Etat de l'Environnement wallon

Etudes - Expertises

La destruction de la couche d'ozone et ses implications en Région wallonne

Dossier scientifique réalisé dans le cadre de l'élaboration du Rapport analytique 2006-2007 sur l'état de l'environnement wallon

Ce Rapport est réalisé sous la responsabilité exclusive de son auteur et n'engage pas la Région wallonne

Dr Emmanuel MAHIEU
Groupe Infra-Rouge de Physique Atmosphérique et Solaire
Département d'Astrophysique, de Géophysique et d'Océanographie
Université de Liège

Juin 2006

Emmanuel MAHIEU est chercheur dans le Groupe Infra-Rouge de Physique Atmosphérique et Solaire (GIRPAS) de l'Université de Liège. Il est spécialisé dans l'analyse et l'interprétation de données déduites d'observations solaires effectuées dans l'infrarouge à partir du sol et de l'espace, en vue de caractériser la composition chimique de l'atmosphère terrestre, d'établir sa variabilité et son évolution à long terme, et ce principalement aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord.
Impliqué dans plusieurs projets de recherche belges, européens et internationaux, il s'intéresse tout particulièrement à l'évolution des composés chlorés responsables de la destruction de l'ozone stratosphérique et des principales sources gazeuses émises au sol et participant à l'effet de serre. Ces recherches s'inscrivent respectivement dans le cadre des Protocoles de Montréal et de Kyoto.

Le **GIRPAS** est une unité de recherche du Département d'Astrophysique, de Géophysique et d'Océanographie de l'Université de Liège. Les activités du groupe consistent principalement en l'opération et la maintenance d'interféromètres installés depuis le début des années 1980 à la station scientifique internationale du Jungfraujoch (à 3580m d'altitude dans les Alpes suisses) de même qu'en l'analyse, l'interprétation et la valorisation des données ainsi déduites. En outre, le GIRPAS contribue également à l'analyse d'observations enregistrées par des instruments en orbite. Les activités passées et présentes du GIRPAS ont permis de constituer des bases de données observationnelles uniques, indispensables à la caractérisation à long terme de la composition de l'atmosphère terrestre, à la détection de changements susceptibles de l'affecter ainsi qu'aux implications de ceux-ci dans le contexte d'un développement durable.

Les Rapports sur “l’état de l’environnement wallon” sont établis par la Direction générale des Ressources naturelles et de l’Environnement (DGRNE) du Ministère de la Région wallonne, en étroite collaboration avec les universités et les centres de recherche francophones de Wallonie et de Bruxelles (Art. 5 du Décret du 21 avril 1994 relatif à la planification en matière d’environnement dans le cadre du développement durable).

Le 31 mai 2002, le Gouvernement wallon a adopté une convention -cadre pour financer la mise en place d’une coordination inter-universitaire, fondée sur une équipe scientifique permanente et sur un réseau d’expertise. Cette convention-cadre a été passée avec le Centre d’Etude du Développement Durable (CEDD) de l’Institut de Gestion de l’Environnement et d’Aménagement du Territoire (IGEAT) de l’Université Libre de Bruxelles (ULB). L’équipe scientifique est pluridisciplinaire et travaille avec la DGRNE qui assure la coordination générale. Les chercheurs comme les experts scientifiques sont issus de différentes universités.

http://environnement.wallonie.be/eew

Table des matières

TABLE DES MATIÈRES **3**

1. INTRODUCTION ET CONTEXTE **4**

1.1. CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DE L'ATMOSPHÈRE TERRESTRE 5
1.2. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ATMOSPHÈRE TERRESTRE 6

2. L'OZONE STRATOSPHÉRIQUE **8**

2.1. PRODUCTION ET DISTRIBUTION DE L'OZONE STRATOSPHÉRIQUE 9
2.2. LES CYCLES CATALYTIQUES DÉTRUISANT L'OZONE 13
La chimie des HO_x *14*
La chimie des NOx *14*
La chimie des ClOx *14*
La chimie des BrO_x *14*
2.3. MÉCANISMES SUPPLÉMENTAIRES DE DESTRUCTION DE L'OZONE 15
2.4. EVOLUTION RÉCENTE DE L'OZONE 17
2.5. IMPACTS DE LA DIMINUTION DE L'OZONE SUR LA BIOSPHÈRE 19

3. PRESSIONS SUR L'OZONE : LES COMPOSÉS HALOGÉNÉS DANS L'ATMOSPHÈRE TERRESTRE **20**

3.1. COMPOSÉS HALOGÉNÉS SOURCES 21
Les CFC et les HCFC *21*
Les halons *22*
Chlorures d'alcanes *22*
CH_3Cl *22*
3.2. MESURES DES CONCENTRATIONS DES COMPOSÉS HALOGÉNÉS SOURCES 22
3.3. INVENTAIRES D'ÉMISSIONS GLOBALES 25
3.4. EMISSIONS EN RÉGION WALLONNE 26
3.5. BILAN DU CHLORE ORGANIQUE 28
3.6. RÉSERVOIRS CHLORÉS DANS LA STRATOSPHÈRE 29
3.7. BILAN DU CHLORE INORGANIQUE 29
3.8. EVOLUTION DU BROME DANS LA STRATOSPHÈRE 31

4. RÉPONSES À LA PROBLÉMATIQUE **32**

4.1. LE PROTOCOLE DE MONTRÉAL, SES AMENDEMENTS ET AJUSTEMENTS 32
4.2. MISE EN APPLICATION EN RÉGION WALLONNE 34

5. PERSPECTIVES D'ÉVOLUTION DE LA COUCHE D'OZONE / CONCLUSIONS **36**

REMERCIEMENTS **38**

LISTE DES ACRONYMES **38**

BIBLIOGRAPHIE **39**

1. Introduction et contexte

L'ozone est une molécule composée de trois atomes d'oxygène (O_3). Présente dans l'atmosphère de la Terre en quantité réduite, principalement entre 20 et 50 km d'altitude, cette espèce joue pourtant un rôle essentiel en filtrant de façon significative la radiation solaire ultraviolette nocive pour les cellules des êtres vivants et réduisant la photosynthèse des plantes; l'ozone intervient également dans la stabilisation de la stratosphère en limitant les échanges verticaux dans cette région de l'atmosphère. On trouve également de l'ozone dans la troposphère. Sa présence est au contraire indésirable dans cette portion de l'atmosphère. En effet, il constitue un polluant des basses couches et présente un danger potentiel pour la santé humaine et la végétation (voir Blin *et al.* 2007. *La pollution photochimique*, rapport analytique 2006-2007 sur l'état de l'environnement wallon, 332-341).

Il est apparu avec de plus en plus d'évidence au cours des dernières décennies que l'atmosphère de la Terre, qui conditionne et influence au travers de maints processus la vie des organismes présents à sa surface, est loin d'être une entité inaltérable. L'augmentation de la population mondiale et l'industrialisation croissante, particulièrement au cours du XXe siècle, ont en effet eu des impacts importants et dommageables sur l'environnement. Ainsi, bien au-delà de la dégradation de la qualité de l'air résultant de la pollution des zones urbaines, perceptible immédiatement par tout un chacun et ayant un impact défavorable tant sur la qualité de la vie que sur la santé, il faut se préoccuper plus encore de processus conduisant à des changements progressifs subtils et insoupçonnés jusqu'à il y a peu, et dont les effets pourraient être irréversibles à l'échelle planétaire. Les exemples en sont nombreux :

- rejet massif de gaz à effet de serre qui conduisent à un réchauffement global et à des perturbations du climat,
- utilisation intensive de produits de synthèse halogénés qui endommagent la couche d'ozone stratosphérique,
- modifications dans l'affectation des sols (déforestation, assèchement de zones marécageuses) qui perturbent elles aussi les équilibres complexes du système climatique,
- ...

L'atmosphère terrestre constitue une des composantes de l'écosystème terrestre, aux côtés de la biosphère continentale, marine, des océans,... Des nombreuses interactions qui les lient naît un équilibre fragile qu'il convient de préserver afin d'assurer la pérennité de chacune de ces entités.

1.1. Caractéristiques physiques de l'atmosphère terrestre

La figure 1-1 reproduit la variation de la pression et de la température depuis la surface de la Terre jusqu'à 100 km d'altitude. La pression atmosphérique, de l'ordre de 1013 hPa (1hPa = 1mb) au niveau de la mer, décroît de manière exponentielle avec l'altitude; à titre indicatif, elle vaut 100 hPa, 10 hPa et 1 hPa, respectivement vers 15 km, 30 km et 45 km.

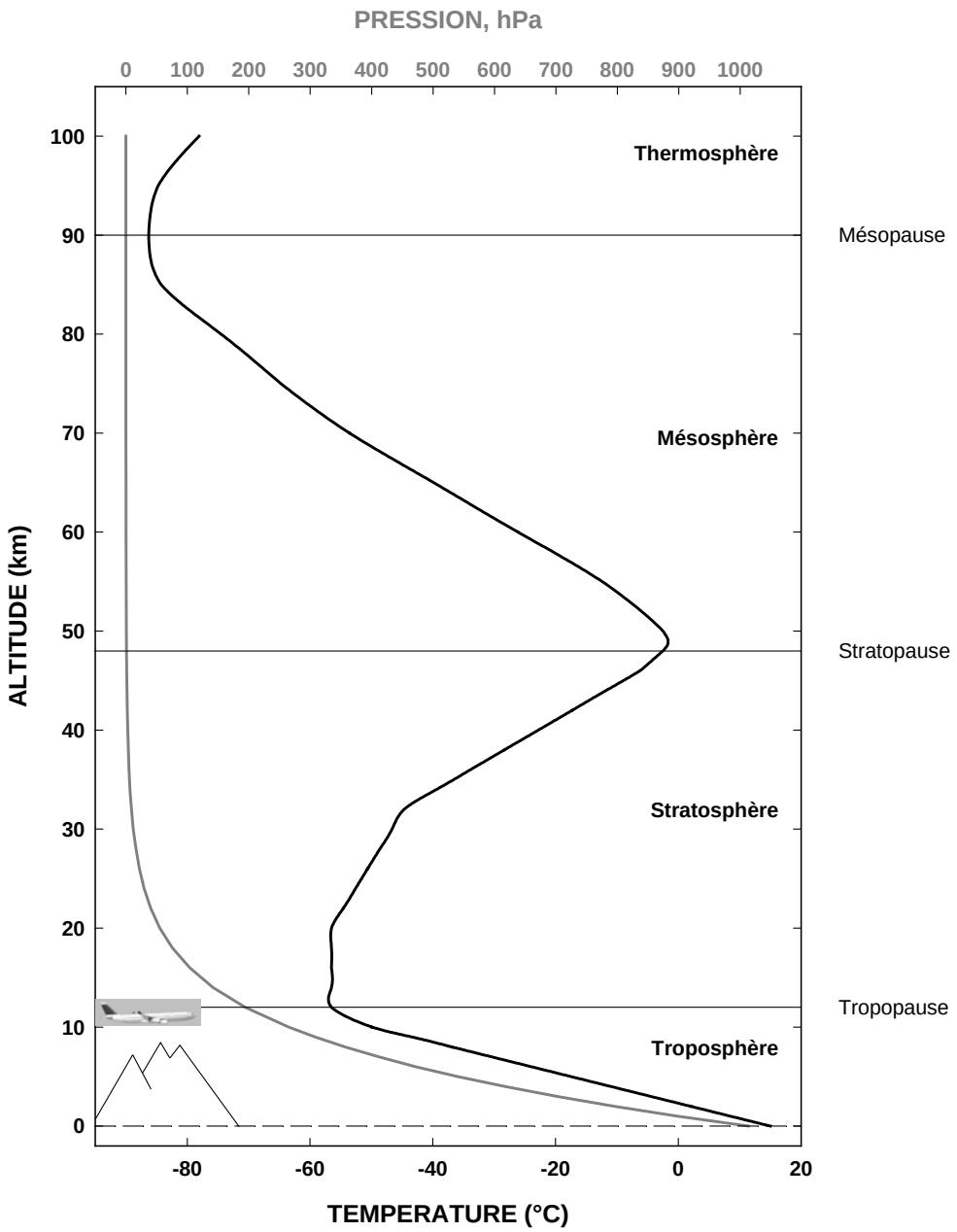

FIGURE 1 - 1 Variations de la pression (en gris, axe supérieur) et de la température (en noir, axe inférieur) avec l'altitude, correspondant à des conditions standard aux latitudes moyennes. Les différentes zones constituant l'homosphère (la troposphère, la stratosphère et la mésosphère) ainsi que les frontières les délimitant, définies sur base de la structure thermique, sont également reproduites.

