2 : $S_{2U}(r) = \overline{(u(x+r)-u(x))^2} = \delta u_\parallel^2$ ainsi qu'aux fonctions de structure transversales d'ordre 2, $S_{2V}(r) = \overline{(v(x+r)-v(x))^2} = \delta u_\parallel^2$ $S_{2W}(r) = \overline{(w(x+r)-w(x))^2} = \delta u_\parallel^2$ avec u la vitesse dans la direction de l'écoulement moyen. On espère donc trouver l'égalité $S_{2V}(r) = S_{2W}(r)$. Il faut également remarquer que la fonction $S_{2U}(r)$ est liée à l'énergie cinétique à l'échelle r. Nous sommes donc amenés à calculer les quantité $D_{vv}(L) = \frac{1}{N}\sum_{k=0}^{N-1}(u_i(k+j)-u_i(k))2$ avec $L = \frac{j\overline{u}}{Fe}$, Fe étant la fréquence dans nos experiences, et u_i les valeurs de la vitesse dans le sens de l'écoulement ou transverse. Par analyse dimensionnelle, on trouve alors, en supposant que cette fonction ne dépend que de L et de ε (l'hypothèse d'homogénéité exclut le fait qu'elle puisse dépendre du point de mesure, l'hypothèse d'isotropie qu'elle dépende d'une direction de $\overrightarrow{L}$ et le fait de se trouver dans la couche limite élimine les dépendances envers les constantes de viscosité) $D_{VV}(L) = \alpha\varepsilon^{2/3}L^{2/3}$ Des études expérimentales ont donné à α la valeur 2. On a donc une méthode pour évaluer le taux de transfert ε (ou taux de dissipation). Ainsi, il suffit de tracer les trois fonctions de structure d'ordre 2 obtenues, et d'espérer qu'elles aient une valeur à peu près identique.

Fonction de structure d'ordre 3

De même que pour les fonctions de structure d'ordre deux, il n'existe que deux fonctions de structure d'ordre trois : $\overline{\delta u_\perp^2 \, \delta u_\parallel^2}$ et $\overline{\delta u_\parallel^3}$. L'incompressibilité impose ici aussi $6\overline{\delta u_\perp^2 \, \delta u_\parallel^2} = \overline{\delta u_\parallel^3} + r\frac{\partial \overline{\delta u_\parallel^3}}{\partial r}$ La quantité $S_{3UUU}(r) = (u(x+r) - u(x))^3$, fonction de structure d'ordre 3 longitudinale, sert alors à caractériser le transfert d'énergie à l'échelle r. Nous nous intéresserons également aux fonctions de structure $S_{3UUV}(r) = \overline{(u(x+r) - u(x))^2 (v(x+r) - v(x))}$ et $S_{3UUW}(r) = \overline{(u(x+r) - u(x))^2 (w(x+r) - w(x))}$ Si la turbulence est localement statistiquement stationnaire homogène et isotrope, on a alors : $\overline{\delta u^3} = -\frac{4}{5}\varepsilon r$ soit, avec l'hypothèse de Taylor des champs gelés, $\overline{\delta u^3} = -\frac{4}{5}\varepsilon \overline{u} t$. Ce résultat utilise fortement l'hypothèse d'isotropie. Une forme moins exigente s'écrit : $\overline{\delta u^3} + \delta u \delta v^2 + \delta u \delta w^2 = -\frac{4}{3}\varepsilon r$ soit $\overline{\delta u^3} + \delta u \delta v^2 + \delta u \delta w^2 = -\frac{4}{3}\varepsilon \overline{u} t$. On peut alors déterminer le taux de transfert ε par quatre méthodes différentes :

- 1. en utilisant très fortement l'hypothèse d'isotropie, avec δu^3,
- 2. en utilisant moins fortement cette hypothèse, avec $\delta u^3 + 2\delta v^2$, ou, de façon symétrique, avec $\delta u^3 + 2\delta w^2$,
- 3. en symétrisant ces deux formules et en calculant $\delta u^3 + \delta v^2 + \delta w^2$.

Annexe C

AIR LIQUIDE
GAZ INDUSTRIELS SERVICES

PRODUITS GPM EUROPE
CERTIFICATION ISO 9001 :N°QUAL/1992/518c
N° CERTIFICAT : 011441-05

CERTIFICAT D'ETALONNAGE CERTIFICAT D'ETALONNAGE

Client :	01200GUADE00	Type emballage :	B50S
N° Commande :	225953	N° emballage :	723134
Code produit client		Pression à 15°C :	150 bars
N° OF :	29560200 DR081107	Utilisation minimale :	10 bars
Code ALPHAGAZ :	35EF15512 B50LB3	Raccord :	C
Code produit fini :			
Type :	Etalon de travail	Constituant toxique :	NON
Méthode de préparation :	Seringue par pesee		
Date de préparation :	16/06/2005		
Date limite de garantie :	16/06/2006	Visa :	KONAN
T° limites d'utilisation :	-10°C / +50°C		

CONSTITUANTS	CONCENTRATION MOLAIRE		INCERTITUDES (*)	
	Demandée	Réalisée	Relative	Absolue
1,2,3-TRIMETHYLBENZENE	1 ppm	1,01 ppm	± 20%	± 0,20 ppm
1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	1 ppm	1,06 ppm	± 20%	± 0,21 ppm
1,3,5-TRIMETHYLBENZENE	1 ppm	1,03 ppm	± 20%	± 0,21 ppm
ETHYLBENZENE	1 ppm	0,99 ppm	± 20%	± 0,20 ppm
2,2,4-TRYMETHYLPENTANE	1 ppm	1,09 ppm	± 20%	± 0,22 ppm
1,3-BUTADIENE	1 ppm	1,05 ppm	± 20%	± 0,21 ppm
BUTENE-2 TRANS	1 ppm	0,97 ppm	± 20%	± 0,19 ppm
BUTENE-2 CIS	1 ppm	1,06 ppm	± 20%	± 0,21 ppm
PENTENE-1	1 ppm	0,93 ppm	± 20%	± 0,19 ppm
PENTENE-2 TRANS	1 ppm	0,93 ppm	± 20%	± 0,19 ppm
PENTENE-2 CIS	1 ppm	1,04 ppm	± 20%	± 0,21 ppm
ISOPRENE	1 ppm	0,95 ppm	± 20%	± 0,19 ppm
HEXENE-1	1 ppm	1,12 ppm	± 20%	± 0,22 ppm
OCTANE	1 ppm	1,05 ppm	± 20%	± 0,21 ppm
METAXYLENE	1 ppm	1,02 ppm	± 20%	± 0,20 ppm
ORTHOXYLENE	1 ppm	1,10 ppm	± 20%	± 0,22 ppm
PROPYLENE	1 ppm	0,93 ppm	± 20%	± 0,19 ppm
BUTENE-1	1 ppm	1,04 ppm	± 20%	± 0,21 ppm
HEXANE	1 ppm	1,13 ppm	± 20%	± 0,23 ppm
BENZENE	1 ppm	1,08 ppm	± 20%	± 0,22 ppm
HEPTANE	1 ppm	1,06 ppm	± 20%	± 0,21 ppm
TOLUENE	1 ppm	1,09 ppm	± 20%	± 0,22 ppm
ETHANE	1 ppm	0,99 ppm	± 20%	± 0,20 ppm
PROPANE	1 ppm	0,96 ppm	± 20%	± 0,19 ppm
NORMAL-BUTANE	1 ppm	1,02 ppm	± 20%	± 0,20 ppm
ISO-BUTANE	1 ppm	0,98 ppm	± 20%	± 0,20 ppm
ACETHYLENE	1 ppm	1,02 ppm	± 20%	± 0,20 ppm
ETHYLENE	1 ppm	0,94 ppm	± 20%	± 0,19 ppm
ISO-PENTANE	1 ppm	0,80 ppm	± 20%	± 0,16 ppm
DECANE	1 ppm	1,03 ppm	± 20%	± 0,21 ppm
NONANE	1 ppm	0,99 ppm	± 20%	± 0,20 ppm
2-METHYLPENTANE	1 ppm	0,98 ppm	± 20%	± 0,20 ppm
3-METHYLPENTANE	1 ppm	1,02 ppm	± 20%	± 0,20 ppm
NORMAL-PENTANE	1 ppm	1,17 ppm	± 20%	± 0,23 ppm
AZOTE	QS			

(*) Intervalle de confiance: 95% (2 incertitudes-type)

Remarques:
2,2,4 TRIMETHYLPENTANE = ISOOCTANE
ISOPRENE = METHYL-2 BUTANDIENE-1.3

FIGURE C.1: *Certificat d'étalonnage de la bouteille de COV utilisée.*

Bibliographie

Adams, D. F., Farwell, S. O., Robinson, E., Pack, M. R., and Bamesberger, W. L. (1981). Biogenic sulfur source strengths. *Environ. Sci. Technol.*, 15 :1493–1498.