La variation de la température avec l'altitude ou "structure thermique" est plus spécifique, les particularités de celle-ci ont conduit à la définition de différentes zones caractéristiques de l'atmosphère. En fonction du signe du gradient de température, on distingue successivement à partir du sol:

(i) la *troposphère* dans laquelle la température diminue avec l'altitude jusqu'à une première inversion du gradient qui se produit à une altitude qui varie avec la latitude et la saison; ce palier appelé la *tropopause*, se situe à environ 12 km aux latitudes moyennes, mais varie entre 6 km aux pôles et 18 km à l'équateur;

(ii) la région suivante, la *stratosphère*, s'étend jusqu'à 50 km (la *stratopause*); elle est caractérisée par un gradient de température positif et par une grande stabilité verticale des masses d'air qui contraste avec la troposphère; la convection y est beaucoup plus faible et la plupart des mouvements des masses d'air sont horizontaux, ce qui conduit à une stratification différenciant les différents niveaux d'altitude;

(iii) entre 50 et 90 km s'étend la *mésosphère* qui présente un gradient analogue à la troposphère (la température diminue donc à nouveau avec l'altitude); cette région est également le siège de forts mouvements verticaux induisant un mélange et une homogénéisation rapide. L'ensemble troposphère - stratosphère - mésosphère constitue l'*homosphère*.

(iv) Au-delà de la *mésopause*, on trouve la *thermosphère* où la température augmente à nouveau avec l'altitude et dépend fortement de l'activité solaire, au même titre que d'autres paramètres physico-chimiques caractérisant cette région de l'atmosphère.

1.2. Composition chimique de l'atmosphère terrestre

L'atmosphère de la terre est essentiellement constituée d'un mélange d'azote (N_2) et d'oxygène (O_2), ces deux molécules occupent près de 99 % du volume total dans une atmosphère sèche. Ces constituants, dits *majoritaires*, sont répartis de façon homogène au travers de l'homosphère, tant verticalement qu'horizontalement. L'ozone fait partie des constituants *minoritaires*, aux cotés de la vapeur d'eau (H_2O), du dioxyde de carbone (CO_2), du méthane (CH_4), de l'hydrogène (H_2), de l'oxyde nitreux (N_2O) et du monoxyde de carbone (CO). Des concentrations typiques pour ces divers constituants atmosphériques sont indiquées au tableau 1-1.

Constituant atmosphérique		VMR (air sec)	%Vol (air sec)
Majoritaire	Azote (N_2)	0.7808 ppv	78,08%
	Oxygène (O_2)	0.2095 ppv	20,95%
Minoritaire	Dioxyde de carbone (CO_2)	380 ppmv	0,038%
	Ozone stratosphérique (O_3)	1 – 10 ppmv	~0,0005%
	Méthane (CH_4)	1.80 ppmv	0,00018%
	Vapeur d'eau (H_2O)	Très variable	
	Hydrogène (H_2)	550 ppbv	0,000055%
	Oxyde nitreux (N_2O)	312 ppbv	0,0000312%
	Monoxyde de carbone (CO)	40 – 225 ppbv	~0,000013%

TABLE 1 - 1 L'amplitude des changements saisonniers affectant les concentrations des constituants minoritaires est très variable. Le monoxyde de carbone présente une réactivité chimique élevée, en particulier vis-à-vis du radical hydroxyle (OH, espèce réactive, véritable détergent de la troposphère). Ceci se traduit par une durée de vie assez courte évaluée à 2 mois; en conséquence, ce composé présente une variation latitudinale et saisonnière importante. Au cours de l'année, son taux de mélange peut doubler aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord. Par comparaison, les variations saisonnières de CO_2 et de CH_4 sont de l'ordre de quelques %. Les concentrations des divers composés sont indiquées sous la forme de taux de mélange et de pourcentages en volume (moyens) respectivement dans la troisième et la quatrième colonne.

L'abondance d'un constituant atmosphérique est généralement exprimée en termes de taux de mélange (en anglais : *volume mixing ratio*, vmr); celui-ci correspond à la fraction de volume occupé par les molécules de l'espèce considérée par rapport au volume unitaire d'air sec :

$$vmr_i = \frac{V_i}{V_{tot}}$$

exprimé en part par million-volume (ppmv : 10^{-6}), part par milliard-volume (ppbv : 10^{-9}) ou part par trillion-volume (pptv :10^{-12}).

On utilise également la notion de colonne verticale. Cette dernière est obtenue en intégrant le nombre de molécules de l'espèce considérée contenu dans une colonne verticale de section unitaire; elle est généralement exprimée en molécules/cm^2. Notons que dans le cas de l'ozone, on utilise fréquemment l'unité "Dobson": un Dobson correspond à l'épaisseur, en centièmes de millimètre, que représenterait la couche d'ozone dans les conditions de pression et de température "standard" [1] *(1 Dobson = 2,7 $\times 10^{16}$ molécules/cm^2).*

Les taux de mélange moyens des constituants minoritaires donnés dans la Table 1-1 présentent une gamme de concentrations étendue, comprises entre 40 ppbv (ou 0,04 ppmv) pour le CO et 380 ppmv pour le CO_2. L'atmosphère terrestre contient en outre un grand nombre de constituants en traces. Leurs faibles concentrations ne doivent pas nous conduire à négliger les effets qu'ils peuvent avoir sur notre environnement. Aux composés carbonés

[1] Soit 1000 hPa et 0°C. Dans ces conditions, 300 unités Dobson d'ozone correspondraient donc à une couche atmosphérique de 3 mm d'épaisseur.

(C_2H_6, C_2H_2, H_2CO,…), azotés (NO, NO_2, HNO_3,…), soufrés (SO_2,…) s'ajoutent les composés halogénés, c'est-à-dire porteur d'un ou plusieurs halogènes (fluor, chlore, brome ou iode).

Ces derniers sont fortement liés à la problématique de la destruction de l'ozone stratosphérique. Aux cours des dernières décennies, l'éventail des composés halogénés présents dans la troposphère a été fortement modifié suite à l'utilisation intensive de produits de synthèse qui a conduit à leur libération massive dans l'atmosphère, plus ou moins retardée selon l'application. Du fait de leur stabilité élevée, ces produits sont caractérisés par des durées de vie atmosphérique relativement longues et vont donc influencer le milieu durant de nombreuses années après leur rejet dans l'atmosphère. Parmi ces composés, nous trouvons les chlorofluorocarbones (CFC : CCl_2F_2 ou CFC-12, CCl_3F ou CFC-11, CCl_2FCClF_2 ou CFC-113,...), les hydrochlorofluorocarbones (HCFC : $CHClF_2$ ou HCFC-22, CH_3CCl_2F ou HCFC-141b,...), les halons ($CBrClF_2$ ou H-1211, $CBrF_3$ ou H-1301,...), certains dérivés chlorés d'alcanes (CH_3CCl_3, CCl_4, ...), les hydrofluorocarbones (HFC : CH_2FCF_3 ou HFC-134a,...) et les perfluorocarbones (PFC : CF_4 ou PFC-14, C_2F_6 ou PFC-116,...).

2. L'ozone stratosphérique

Malgré sa faible abondance, l'ozone (O_3) joue un rôle très important dans l'atmosphère terrestre. Vers 1930, les premières déterminations de sa distribution verticale ont montré que 90 % de l'ozone est contenu dans une couche de la stratosphère s'étendant d'environ 15 à 35 km d'altitude. La Figure 2-1 reproduit les distributions verticales mensuelles moyennes d'O_3 obtenues en janvier, avril, juillet et octobre 1994 par l'instrument américain HALOE (HALogen Occultation Experiment) dans une bande de latitudes centrée sur Bruxelles (50,8ºN).

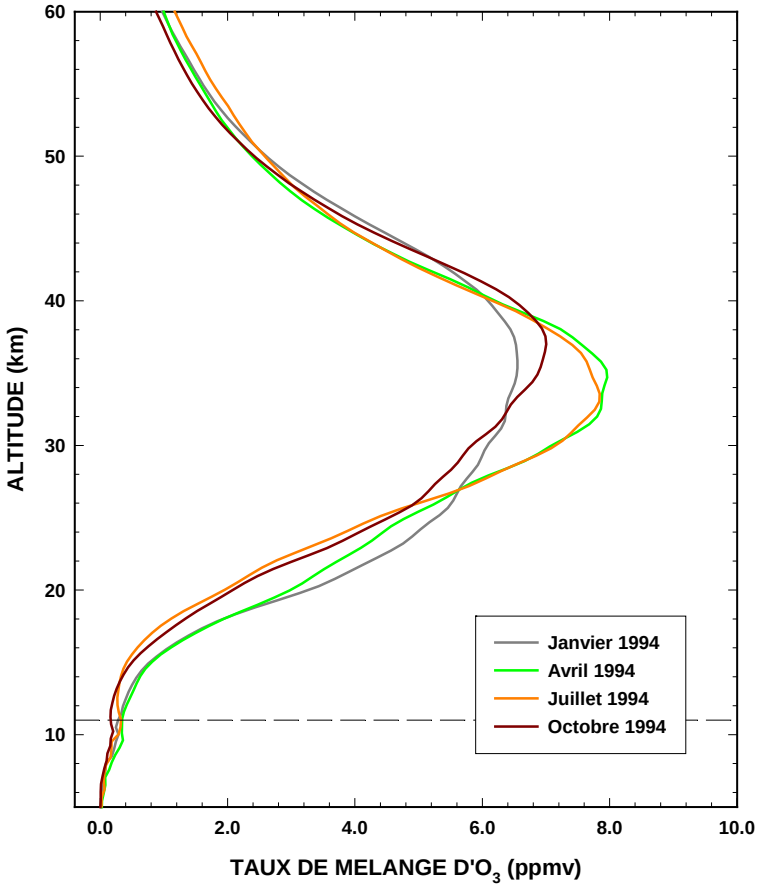

FIGURE 2-1 Moyennes mensuelles zonales de la distribution de l'ozone déduites d'observations effectuées par l'instrument HALOE à bord du satellite UARS (Upper Atmosphere Research Satellite) entre 46 et 56ºN, en janvier, avril, juillet et octobre 1994.

On observe que le maximum de concentration se situe vers 35 km, mais que son altitude et son amplitude varient avec la saison. Cette répartition de l'ozone en fonction de l'altitude indique qu'il n'est pas émis à la surface de la Terre comme les autres constituants minoritaires, mais qu'il est principalement formé photochimiquement dans la stratosphère. L'ozone est cependant également présent dans la troposphère, en quantité plus réduite. Cette présence dans la basse atmosphère résulte soit de transferts dynamiques de masses d'air de la stratosphère vers la troposphère, soit de la photo-oxydations sous l'action du rayonnement solaire UV[2] de précurseurs présents dans l'air ambiant tels les oxydes d'azote et les composés organiques volatils (COV) dont l'origine est essentiellement anthropique. La présence de l'ozone dans la troposphère est hautement indésirable; en tant qu'oxydant puissant, il représente un danger pour la santé des populations au-delà d'un seuil de concentration de 100-120 ppbv. Irritant pour les voies respiratoires et participant à l'effet de serre, il est en outre néfaste à la croissance des plantes et participe à la dégradation des forêts et des matériaux. En Région wallonne, un réseau (http://www.irceline.be) est chargé de sa surveillance, il a pour mission d'avertir la population en cas de dépassements des seuils d'information et d'alerte respectivement fixés à 180 µg/m^3 et 240 µg/m^3 (soit ~ 90 et 120 ppbv à 20°C et 1 000 hPa) (voir Blin *et al.* 2007. *La pollution photochimique*, rapport analytique 2006-2007 sur l'état de l'environnement wallon, 332-341).

L'ozone stratosphérique, au contraire, joue un rôle bénéfique en absorbant le rayonnement UV dans la gamme de 240 à 320 nm (bandes de Hartley). Il limite ainsi la propagation des radiations UV-B et –C jusqu'à la surface de la Terre et préserve la biosphère de la frange la plus énergétique de ce rayonnement nocif. Outre ce rôle d'écran protecteur pour la vie sur Terre, l'ozone participe au réchauffement de la stratosphère en réémettant, sous forme de chaleur, l'énergie absorbée dans l'UV et dans le visible (bandes de Chapuis) et confère ainsi à la stratosphère sa structure thermique particulière caractérisée par un gradient de température positif.

2.1. Production et distribution de l'ozone stratosphérique

Dès 1930, Chapman, un mathématicien et géophysicien britannique, propose la première théorie photochimique expliquant la présence d'ozone dans la stratosphère. Selon cette théorie, l'ozone est formé par photodissociation[3] UV de l'oxygène moléculaire (O_2) en oxygène atomique, ce phénomène prenant place principalement dans les tropiques et aux latitudes moyennes durant l'été, là où le rayonnement solaire est le plus intense. Le mécanisme de Chapman consiste en une série de réactions en compétition :

R1	$O_2 + h\upsilon \rightarrow O + O$	à des longueurs d'onde $\lambda < 242$ nm
R2	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	réaction peu probable dans la stratosphère; M représente principalement N_2, qui absorbe l'excès d'énergie
R3	$O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$	
R4	$O_3 + O \rightarrow 2\ O_2$	recombinaison
R5	$O_3 + h\upsilon \rightarrow O_2 + O$	photodissociation ou photolyse

[2] Rayonnement ultraviolet (UV) : radiation électromagnétique de longueur d'onde plus courte que le visible, mais plus longue que les rayons-X. On subdivise fréquemment les UV selon les trois gammes suivantes: les UV-A (315-380 nm), UV-B (280-315 nm) et UV-C (< 280 nm), d'énergie croissante.

[3] Photodissociation ou photolyse : réaction chimique au cours de laquelle une molécule est rompue sous l'effet d'un photon (constituant élémentaire de la lumière).

La première réaction (R1) conduit à la formation d'oxygène atomique; elle se produit en présence de photons (hυ) de longueurs d'onde (λ=1/υ, υ= fréquence) inférieures à 242 nm. Des études en laboratoire ont montré que la deuxième réaction (R2) est négligeable dans la stratosphère; la troisième réaction (R3) conduit à la formation d'ozone; M catalyse la réaction en absorbant le surplus d'énergie de vibration, ce qui permet la stabilisation de la molécule d'ozone. La destruction de l'ozone intervient par recombinaison (R4) ou par photodissociation (R5). On définit souvent O_x, l'oxygène impair, comme la somme des concentrations d'ozone et d'oxygène atomique (O_3+O). Nous constatons que R1 conduit à sa formation, R4 à sa destruction. R3 et R5 sont deux réactions rapides dans la stratosphère (de l'ordre de quelques minutes) qui influent sur sa répartition. Une représentation simplifiée du mécanisme de production de l'ozone est illustrée à la Figure 2-2.

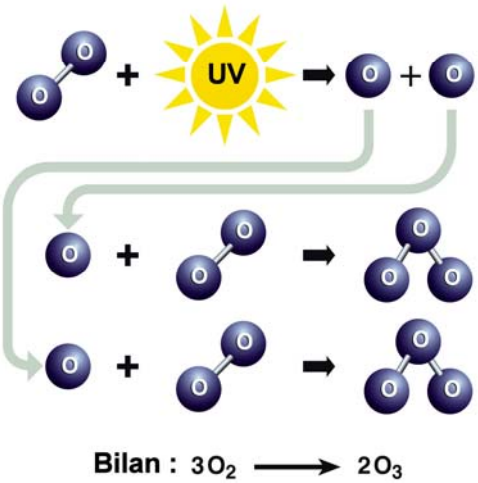

FIGURE 2-2 Représentation simplifiée de la production d'ozone.

Parallèlement à ces travaux théoriques, les mesures de la colonne d'ozone effectuées à l'aide de spectromètres UV s'intensifient et s'organisent autour du réseau Dobson, du nom de ce chercheur britannique qui, en 1924, mit au point le premier spectrographe UV spécifiquement destiné à la mesure de l'ozone. Dès 1930, ce réseau offre une couverture quasi globale qui permet de mettre en évidence les fortes variations saisonnières, latitudinales mais aussi journalières de la colonne d'ozone. Aujourd'hui encore, le réseau Dobson est à la base des mesures globales d'ozone effectuées à partir du sol. L'année géophysique internationale (1957) a contribué à intensifier les observations systématiques tandis qu'un grand nombre d'autres techniques ont été progressivement mises au point dans le but d'étudier l'ozone de manière approfondie, en particulier sa répartition verticale et géographique ainsi que des tendances l'affectant à court, moyen et long terme. Citons, par exemple, les ballons-sondes lancés régulièrement au départ d'un grand nombre de stations (dont celle du plateau d'Uccle depuis 1969), les LIDARS (*LIght Detection And Ranging*), les radiomètres dans le domaine des micro-ondes. Dès la fin des années 1970, les instruments satellisés comme TOMS (*Total Ozone Mapping Spectrometer*), SBUV (*Solar Backscatter Ultraviolet Spectrometer*), SAGE (*Stratospheric Aerosol and Gas Experiment*), augmentent encore les capacités de surveillance de notre atmosphère. En guise d'illustration, la Figure 2-3 reproduit les colonnes totales mensuelles moyennes d'O_3 (DU) déterminées par TOMS en 1997; elle permet d'apprécier l'importante couverture offerte par un seul instrument en orbite.

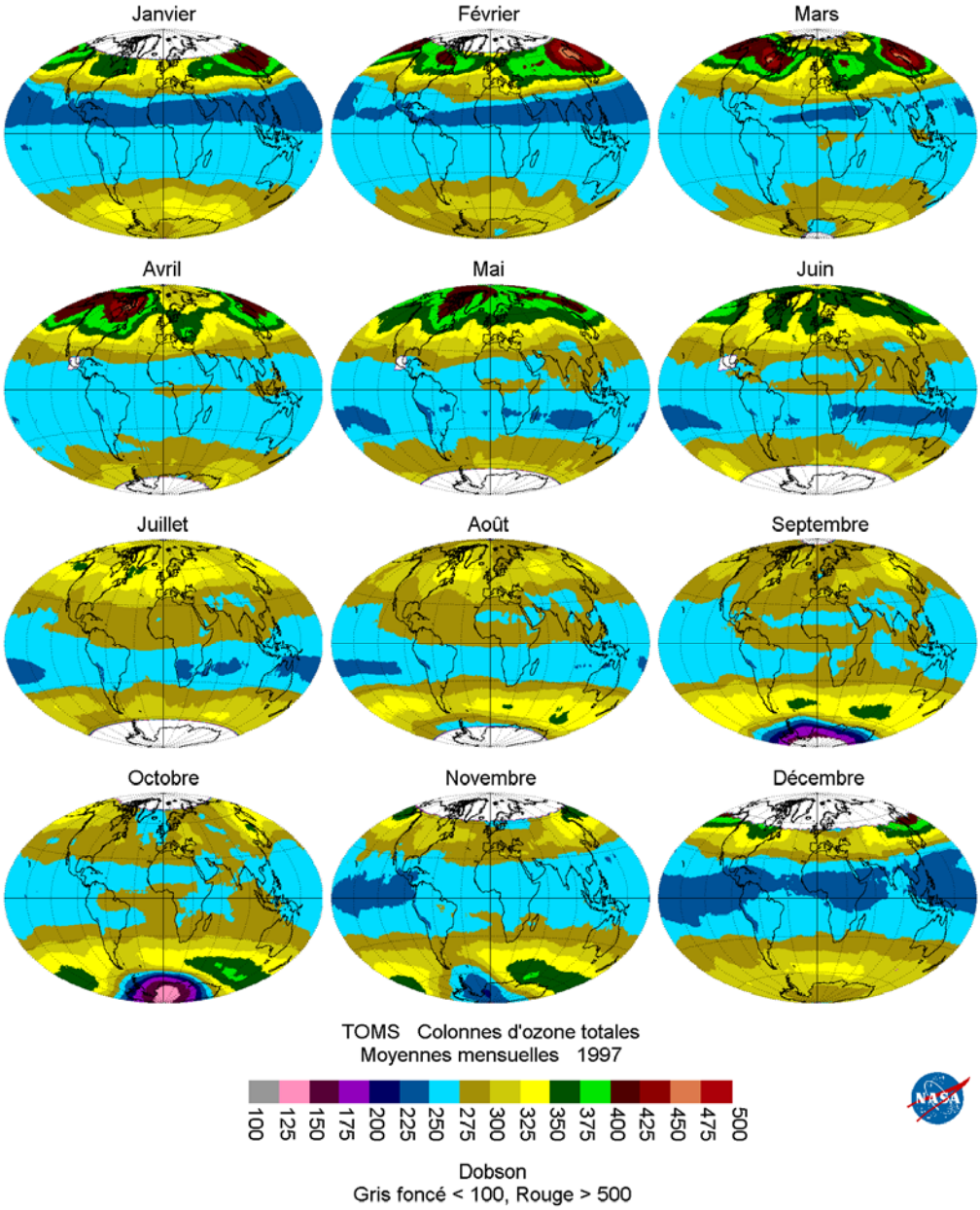

FIGURE 2-3 Moyennes mensuelles de la colonne totale d'ozone déterminée en 1997 de manière globale par l'instrument satellisé TOMS [NASA Goddard Space Flight Center].