Andrae, T. W., Cutter, G. A., Hussain, N., Radford-Knoery, J., and Andrae, M. O. (1991). Hydrogen sulfide and radon in and over the western north atlantic ocean. *J. Geophys. Res.*, 87 :8787–8793.

Auger, V. (2009). Etude de la dissipation turbulent. Technical report, Laboratoire de Météorologie Dynamique.

Aumont, O., Belviso, S., and Monfray, P. (2002). Dimethylsulfoniopropionate (dmsp) and dimethylsulfide (dms) sea surface distributions simulated from a global three-dimensional ocean carbon cycle model. *Journal of Geophysical Research*.

Bates, T. S., Cline, J. D., Gammon, R. H., and Kelly-Hansen, S. R. (1987). Regional and seasonal variations in the flux of oceanic dimethylsulfide to the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 92 :2930–2938.

BelgoChlor (2001). *Le livre blanc du chlore*. BelgoChlor.

Bernard, D., Jeremie, J.-J., and Pascaline, H. (1995). First assessment of hydrocarbon pollution in a mangrove estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 30 :146–150.

Bernard, D., Jeremie, J.-J., and Pascaline, H. (1996). Distribution and origin of hydrocarbons in sediments from lagoons with fringing mangrove communities. *Marine Pollution Bulletin*, 32 :734–739.

Bleuse, N. and Mandar, C. (1996). Le régime pluviométrique de la guadeloupe. Technical report, Météo-France, Monographie n°9, 32 p.

Bleuse, P. and Bleuse, N. (1997). *Quelques aspects du vent en Guadeloupe*. Météo-France, pp 1-21.

Bravo-Linares, C., Mudge, S., and Loyola-Sepulveda, R. (2007). Occurence of volatile organic compounds (vocs) in liverpool bay, irish sea. *Elsevier Marine Pollution Bulletin*, 54 :1742–1753.

Bremner, J. M. and Steele, C. G. (1978). Role of microorganisms in the atmospheric sulfur cycle. *Advances in microbial ecology*, pages 155–201.

Brugneaux, S., Pierret, L., and Mazataud, V. (2004). *Les agressions d'origine anthropique sur le milieu marin côtier et leurs effets sur les écosystèmes coralliens et associés de la Martinique*. Observatoire du Milieu Marin Martiniquais.

Brévignon, C. (2003). *L'environnement atmosphérique de la Guadeloupe, de Saint-Barthélémy et Saint-Martin*. Météo-France, pp 1-92.

Businger, J. A., Wyngaard, J. C., Izumi, Y., and Bradley, E. F. (1971). Flux-profile relationships in the atmospheric surface layer. *J. Atmos. Sci*, 28 :181–189.

Buttifant, A., Mège, S., Marie, A., Delloue, X., and Vincent, C. (2008). *Réserve de biosphère de l'archipel de la Guadeloupe*. Réserve naturelle du Grand Cul-de-sac Marin, Guadeloupe.

Calif, R. (2005). *Mesure et analyse de la vitesse du vent sur un site de production d'énergie éolienne en Guadeloupe : Modèles pour la prévision sur les échelles de temps inférieures à l'heure.* PhD thesis, Université des Antilles et de la Guyane : Faculté des sciences exactes et naturelles.

Camel, V. and Claude, M. (1995). Trace enrichment method for the determination of organic pollutants in ambient air. *Journal of Chromatography*, 710 :3–19.

Challenger, F. (1951). Biological methylation. *Adv. Enzymol*, 12 :429–491.

Charlson, R. J., Lovelock, J. E., Andrae, M. O., and Warren, S. G. (1987). Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate. *Nature*, 326 :655–661.

Chassaing, P. (2000). *Turbulence en mécanique des fluides*. Cépaduès, pp 1-625.

Conangla, L., Cuxart, J., and Soler, M. R. (2008). Characterisation of the nocturnal boundary layer at a site in northern spain. *Boundary-Layer Meteorology*, 128 :255–276.