La Figure 2-4 est extraite du rapport n° 44 de l'Organisation Météorologique Mondiale [OMM, 1999]; elle confronte les colonnes totales d'O_3 déterminées en fonction de la latitude et de la saison à l'aide des stations au sol et des satellites pour les périodes indiquées. Outre l'accord généralement bon qui se dégage de cette comparaison, on note également que :

(i) les maxima (400-450 DU) sont enregistrés durant l'hiver et le début du printemps aux hautes latitudes nord alors que les minima (250-300 DU) se situent dans les tropiques tout au long de l'année,

(ii) la diminution sensible de la colonne de O_3 entre 1964-1976 et 1985-1997 principalement durant l'hiver aux hautes latitudes nord et sud,

(iii) la présence récurrente depuis 1985 du "trou d'ozone" dans l'Antarctique (<220 DU) au cours des mois de septembre et d'octobre.

La répartition géographique de l'ozone illustrée dans la Figure 2-4 peut à priori surprendre: les colonnes minimales (à l'exception de l'hiver Antarctique) sont en effet observées dans les tropiques tout au long de l'année, alors qu'il s'agit du lieu privilégié de production d'O_3 du fait de l'irradiance solaire qui y est maximale.

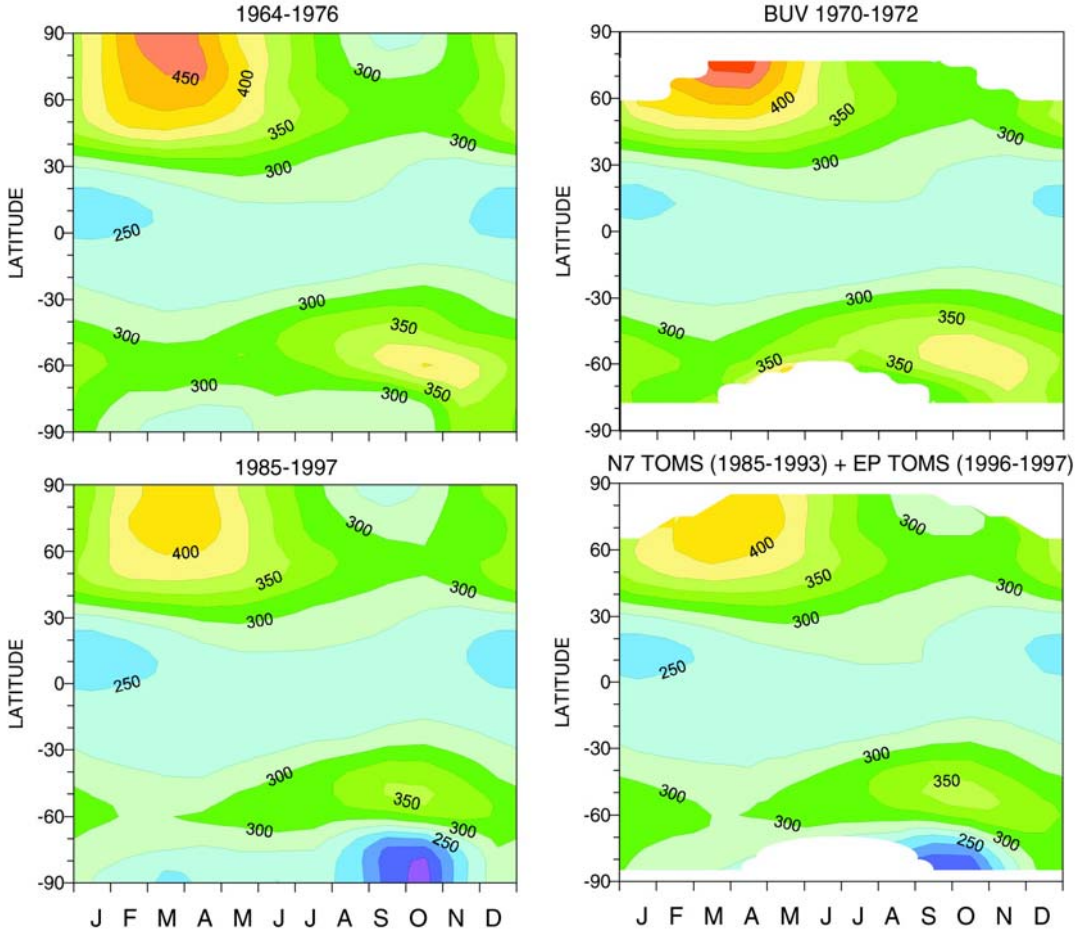

FIGURE 2-4 Représentation des colonnes totales d'ozone (en unité Dobson, DU) en fonction de la latitude et de la saison déterminées par les stations au sol (à gauche) et par les instruments BUV à bord de Nimbus-4 et TOMS successivement à bord de Nimbus-7 et de Earth Probe. La partie supérieure reproduit les observations effectuées durant les années soixante et septante alors que les observations équivalentes pour la période 1985-1997 sont présentées en-dessous [OMM, 1999].

Cette répartition géographique s'explique par la circulation et la dynamique méridionale qui caractérise la stratosphère; celle-ci est illustrée de façon schématique à la Figure 2-5. On note que les parcelles d'air originaires de la troposphère pénètrent dans la stratosphère au niveau de la tropopause tropicale; elles s'élèvent ensuite dans la stratosphère pour glisser progressivement vers les pôles au niveau des latitudes moyennes. Ensuite, ces parcelles d'air descendent aux hautes latitudes durant l'hiver. La durée de vie chimique de l'oxygène impair (O_x), qui est de plusieurs jours à plusieurs mois est compatible avec les temps de transport caractéristiques de la stratosphère. La répartition de l'ozone résulte donc de sa redistribution par ces importants transports de masses d'air vers les pôles, ceux-ci se produisant principalement durant l'hiver. De plus, l'accumulation d'ozone au niveau des pôles est encore favorisée au cours de la nuit polaire par l'absence de lumière et donc de photodissociation (photolyse) (R5).

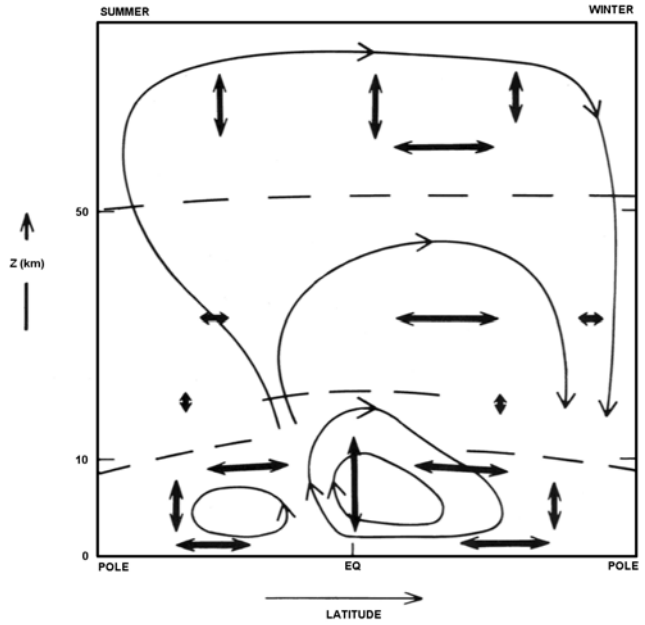

FIGURE 2-5 Représentation schématique des principaux processus de transport zonaux moyens intervenant dans la troposphère, la stratosphère et la mésosphère. Les flèches simples identifient les transports méridionaux moyens alors que les flèches doubles épaisses distinguent les phénomènes de diffusion à grande échelle responsables du mélange horizontal et vertical des masses d'air [OMM, 1986].

2.2. Les cycles catalytiques détruisant l'ozone

La théorie de Chapman, décrite précédemment, explique la présence d'ozone en faisant intervenir des processus purement photochimiques auxquels prennent part des photons suffisamment énergétiques et l'oxygène sous diverses formes moléculaires et atomique. La distribution verticale de l'ozone peut ainsi être expliquée qualitativement alors que sa répartition géographique est influencée de façon importante par la circulation stratosphérique. Cependant, le mécanisme proposé par Chapman conduit à prédire des colonnes d'ozone trop élevées par rapport à celles observées (de l'ordre d'un facteur 2) et il ne permet pas de rendre compte de la très grande variabilité journalière de l'ozone, particulièrement aux hautes latitudes. A titre indicatif, cette variabilité peut atteindre jusqu'à 50 % aux hautes latitudes et près de 30 % aux latitudes moyennes par exemple à Payerne, Suisse (46,8°N).Il s'agit donc d'identifier des mécanismes de destruction de l'ozone complémentaires aux réactions R4 et R5, permettant de réconcilier théorie et observations.

Au cours des cinquante dernières années, différents cycles catalytiques détruisant l'ozone ont été identifiés; ils peuvent être représentés de la manière suivante :

$$O_3 + X \rightarrow XO + O_2$$
$$XO + O \rightarrow X + O_2$$

Bilan: $O_3 + O \rightarrow 2O_2$

Ces cycles aboutissent donc à la conversion d'oxygène impair en oxygène moléculaire alors que le catalyseur, noté X, est restitué au terme de ces réactions; il peut donc influencer la concentration d'ozone tout en étant présent en plus faibles quantités. Les principaux cycles catalytiques affectant l'ozone stratosphérique sont décrits ci-après en respectant l'ordre chronologique de leur découverte.

La chimie des HO_x

En 1950, Bates et Nicolet ont décrit le rôle de l'hydrogène dans la destruction de l'ozone. Le radical hydroxyle (OH) est produit dans la stratosphère par oxydation de la vapeur d'eau, du méthane et de l'hydrogène moléculaire ; au-dessus de 40 km, le rôle joué par les HO_x dans la destruction de l'ozone est prépondérant; il s'effectue par l'intermédiaire de plusieurs cycles catalytiques que nous ne détaillerons pas ici.

La chimie des NOx

Paul Crutzen a démontré en 1970 le rôle important du cycle catalytique impliquant les oxydes d'azote (NO_x). De manière analogue aux O_x et HO_x, on définit les NO_x constitués du monoxyde et du dioxyde d'azote, respectivement NO et NO_2.
NO est produit dans la stratosphère par oxydation du protoxyde d'azote (N_2O, un gaz à effet de serre), constituant minoritaire de notre atmosphère. NO participe ensuite au travers de différents cycles à la conversion de l'oxygène impair en oxygène pair, et donc à la destruction de l'ozone.