Crutzen, P. J., Heidt, L. E., Krasnec, J. P., Pollock, W. H., and Seiler, W. (1979). Biomass burning as a source of the atmospheric gases co, h2, n2o, ch3cl and cos. *Nature*, 282 :253–256.

Cutter, G. A. and Krahforst, C. F. (1988). Sulfide in surface waters of the western atlantic ocean. *Journal of Geophysical Research*, 15 :1393–1396.

Cutter, G. A. and Radford-Knoery, J. (1993). Carbonyl sulfide in two estuaries and shelf waters of the western north atlantic ocean. *Mar. Chem*, 43 :225–233.

De Bruin, H. A. R., Van den Hurk, B. J. J. M., and Kohsiek, W. (1993). A verification of some methods to determine the fluxes of momentum, sensible heat and water vapour using standard deviation and structure parameter of scalar meteorological quantities. *Boundary-Layer Meteorology*, 63 :231–257.

De Moor, G. (2006). *Couche limite atmosphérique et turbulence Les bases de la micrométéorologie dynamique*. Météo-France, pp 1-401.

de Parcevaux, S. and Hubert, H. (2007). *Bioclimatologie Concepts et applications*. Quae éditions, pp 1-708.

Delmas, R., Mégie, G., and Peuch, V. (2005). *Physique et chimie de l'atmosphère*. Belin, pp 1-639.

Dhonneur, G. (1978). *Traité de météorologie tropicale*. Direction de la météorologie, pp 1-151.

Dias, N. L. and Brutsaert, W. (1996). Similarity of scalars under stable conditions. *Boundary-Layer Meteorology*, 80 :355–373.

DRIRE (2006). Plan de protection de l'atmosphère pour l'ile-de-france 2005-2010. Technical report, Préfecture de la Région Ile-de-France.

Drobinski, P., Carlotti, P., Newsom, R. K., Banta, R. M., Foster, R. C., and Redelsperger, J. L. (2003). The structure of the near-neutral atmospheric surface layer. *American Meteorological Society*, pages 699–714.

Dyrssen, D. and Kremling, K. (1990). Increasing hydrogen sulfide concentration and trace metal behavior in the anoxic baltic waters. *Mar. Chem*, 30 :193–204.

Elliott, S., Liu, E., and Rowland, F. S. (1989). Rates and mechanisms for the hydrolysis of carbonyl sulfide in natural waters. *Environmental Science Technology*, 23 :458–461.

Fall, R., Albritton, D. L., Fehsenfeld, F. C., Kuster, W. C., and Goldan, P. D. (1988). Laboratory studies of some environmental variables controlling sulfur emissions from plants. *J. Atmos. Chem.*, 6 :341–362.

Feller, C. (1984). Etude des mécanismes d'association du soufre et des métaux avec les composés organiques du sol dans les premiers stades d'humidification des résidus végétaux (mangrove de guadeloupe). rapport final du projet soufre-matière organique. Technical report, ORSTOM Martinique.

Ferek, R. J. and Andrae, M. O. (1984). Photochemical production of carbonyl sulfide in marine surface waters. *Nature*, 307 :148–150.

Flock, O. R. and Andrae, M. O. (1996). Photochemical and non-photochemical formation and destruction of ocs and mesh in ocean waters. *Mar. Chem*, 54 :11–26.

Fritschen, L. and Gay, L. (1979). *Environmental Instrumentation.* New York, Springer.

Goldan, P. D., Kuster, W. C., L., A. D., and C., F. F. (1987). The measurement of biogenic sulfur emissions from soils and vegetation : three sites in the esatern united states revivited. *J. Atmos. Chem.*, 5 :439–467.

Grawlowski, F., Gierczak, T., Jezo, A., and Niedzielski, J. (1999). Desorption of water vapour in the solid sorbent used for the sampling of volatile organic compounds. *The Analyst*, 124 :1553–1558.

Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P. A. (1995). Global-model of natural volatile organic-compound emissions. *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 100 (D5) :8873–8892.

Guiral, D. (1999). *Les écosystèmes à Mangrove*. IRD.

Guyot, G. (1999). *Climatologie de l'environnement*. DUNOD, pp 1-525.

Herrmann, J. and Jaeschke, W. (1984). Measurements of h2s and so2 over the atlantic ocean. *J. Atmos. Chem.*, 1 :11–123.