La chimie des ClOx

Chronologiquement, les cycles impliquant le chlore ont été identifiés en troisième lieu, en 1974, simultanément par Stolarski et Cicerone ainsi que par Molina et Rowland. Le chlore est naturellement présent dans la stratosphère suite à la photolyse du chlorure de méthyle (CH_3Cl). Toutefois, l'augmentation importante du chlore dans la stratosphère durant les dernières décennies a résulté de la photodissociation des chlorofluorocarbones (CFC ou "Fréons®"), principalement les CFC-11 (CCl_3F) et CFC-12 (CCl_2F_2). En effet, la très grande stabilité de ces produits et leur utilisation intensive en réfrigération, dans des matériaux d'isolation, comme gaz propulseurs (aérosols),... font qu'ils s'accumulent dans la troposphère après usage. Ils diffusent ensuite lentement vers la stratosphère où ils sont photodissociés en libérant du chlore actif capable de détruire l'ozone. A concentrations égales, ce mécanisme est 5 à 6 fois plus efficace dans la destruction de O_3 que le cycle NO_x.

Il faut également prendre en compte d'autres cycles qui font intervenir des espèces hybrides contenant simultanément du chlore et de l'azote comme le nitrate de chlore ($ClONO_2$), ou du chlore et de l'hydrogène comme l'acide hypochloreux (HOCl). Ces espèces constituent, au même titre que HCl, des réservoirs chlorés stables.

La chimie des BrO_x

Le brome est également impliqué dans la destruction de l'ozone, il se propage dans la stratosphère sous forme de bromure de méthyle (CH_3Br) ou de halons (tels $CBrClF_2$, $CBrF_3$...) après émission au niveau de la surface par des processus naturels ou anthropiques. Ces composés bromés y sont dissociés et on observe une chimie analogue à celle du chlore conduisant à la formation des espèces actives Br et BrO. Par contre, il n'existe pas de réservoirs stables pour le brome (HBr et $BrONO_2$ sont rapidement photolysés); en conséquence, on estime que, à concentrations égales, le Br est de l'ordre de cinquante fois plus efficace que le chlore dans la destruction de l'ozone.

En définitive, nous constatons que la quantité d'ozone présente dans la stratosphère est régie par un grand nombre de réactions intervenant dans le cycle de Chapman (production/destruction) et dans différents cycles catalytiques (destruction; HO_x, NO_x, ClO_x et BrO_x). La situation se complique encore du fait des multiples couplages existant entre ces différents cycles; couplages qui entraînent la formation d'espèces mixtes telles que $ClONO_2$,

HOCl,... Ces composés, s'ils sont sans effet direct sur la destruction de l'ozone, constituent des réservoirs d'espèces actives.

La prédiction de la quantité d'ozone stratosphérique nécessite donc la prise en compte de toutes ces réactions et couplages identifiés à ce jour ainsi que des phénomènes de transport qui interviennent de manière non négligeable dans sa redistribution. Cet exercice complexe est réalisé à l'aide de modèles à 3 dimensions incorporant la chimie et le transport des masses d'air (3-D CTM pour *Chemical Transport Model*).

En intégrant les connaissances les plus récentes (constantes de réaction, distributions et abondances des réactifs,...), les contributions relatives des différents mécanismes impliqués dans le contrôle photochimique de l'ozone ont été réévaluées. La Figure 2-6 reproduit les taux de destruction de l'ozone relatifs à chacun des cycles catalytiques (O_x, HO_x, NO_x, ClO_x) en fonction de l'altitude, à l'exception de celui basé sur les BrO_x qui ne joue un rôle significatif qu'en dessous de 25 km. On remarque que ces taux de destruction varient fortement avec l'altitude. Ainsi, au-dessus de 50 km, les HO_x interviennent pour plus de 70 % dans la destruction de l'ozone stratosphérique, les O_x pour près de 20 % et les ClO_x pour 10 %; vers 40 km, les NO_x interviennent pour 40 %, les ClO_x pour 25 %, les HO_x et les O_x pour moins de 15 % dans la disparition de l'ozone. Le cycle impliquant les NO_x devient prépondérant vers 30 km alors que celui des HO_x est à nouveau prédominant en deçà de 20 km d'altitude.

Si l'influence du cycle des ClO_x peut apparaître mesurée, en particulier en regard de celle des NO_x qui est déterminante vers 30-35 km, une altitude où les concentrations en ozone sont maximales, plusieurs ensembles d'observations indépendantes mettent toutefois en évidence une diminution significative de O_3 de (7,4±1,0) %/décennie intervenant vers 40 km. Les modèles montrent que les localisations verticales et méridionales ainsi que l'ampleur de ce déclin sont compatibles avec l'accumulation de Cl anthropique dans la haute stratosphère.

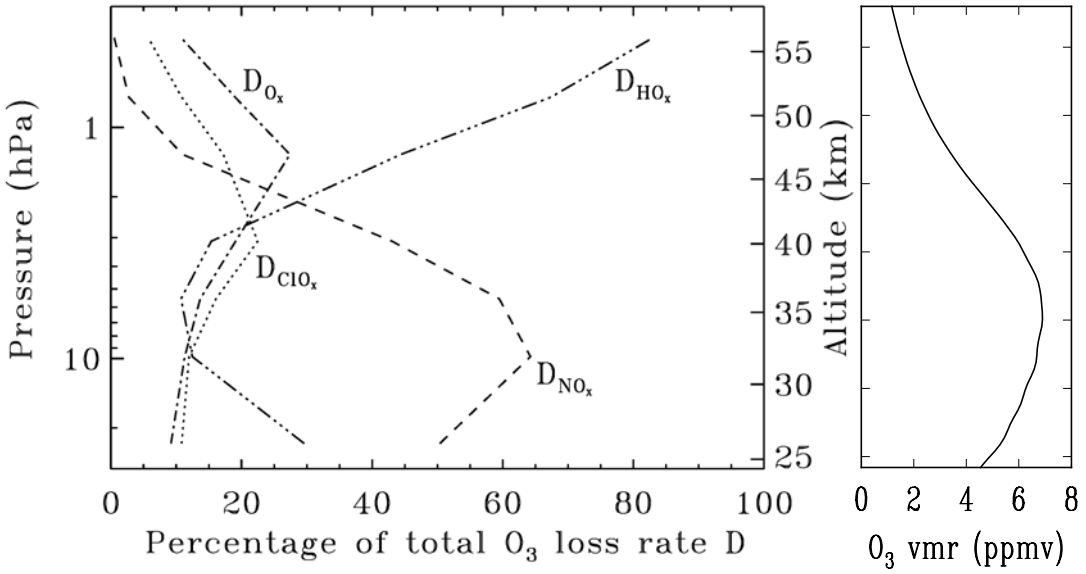

FIGURE 2-6 Le calcul des taux de destruction de l'ozone est effectué pour janvier 1994 à 25°S [OMM, 1999]. Un profil de distribution typique d'ozone est reproduit à droite.

2.3. Mécanismes supplémentaires de destruction de l'ozone

La photochimie en phase gazeuse, homogène, que nous avons évoquée jusqu'à présent conduit à une destruction progressive, lente et relativement uniforme de l'ozone. La mise en évidence par Farman du "trou d'ozone" au-dessus de la station de Halley Bay dans

l'Antarctique a rendu indispensable l'identification de mécanismes supplémentaires permettant d'expliquer les destructions massives de O_3, localisées tant géographiquement que verticalement. Des exemples en sont reproduits aux Figures 2-3 et 2-4.

La structure et la composition chimique de la stratosphère polaire subissent de profondes modifications au cours de l'hiver. L'absence de lumière provoque un refroidissement aux pôles et l'important gradient de température qui en résulte induit un fort courant méridional qui s'infléchit en un courant circumpolaire sous l'effet de la force de Coriolis. Ces vents zonaux isolent assez efficacement les masses d'air polaires, et provoquent ainsi la formation d'un vortex arctique ou antarctique. Les conséquences de ce phénomène sont multiples: les masses d'air ainsi isolées voient leur température diminuer de manière importante en l'absence de rayonnement solaire et d'échange; elles subissent une contraction verticale, aussi appelée subsidence. A des températures inférieures à 200°K (-73°C), des particules de glace mais aussi d'acide nitrique tri-hydraté ($HNO_3.3\ H_2O$, *Nitric Acid Trihydrate*, NAT) se forment entre 12 et 25 km d'altitude. Ces nuages stratosphériques polaires (*Polar Stratospheric Clouds*, PSC) constituent, avec les aérosols stratosphériques sulfatés présents globalement (*Stratospheric Sulfate Aerosols*, SSA, gouttelettes liquides constituées de H_2SO_4/H_2O) les deux catégories principales de particules stratosphériques; elles sont le siège de réactions hétérogènes[4] susceptibles de modifier fortement la composition physico-chimique de la stratosphère. La Table 2-1 reprend les principales réactions hétérogènes impliquées. Ces réactions, qui se produisent aussi bien au sein des gouttelettes d'aérosols qu'à la surface des cristaux, conduisent à la conversion des espèces chlorées réservoirs en espèces chlorées actives: en présence de lumière, le Cl_2 ainsi produit sera rapidement photodissocié pour former du ClO. Ce dernier pourra détruire l'ozone de manière très efficace, et ce d'autant plus que sa formation intervient dans une gamme d'altitude où se situe le maximum du profil de distribution verticale d'O_3. De plus, la production d'acide nitrique (HNO_3) est favorisée via la réaction R7 et une fraction importante de HNO_3 peut passer en phase solide sous forme de NAT. Les équilibres sont donc déplacés et aboutissent à la dénitrification de la stratosphère (N_2O_5 est lié aux autres oxydes d'azote); la concentration en NO_2 diminue fortement, empêchant le piégeage de ClO en $ClONO_2$ réservoir, ce qui accentue encore l'effet d'activation.

$HCl + ClONO_2 \rightarrow HNO_3 + Cl_2$	(R 6)
$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$	(R 7)
$ClONO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HOCl$	(R 8)
$HOCl + HCl \rightarrow H_2O + Cl_2$	(R 9)

TABLE 2-1 Principales réactions se produisant à la surface des cristaux ou au sein des gouttelettes d'aérosols.

Si le vortex antarctique s'avère extrêmement stable, la topographie plus irrégulière dans l'Arctique le long des trajectoires empruntées par les courants ouest-est circumpolaires implique plus d'instabilité et de perturbations. Le vortex polaire arctique est ainsi sujet à des distorsions, des dislocations ou des décentrages plus fréquents pouvant conduire à des déplacements de masses d'air polaires jusqu'aux latitudes moyennes plus peuplées.