Högström, U., Hunt, J. C. R., and Smedman, A. (2002). Theory and measurements for turbulence spectra and variances in the atmospheric neutral surface layer. *Boundary Layer Meteorology*, 103 :101–124.

Hicks, W. and Lamontagne, S. (2006). *A guide to sulfur gas emissions from wetlands and disposal basins : implications for salinity management*. CSIRO Land and Water.

Houël, G. (2009). Etimation du taux de dissipation d'énergie cinétique turbulente. Technical report, Polytechnique.

Howell, J. and Sun, J. (1999). Surface layer fluxes in stable conditions. *Boundary-Layer Meteorology*, 90 :495–520.

Hsieh, C. I. and Katul, G. G. (1997). Dissipation methods, taylor's hypothesis, and stability correction functions in the atmospheric surface layer. *Journal of Geophysical Research*, 102 :16,391–16,405.

Hunt, J. C. R. and Carlotti, P. (2001). Statistical structure at the wall of the high reynolds number turbulent boundary layer. *Flow Turbul. Combust.*, 66 :453–475.

Imbert, D., Bland, F., and Russier, F. (1988). *Les Milieux humides du littoral guadeloupéen*. Direction Régionale de la Guadeloupe.

Jackson, R. D., Idso, S. B., and Otterman, J. (1975). Surface albedo and desertification. *Science*, 189 :pp 1012 – 1015.

Jones, B. M. R., Burrows, J. P., Cox, R. A., and Penkett, S. A. (1982). Ocs formation in the reaction of oh with cs2. *Chem. Phys. Letter*, 88 :372–376.

Jorgensen, B. B., Hansen, M. H., and Ingvorsen, K. (1978). Sulfate reduction in coastal sediments and the release of h2s to the atmosphere. *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology*, 1 :245–253.

Kader, B. A. and Yaglom, A. M. (1990). Mean fields and fluctuation moments in unstably stratified turbulent boundary layers. *J. Fluid Mech.*, 212 :637–662.

Kaimal, J. and Finnigan, J. (1994). *Atmospheric Boundary Layer Flows Their Structure and Measurement*. Oxford University Press, Inc., pp 1-289.

Kaimal, J. C., Wyngaard, J. C., Haugen, D. A., Coté, O. R., Izumi, Y., Caughey, S. J., and Readings, C. J. (1976). Turbulence structure in the convective boundary layer. *J. Atmos. Sci*, 33 :2152–2169.

Katul, G., Porporato, A., Cava, D., and M., S. (2006). An analysis of intermittency, scaling, and surface renewal in atmospheric surface layer turbulence. *Elsevier Atmospheric research*, 215 :117–126.

Kesselmeier, J., Bode, K., Schäfer, L., Schebeske, G., Wolf, A., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Cicciolo, P., Frattoni, M., Dutaur, L., Fugit, J. L., Simon, V., and Torres, L. (1998). Simultaneous field measurements of terpene and isoprene emissions from two dominant mediterranean oak species in relation to a north american species. *Atmospheric Environment*, 32 (11) :1947–1953.

Kim, K. H. and Andrae, M. O. (1987). Carbon disulfide in seawater and the marine atmosphere over the north atlantic. *J. Geophys. Res.*, 92 :14733–14738.

Klawatsch-Carrasco, N. (2005). Etude, en atmosphère simulée, de la réactivité de trois composés biotiques d'impact atmosphérique majeur : l'isoprène, le mbo et le sabinène. Master's thesis, Université Paris7-Denis Diderot UFR de Chimie.

Laurent, M. (2009). Les écosystèmes bois coulés en mangrove : dynamique de colonisation et symbioses bactériennes liées à la production de sulfures. Master's thesis, Université Antilles Guyane.

Lhuillier, F., Moulut, O., and Protois, J. C. (2000). Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques (etude comparative). *INRS*, 179 :15–28.

Li, J. J. (2010). *Name Reactions : A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications*. Springer.

Lovelock, J. E. (1974). Cs2 and the natural sulphur cycle. *Nature*, 248 :625–626.

Mahrt, L. (1998). Stratified atmospheric boundary layers and breakdown of models. *J. Theor. Comp. Fluid Dyn*.

Mahrt, L. (1999). Stratified atmospheric boundary layers. *Boundary-Layer Meteorology*, 90 :375–396.

Malhi, Y. S. (1995). The significance of the dual solutions for heat fluxes measured by the temperature fluctuaion method in stable conditions. *Boundary-Layer Meteorology*, 74 :389–396.

Menut, L. (1997). *Etude expérimentale et théorique de la couche limite atmosphérique en agglomération parisienne*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.

Mille, G., Guiliano, M., Asia, L., Malleret, L., and Jalaluddin, N. (2006). Sources of hydrocarbons in sediments of the bay of fort de france (martinique). *Elsevier Chemosphere*, 64 :1062–1073.

Monin, A. S. and Yaglom, A. M. (1971). *Statistical fluid mechanics. Vol. 1. Mechanics of turbulence*. MIT Press, Cambridge, Mass., pp 1-769.

Munoz, D., Guiliano, M., Doumenq, P., Jacqot, F., Scherrer, P., and Mille, G. (1997). Long term evolution of petroleum biomarkers in mangrove soil (guadeloupe). *Pergamon Marine Pollution Bulletin*, 34 :868–874.

Nieuwstadt, F. T. M. (1984). The turbulent structure of the stable, nocturnal boundary layer. *J. Atmos. Sci*, 41 :2202–2216.

Panofsky, H. A. and Dutton, J. A. (1984). *Atmospheric Turbulence, Models and Methods for Engineering Applications*. John Wiley & Sons, pp 1-397.

parlement européen et le conseil de l'union européenne, L. (2001). Directive 2001/81/ce du parlement europÉen et du conseil. *Journal officiel des Communautés européennes*, pages 1–9.

Pennell, W. and Lemone, M. (1974). An experimental study of turbulence structure in the fair-weather trade wind boundary layer. *Journal of the atmospheric sciences*, 31 :1308–1323.

Rasmussen, R. A. (1972). What do the hydrocarbons from trees contribute to air pollution. *J Air Pollut. Control Assoc*, 22 :537–543.

Rasmussen, R. A., Khalil, M. A. K., and Hoyt, S. D. (1982). The oceanic source of carbonyl sulfide (cos). *Atmos. Environ.*, 16 :1591–1594.

Richards, P. J., Fong, S., and Hoxey, R. P. (1997). Anisotropic turbulence in the atmospheric surface layer. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 69-71 :903–913.

Saltzman, E. S. and Cooper, D. J. (1988). Shipboard measurements of atmospheric dimethylsulfide and hydrogen sulfide in the caribbean and gulf of mexico. *J. At*, 7 :191–209.

Simpson, J. H., Crawford, W. R., Rippeth, T. P., Campbell, A. R., and Cheok, J. V. S. (1996). The vertical stucture of turbulent dissipation in shelf seas. *Journal of Physical Oceanography*, 26 :1579–1590.

Slatt, B. J., Natusch, D. F. S., Prospero, J. M., and SA=avoie, D. L. (1978). Hydrogen sulfide in the atmosphere of the northern equatorial atlantic ocean and its relation to the global sulfur cycle. *Atmos. Environ.*, 12 :981–991.

Smedman, A. S. (1988). Observations of a multi-level turbulence structure in a very stable atmospheric boundary layer. *Boundary-Layer Meteorology*, 44 :231–253.

Stefels, J. (2000). Physiological aspects of the production and conversion of dmsp in marine algae and higher plants. *Journal of Sea Reseach*, 43 :183–197.

Stefels, J. and van Boekel, W. H. M. (1993). Production of dms from dissolved dmsp in axenic cultures of the marine phytoplankton species phaeocystis. *Marine Ecology*, 97 :11–18.

Steudler, P. A. and Peterson, B. J. (1984). Contribution of the sulfur form salt marshes to the global sulfur cycle. *Nature*, 311 :455–457.

Stull, R. B. (1988). *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Dordrecht, pp 1-438.

Troussier, F. and Locoge, N. (2004). Caractérisation du comportement spatio-temporel des composés organiques volatils en atmosphère urbaine et périurbaine. Etude 9, LCSQA, Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement.

Turner, S. M. and Liss, P. S. (1985). Measurements of various sulphur gases in a coastal marine environment. *J. Atmos. Chem.*, 2 :223–232.

Turner, S. M., Malin, G., and Liss, P. S. (1989). Dimethylsulfide and (dimethylsulfonio) propionate in european coastal and shelf waters. *Limnology and Oceanography*, pages 183–200.