Avant de conclure cette section, mentionnons encore que l'ozone peut être affecté par l'augmentation des aérosols sulfatés résultant de l'injection de SO_2 dans la stratosphère lors d'une éruption volcanique intense. Les gouttelettes de H_2SO_4 qui se forment ensuite vont être le siège de réactions hétérogènes analogues à celles se produisant au sein des PSC. Les mesures satellitaires à long terme effectuées par TOMS ont permis de mettre en évidence des diminutions significatives des quantités moyennes d'ozone entre 50ºS et 50ºN, respectivement

[4] Réaction hétérogène : réaction chimique faisant intervenir des réactifs sous plusieurs phases (gazeuse, liquide, solide).

de ~ 2% et ~ 4% suite aux éruptions de El Chichòn (Mexique, mars 1982) et du Mont Pinatubo (Philippines, juin 1991); les effets de ces éruptions s'étant prolongés pendant 2 à 3 ans.

2.4. Evolution récente de l'ozone

Les sections précédentes ont permis de montrer que de nombreux facteurs sont susceptibles d'influer sur les concentrations d'ozone stratosphérique, il est en outre apparu que des constituants en très faibles quantités pouvaient avoir des impacts mesurables et dommageables. Au cours des dernières décennies, toute une série de pratiques tant domestiques qu'industrielles ou agricoles ont joué un rôle dans la diminution de la couche d'ozone, en conduisant à l'émission vers l'atmosphère de composés azotés, chlorés ou bromés. Grâce aux nombreux instruments chargés de sa surveillance, tant au sol qu'à bord de plates-formes satellitaires, l'évolution récente de l'ozone a pu être précisément enregistrée permettant de caractériser l'ampleur des diminutions qui l'ont affecté en fonction du temps ainsi que leurs localisations sur le globe.

Une des conséquences les plus spectaculaires a déjà été évoquée, la destruction massive d'ozone durant l'hiver austral au-dessus du continent antarctique. Ce que l'on appelle communément le trou d'ozone (par définition: zones pour lesquelles les colonnes totales de O_3 sont inférieures à 220 DU) n'a ainsi cessé de voir sa superficie croître pour passer de 5 à 25 millions de km^2 entre 1985 et 2001 (OMM, 2003) ; tandis que les colonnes moyennes enregistrées dans cette région en octobre sont passées de ~ 320 à 100-120 DU entre la fin des années 1970 et nos jours, soit une réduction de l'ordre d'un facteur 3 (figure 2-7). L'analyse de profils de distribution verticale indique en outre que les destructions s'opèrent principalement entre 15 et 22 km, là où se forment les PSC, conduisant à la disparition quasi-complète de l'ozone dans cette gamme d'altitude.

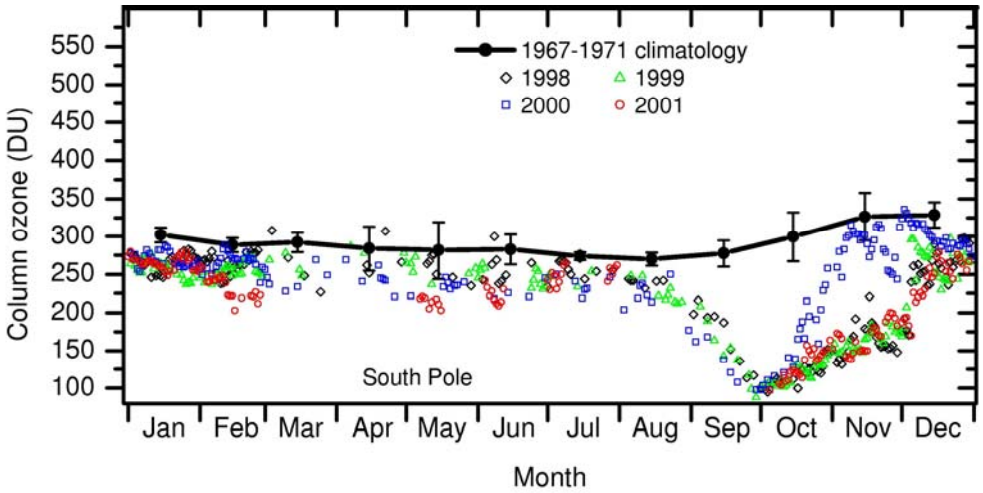

FIGURE 2-7 Evolution saisonnière récente de la colonne d'ozone au-dessus du pôle sud en comparaison de la situation qui prévalait à la fin des années 1970 (trait épais) [Figure 3-1 du rapport OMM 2002].

Pour les raisons évoquées dans la section précédente, la variabilité des conditions météorologiques prévalant dans l'Arctique (en particulier des températures stratosphériques) est bien plus grande que dans l'Antarctique; les conditions nécessaires à la formation des PSC et/ou à leur persistance n'y sont pas systématiquement réunies. On n'assiste donc pas à une évolution aussi régulière et répétée des destructions d'ozone au pôle nord, l'amplitude de ces destructions est moindre et elles ne sont apparues de façon significative que plus tard, au cours de l'hiver 1994/1995. A titre de comparaison, les concentrations d'ozone ont été

réduites de 70 % à 20 km et les colonnes de 20 à 25 % au cours de l'hiver arctique 1999/2000, considéré comme sévère, alors que les pertes d'ozone enregistrées en 1998/1999 et 2000/2001 ont été bien moins importantes.

Le contraste important entre les pertes d'ozone enregistrées aux deux pôles résulte donc des conditions physico-chimiques relativement dissemblables qui règnent dans ces zones extrêmes de notre planète. Pour ce qui concerne les latitudes moyennes et équatoriales bien plus peuplées, la situation est encore différente. Le rapport n° 47 de l'OMM conclut à une conservation des quantités d'ozone dans les zones de production privilégiées que sont les tropiques (25°N-25°S) et à une diminution moyenne de 3 % et 6 % des colonnes d'ozone par rapport au niveau de référence (1980) respectivement pour les latitudes 35-60°N et 35-60°S.

Les mesures de colonnes totales d'ozone déduites d'observations à long terme menées à Uccle depuis plus de 30 ans par l'Institut Royal Météorologique (IRM-KMI) à l'aide de spectrophotomètres sont reproduites à la figure 2-8. Cette série temporelle nous informe sur la décroissance de la colonne d'ozone qui a caractérisé les années postérieures à 1980. Par rapport à la moyenne des années 1972-1980, on a enregistré une diminution moyenne de la colonne d'ozone de -(0,28±0,05) %/an sur la période 1981-1996, soit une perte totale cumulée de l'ordre de 5 % sur ces 15 années. Il est en outre intéressant de constater que les plus fortes décroissances se sont produites en hiver et au printemps. L'analyse des profils de distribution mesurés par ballons-sondes au départ de la même station a montré sans ambiguïté que les pertes d'ozone ont essentiellement affecté la basse stratosphère. Au contraire, les mêmes chercheurs ont indiqué que l'ozone troposphérique avait lui augmenté entre 1969 et 2001 à des vitesses supérieures à 1%/an, en considérant les périodes automnales.

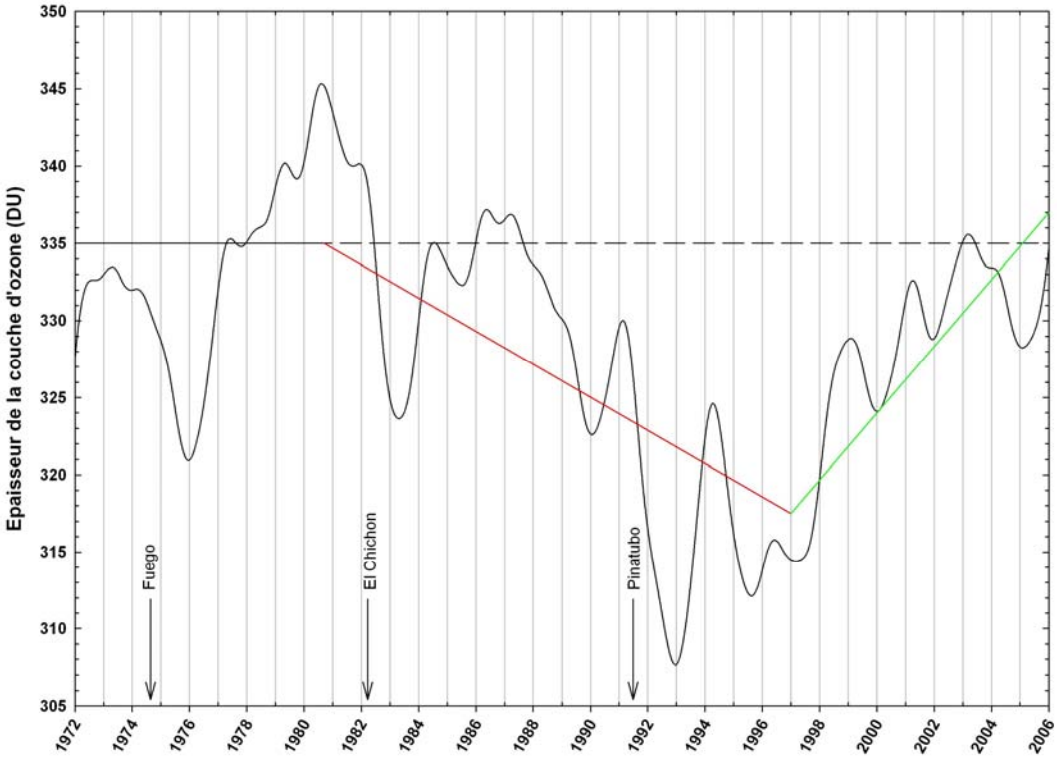

FIGURE 2 – 8 Evolution à long terme de la colonne totale d'ozone au-dessus de Uccle [IRM-KMI]. Les tendances moyennes ayant affecté l'ozone depuis 1980 sont représentées par des droites.

La série temporelle de la station d'Uccle nous indique en outre que les années 1997-2005 ont été caractérisées par une tendance à une récupération de l'ozone. Cette tendance, même si elle est encourageante, doit être interprétée avec prudence car elle ne s'est manifestée que sur une

période relativement courte de 9 ans. C'est particulièrement vrai pour un constituant présentant une variabilité naturelle importante, il s'agira donc d'impérativement confirmer cette amélioration par des mesures supplémentaires.

2.5. Impacts de la diminution de l'ozone sur la biosphère

Même si l'ozone stratosphérique n'est pas le seul facteur influençant la fraction de radiation UV-B atteignant la surface de la terre, les changements significatifs de son abondance depuis 1980 ont nécessairement eu des conséquences. La relation inverse existant entre ces grandeurs a été démontrée sur base de mesures effectuées à Uccle, ces résultats sont présentés à la figure 2-9. Ces mêmes mesures ont indiqué un accroissement des doses UV enregistrées à midi, la tendance globale indique une augmentation de 0,55 %/an entre 1989 et 2006. Ici encore, il sera important d'étendre la série temporelle afin de préciser et de valider cette tendance.