Turner, S. M., Malin, G., Liss, P. S., Harbour, D. S., and Holligan, P. M. (1988). The seasonal variation of dimethyl-sulfoniopropionate concentrations in near-shore waters. *Limnology and Oceanography*, 33 :364–375.

Voordeckers, J. W., Starovoytov, V., and Vetriani, C. (2005). Caminibacter mediatlanticus sp. nov., a thermophilic, nitrate ammonifying bacterium isolated from a deep-sea hydrothermal vent on the mid-atlantic ridge. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 55 :773–779.

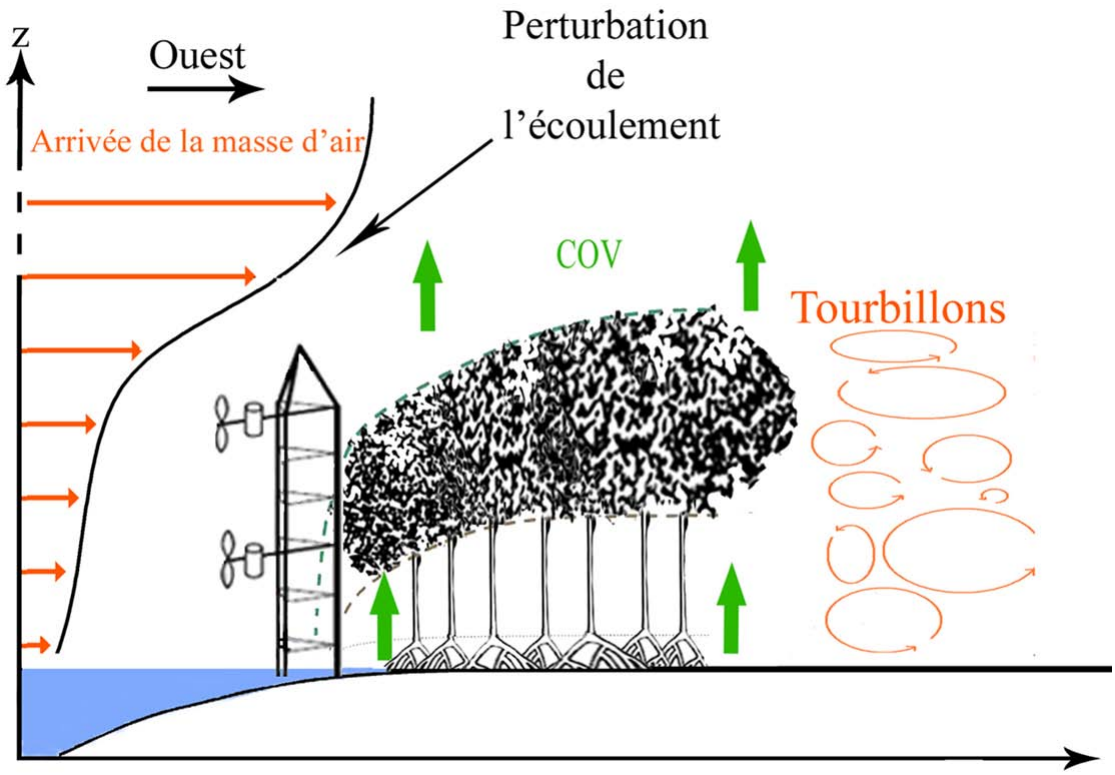
Wakeham, S. G. and Lee, C. (1988). Organic geochemistry of particulate matter in the ocean : Role of particles in oceanic sedimentary cycles. *Org. Geochem.*, 2 :4–6.

Wakeham, S. G., Lee, C., Farrington, J. W., and Gagosian, R. B. (1984). Biogeochemistry of particulate matter in the oceans : results from sediment trap experiments. *Deep-sea Res*, 31 :509–528.

Wang, J. and Mitsuta, Y. (1991). Turbulent structure and transfer characteristics in the surface layer of the heife gobi area. *J. Meteor. Soc. Japan*, 89 :587–593.

Watts, S. F. (2000). The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide. *Atmos. Environ.*, 34 :761–779.

Wyngaard, J. C. and Coté, O. R. (1972). Cospectral similarity in the atmospheric surface layer. *J. R. Meteorol. Soc.*, 98 :590–603.


z
Ouest
Arrivée de la masse d'air
Perturbation
de
l'écoulement
COV
Tourbillons