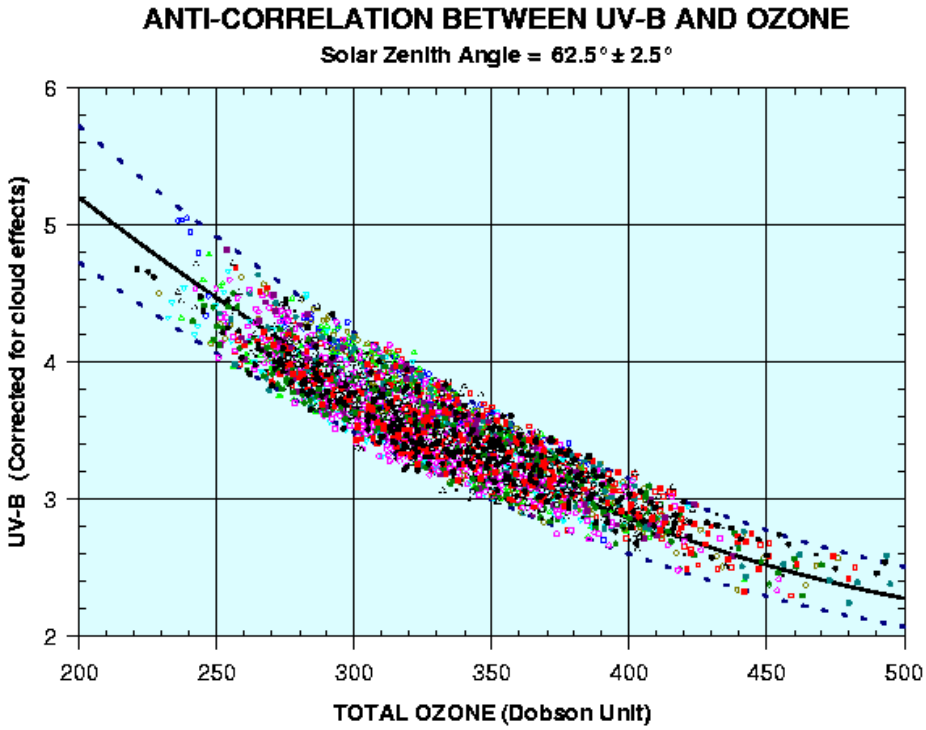

FIGURE 2 – 9 Anti-corrélation entre rayonnement UV-B et colonne d'ozone, basée sur des mesures effectuées à Uccle entre 1993 et 2006 (IRM-KMI).

En se fondant sur des mesures effectuées à plus de 10 stations réparties aux hautes et moyennes latitudes des deux hémisphères, les experts du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) indiquent dans leur rapport de synthèse (2003) que le rayonnement UV a commencé à croître au début des années 1980, atteignant à ce jour entre 6 % et 14 % d'augmentation. Etant donné les nombreux facteurs à considérer (nébulosité, contenu en aérosols, pollution locale,…), il est difficile d'établir avec précision la part de cette augmentation due à la diminution de l'ozone stratosphérique; le PNUE indique cependant que dans certains des sites, environ la moitié de cet accroissement peut être attribué aux modifications observées au niveau des colonnes d'ozone.

Or, les conséquences de l'augmentation des doses UV-B au niveau du sol sont nombreuses et variées. Les effets néfastes de l'exposition excessive des organismes vivants et des matériaux aux UV-B ont logiquement fait l'objet de nombreuses études. Ces dernières ont montré que

l'augmentation des UV-B résultant d'une diminution de l'ozone de 10 % conduisait chez l'homme, au niveau mondial, à :

(i) une augmentation des cancers de la peau évaluée à 300.000 cas supplémentaires par an,
(ii) 1,6 à 1,75 millions de nouveaux cas de cataracte chaque année dans le monde,
(iii) un possible affaiblissement du système immunitaire tant chez les individus à peau claire que foncée, avec comme conséquence une vulnérabilité plus grande aux attaques des maladies infectieuses.

Les animaux sont susceptibles de subir les mêmes effets, en particulier au niveau des yeux. Le rayonnement UV-B est également un frein à la croissance et à la photosynthèse de certaines espèces végétales comme le riz, le maïs, le tournesol… En outre, les effets des UV-B peuvent se faire sentir jusqu'à 20 m en dessous de la surface de l'eau claire où ils endommagent les formes de vie microscopiques comme le plancton, les larves de poisson, les crevettes, les crabes et les algues marines. Le phytoplancton est à la base de la chaîne alimentaire, toute dégradation l'affectant provoque une perte de biomasse pour tous les organismes vivants situés en aval de cette chaîne. Enfin, une augmentation de la quantité d'UV-B atteignant la surface de la terre induit des risques accrus de dégradation des bâtiments, bois, plastiques, peintures et emballages dont le vieillissement est accéléré sous l'action de ces rayonnements.

3. Pressions sur l'ozone : les composés halogénés dans l'atmosphère terrestre

C'est au début des années 1970 que virent le jour les premières préoccupations de la communauté scientifique liées à la chimie atmosphérique des composés halogénés. Après avoir développé un détecteur qui lui a permis d'effectuer les premières mesures de CFC-11 dans l'air, Lovelock montra en 1973 que ce composé était présent de manière globale à raison d'environ 60 pptv, alors que ses émissions étaient principalement localisées dans l'hémisphère Nord. En considérant l'adéquation entre les émissions et les concentrations relevées, il conclut que la grande stabilité du CFC-11 lui permet de s'accumuler dans l'atmosphère et que le transport en assure la répartition globale. En 1974, Molina et Rowland d'une part, Stolarski et Cicerone de l'autre, émettent quasi simultanément l'hypothèse selon laquelle la photolyse des CFC dans la stratosphère conduirait à la libération d'atomes de chlore capables d'éroder la couche d'ozone via le cycle catalytique ClO_x. Les inquiétudes suscitées par ces travaux seront renforcées par la mise en évidence, au printemps 1984, du "trou d'ozone" au-dessus de l'Antarctique par Joseph Farman du British Antarctic Survey.

Suite à ces découvertes inquiétantes, de nombreux moyens d'observations atmosphériques et d'investigations en laboratoire ont été mis en œuvre. Le but était de déterminer la présence, l'abondance, la répartition et la durée de vie des composés halogénés dans l'atmosphère terrestre, d'en surveiller les évolutions individuelles, d'en déduire les charges totales en Cl dans la troposphère et dans la stratosphère et d'en établir quantitativement les impacts sur la couche d'ozone.

Le chlore n'est toutefois pas seul en cause: le brome intervient lui aussi dans la destruction de l'ozone stratosphérique via le cycle BrO_x. Par contre, le fluor est rapidement piégé sous forme d'acide fluorhydrique (HF), très stable dans la stratosphère, ce qui le rend inoffensif vis-à-vis de O_3. L'iodure de méthyle (CH_3I) est la principale source iodée observée dans la couche limite planétaire; très rapidement photolysé, son transfert dans la stratosphère est peu

probable et il est généralement admis que l'iode est un composé halogéné qui a très peu d'impact sur la couche d'ozone.

3.1. Composés halogénés sources

Les composés halogénés sources ou organiques sont émis à la surface de la terre par différents processus, certains naturels, d'autres industriels, agricoles ou domestiques. Quant aux composés inorganiques (ou réservoirs), objets des sections 3.3 et 3.4, ils résultent de la transformation des composés organiques lors de réactions ayant leur siège dans la haute troposphère et la stratosphère.

Les CFC et les HCFC

Les composés sources les plus importants sont incontestablement les CFC. Il s'agit de composés carbonés saturés perhalogénés contenant simultanément du chlore et du fluor; leur formule chimique est donc du type $C_nCl_mF_q$, où (m+q)=2n+2. Les CFC présentent des propriétés physiques et thermodynamiques extrêmement intéressantes: ils sont non toxiques, ininflammables, stables, inodores, ..., ce qui en a fait des composés de choix dans de nombreuses applications industrielles et domestiques qui ont connu un fort développement après les années 1950. Des quantités importantes de CFC-12 et de CFC-11, mais aussi de CFC-113, CFC-114 ($CClF_2CClF_2$) et CFC-115 (C_2ClF_5), ont donc été produites par l'industrie chimique au cours des dernières décennies. Les CFC-11 et -12 ont été très largement utilisés comme gaz propulseurs (bombes aérosols), dans la réfrigération, les systèmes de conditionnement d'air, comme agents d'expansion des mousses d'isolation et d'emballage,...

Le CFC-113 a pour sa part été utilisé intensivement pour le nettoyage des composants électroniques au moment de leur assemblage. L'utilisation à grande échelle de ces différents CFC a conduit à des émissions importantes dans la troposphère où, en raison de leur grande stabilité (durée de vie de plusieurs dizaines d'années), ils se sont accumulés puis ont diffusé dans la stratosphère. C'est dans cette couche de l'atmosphère qu'ils sont photodissociés sous l'influence du rayonnement solaire de courtes longueurs d'onde et qu'ils libèrent leurs éléments constitutifs dont le Cl et le F. Outre l'effet nuisible vis-à-vis de l'ozone stratosphérique lié à la libération de Cl, les CFC présentent de fortes et larges absorptions dans l'IR qui en font de puissants gaz à effet de serre, avec des potentiels de réchauffement global élevés (voir Guns et Perrin. 2007. *Les changements climatiques*, rapport analytique 2006-2007 sur l'état de l'environnement wallon, 298-315).

C'est cependant leur potentiel de destruction vis-à-vis de la couche d'ozone qui a motivé le bannissement progressif de la production et de l'utilisation des CFC (Protocole de Montréal et ses Amendements et Ajustements successifs, voir point 4.1). Ce bannissement a eu comme conséquence immédiate la nécessité de mettre au point des produits de substitution capables de remplir les mêmes fonctions, tout en étant économiquement rentables et en présentant des impacts négatifs aussi faibles que possible sur la santé et l'environnement. Ces recherches ont abouti à la production et à la commercialisation de nouveaux produits, les hydrochlorofluorocarbones ou HCFC. Contrairement aux CFC, les HCFC présentent une ou plusieurs liaisons C–H sensible(s) à l'oxydation; cette réactivité supérieure par rapport aux CFCs conduit à une destruction importante de ces composés dans la troposphère, ce qui aboutit à réduire la fraction d'entre eux capable d'atteindre la stratosphère. En outre, les HCFC contiennent un nombre restreint d'atomes de Cl par molécule: les plus importants d'entre eux, le HCFC-22 et le HCFC-142b (CH_3CClF_2), sont porteurs d'un seul atome de Cl; le HCFC-141b de deux. De par le but recherché en tant que substituts, le champ d'applications de cette famille de composés est assez semblable à celui des CFC.

Les halons

Les halons sont des composés carbonés polyhalogénés contenant du brome; principalement utilisés comme agents d'extinction des feux/incendies, ils sont d'origine purement anthropique. Généralement dépourvus de liaisons C–H, ils présentent des durées de vie suffisamment longues (dix ans et plus) pour leur permettre d'atteindre la stratosphère où ils seront photodissociés et à même de contribuer de manière significative au bilan du Br stratosphérique. Le halon le plus abondant est le H-1211 ($CBrClF_2$), sa concentration troposphérique actuelle est proche des 4.3 pptv. Le H-1301 ($CBrF_3$) est le deuxième plus abondant avec une concentration de 3.1 pptv.

Chlorures d'alcanes

D'autres composés industriels contribuent également de manière significative au bilan du Cl dans la troposphère; le CH_3CCl_3 (1,1,1-trichloro-éthane, ou methyl-chloroforme) a été utilisé en très grande quantité comme solvant de nettoyage tandis que le tétrachlorure de carbone (CCl_4) intervenait essentiellement comme réactif dans la synthèse des CFC-11 et -12.

CH_3Cl

Le CH_3Cl demeure le composé chloré le plus abondant dans la troposphère. Malgré sa durée de vie relativement courte estimée à un peu plus d'un an, il convient de considérer sa contribution au bilan du Cl organique; celle-ci s'avère toutefois relativement constante du fait qu'aucune tendance significative n'affecte les concentrations de ce composé.

3.2. Mesures des concentrations des composés halogénés sources

L'inventaire des composés chlorés organiques se fonde principalement sur des mesures de concentrations effectuées *in situ* au niveau du sol. Celles-ci sont réalisées de façon régulière dans le cadre de réseaux mondiaux disposant de stations localisées en différents points du globe. Citons ALE/GAGE/*AGAGE (Atmospheric Lifetime Experiment / Global Atmospheric Gases Experiment / Advanced, Global Atmospheric Gases Experiment*) et NOAA/ESRL (*National Oceanic and Atmospheric Administration / Earth System Research Laboratory*, Etats-Unis).

La Table 3-1 résume les données relatives aux espèces mentionnées ci-dessus [basée sur des données parues récemment dans le rapport n° 50 de l'OMM], classées par familles et par ordre d'abondances décroissantes. On y trouve, en regard de la formule chimique et du nom usuel du composé, les concentrations globales moyennes mesurées par AGAGE, pour 2000, 2003 et 2004; la dernière colonne indique les durées de vie en années des différents composés, également extraites du rapport OMM 2006.

Composé	Nom usuel	Concentration (pptv)			Durée de vie en années
		2000	2003	2004	
Composés chlorofluorocarbonés, CFC					
CCl_2F_2	CFC-12	543	544,2	543,8	100
CCl_3F	CFC-11	260,6	254,9	253,1	45
CCl_2FCClF_2	CFC-113	81,8	79,6	78,7	85
$CClF_2CClF_2$	CFC-114	17,21	17,24	17,31	300
$CClF_2CF_3$	CFC-115	8,1	8,26	8,34	1700
Composés hydrochlorofluorocarbonés, HCFC					
$CHClF_2$	HCFC-22	142,8	159	163,9	12
$CH3CClF_2$	HCFC-142b	12,46	14,74	15,38	17,9
CH_3CCl_2F	HCFC-141b	12,82	16,7	17,42	9,3
$CHClFCF_3$	HCFC-124	1,4	1,63	1,64	5,8
Halons					
$CBrClF_2$	H-1211	4,12	4,28	4,33	16
$CBrF_3$	H-1301	2,95	3,04	3,15	65
Dérivés chlorés d'alcanes ou chloroalcanes					
CH_3Cl		532,1	523,4	527,8	1,0
CCl_4		96,4	93,5	92,6	20
CH_3CCl_3		45,6	26,5	22	5
Total Cl (somme pondérée)		**3397**	**3325**	**3310**	

TABLE 3-1 Inventaire des principaux composés organiques chlorés ou/et bromés établi sur base de mesures *in situ* effectuées par le réseau AGAGE [adapté des Tables 1-2 et 1-4 du rapport OMM, 2006].La méthode utilisée pour sommer les concentrations en chlore est expliquée au point 3.5.

En complément des mesures *in situ*, il est également possible d'établir les variations temporelles des concentrations de certaines sources chlorées grâce aux méthodes spectroscopiques de télémesure. L'analyse d'observations IR solaires à haute résolution effectuées à partir du sol permet de déterminer l'abondance verticale de plusieurs composés sources présentant des absorptions dans ce domaine spectral. Trois exemples typiques sont reproduits dans la Figure 3-1.

Les colonnes totales mensuelles moyennes obtenues à la station du Jungfraujoch (46,5°N) au cours des 20 dernières années montrent un net ralentissement dans l'accumulation du CFC-12, avec des taux de croissance instantanés de 4,1, 2,6, 1,4 et 0,45 %/an respectivement pour 1987, 1991, 1995 et 1999. Les mesures obtenues au cours des dernières années indiquent enfin une stabilisation de l'abondance du CFC-12 dans la troposphère. Après conversion de ces colonnes totales en taux de mélange, on note un excellent accord avec les mesures *in situ* collectées par le réseau AGAGE, ces observations sont en outre qualitativement cohérentes avec la nette diminution des émissions de CFC-12 (cfr. Fig. 3-2). La série temporelle relative au CFC-11 montre une décroissance significative de ce CFC à plus courte durée de vie de l'ordre de 0,6 %/an. Les moyennes mensuelles déterminées à la même station pour le HCFC-22 sont également reproduites à la figure 3-1. Ces mesures indiquent une croissance qui reste soutenue pour ce substitut des CFC (~ 3 %/an en 2004) étant donné l'entrée en vigueur très récente des réglementations restreignant sa production (cfr tableau 4-1).

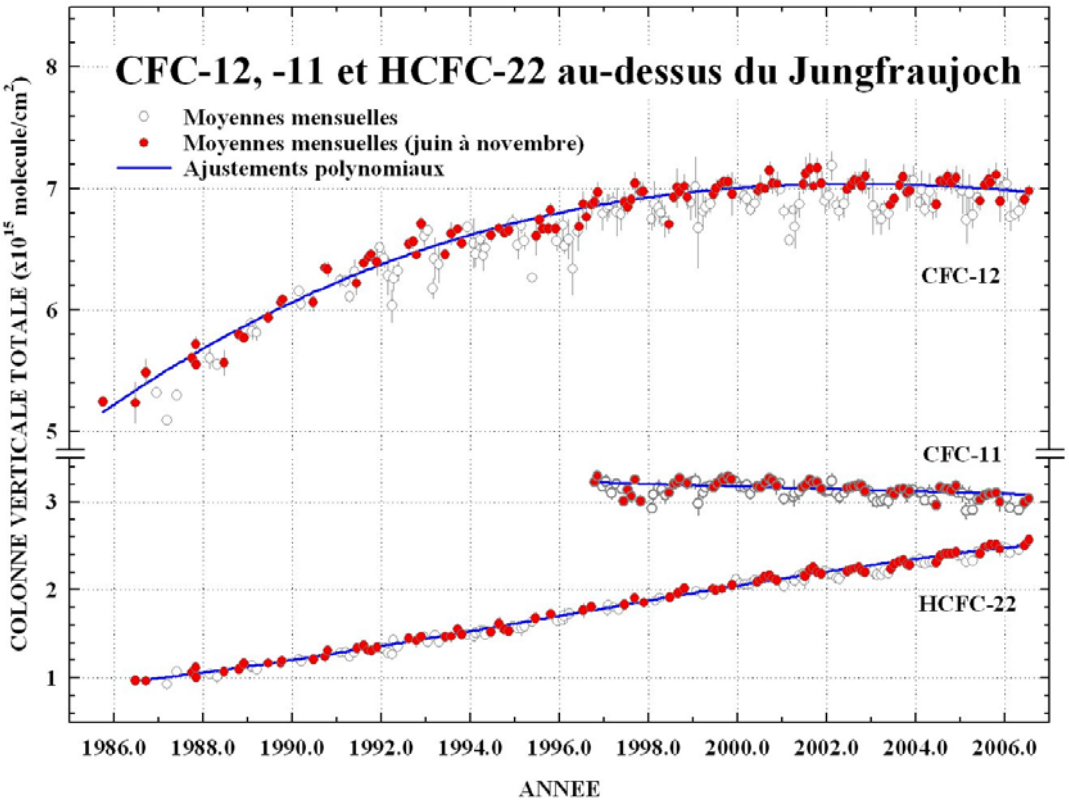

FIGURE 3-1 Evolutions contrastées des colonnes verticales totales de CFC-12, de CFC-11 et de HCFC-22 déduites de l'analyse de spectres IR à haute résolution enregistrés à la Station Scientifique Internationale du Jungfraujoch (Alpes suisses, 46.5°N, 3580m). Les colonnes moyennes mensuelles sont normalisées à la pression de 654 hPa (ULg-GIRPAS).

3.3. Inventaires d'émissions globales

S'il est essentiel de connaître les concentrations des gaz sources anthropiques halogénés ainsi que leurs évolutions temporelles, il est tout aussi important de disposer de données relatives à leurs productions ainsi que de scénarii fiables d'émissions. Ces derniers prennent en compte les utilisations et les applications de ces divers produits pour évaluer le délai caractéristique entre la production, la vente et leur libération dans l'atmosphère. Le retard entre les ventes et les émissions s'explique par le biais du stockage; en effet, dans des applications comme la réfrigération, le conditionnement d'air, les agents d'expansion des mousses par exemple, il existe des délais caractéristiques moyens entre la vente du produit et son émission dans l'atmosphère. Pour les solvants par contre, on observe logiquement une plus grande similitude entre les courbes de vente et d'émissions.

En support au Protocole de Montréal, les organismes AFEAS (*Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study*, Etats-Unis) et UNEP/PNUE (*United Nations Environmental Program*, Kenya) établissent et publient les émissions annuelles globales d'une série de composés sources. L'inventaire établi par AFEAS pour les gaz sources chlorés est illustré à la Figure 3-2 (émissions globales exprimées en Gg[5] par an). Les CFC y sont reproduits en rouge, les HCFC en vert, H-1211 en noir et les dérivés chlorés d'alcanes en bleu.

On estime que les inventaires couvrent la quasi-intégralité des émissions des CFC pour les premières années, 90% jusque la moitié des années quatre-vingts et plus de 80 % pour les dernières années, la production des CFC en Inde, en Chine et en Russie n'étant pas comptabilisée par AFEAS et le PNUE [OMM, 1999]. D'autre part, on évalue que la production de HCFC-22 pourrait être de 10 % supérieure à celle rapportée. Ces recensements nous montrent que les émissions de CFC ont diminué de manière spectaculaire en réponse aux restrictions imposées par le Protocole de Montréal (voir point 4.1). AFEAS/PNUE indique en outre que les ventes industrielles ont diminué de manière plus spectaculaire encore. Ainsi, on note que les ventes de CFC-11, CFC-12 et CFC-113 s'élevaient en 1995 à 32 Gg, 83 Gg et 23 Gg respectivement, soit à peine 10 % des maxima atteints par les ventes de CFC-11 et -113 et moins de 20 % pour le CFC-12.

La Figure 3-2 nous révèle également que la diminution rapide des émissions des CFC a été contrebalancée par une augmentation importante des émissions plus ou moins retardée des HCFC, en particulier du HCFC-141b. Les émissions annuelles du HFC-134a (CH_2FCF_3), autre produit de substitution des CFC, ont très fortement augmenté passant de 3,6 Gg en 1993 à 54,3 Gg en 1998 et 114,8 Gg en 2003.

[5] Gg pour gigagramme: 1×10^9 g ou 1 millier de tonnes

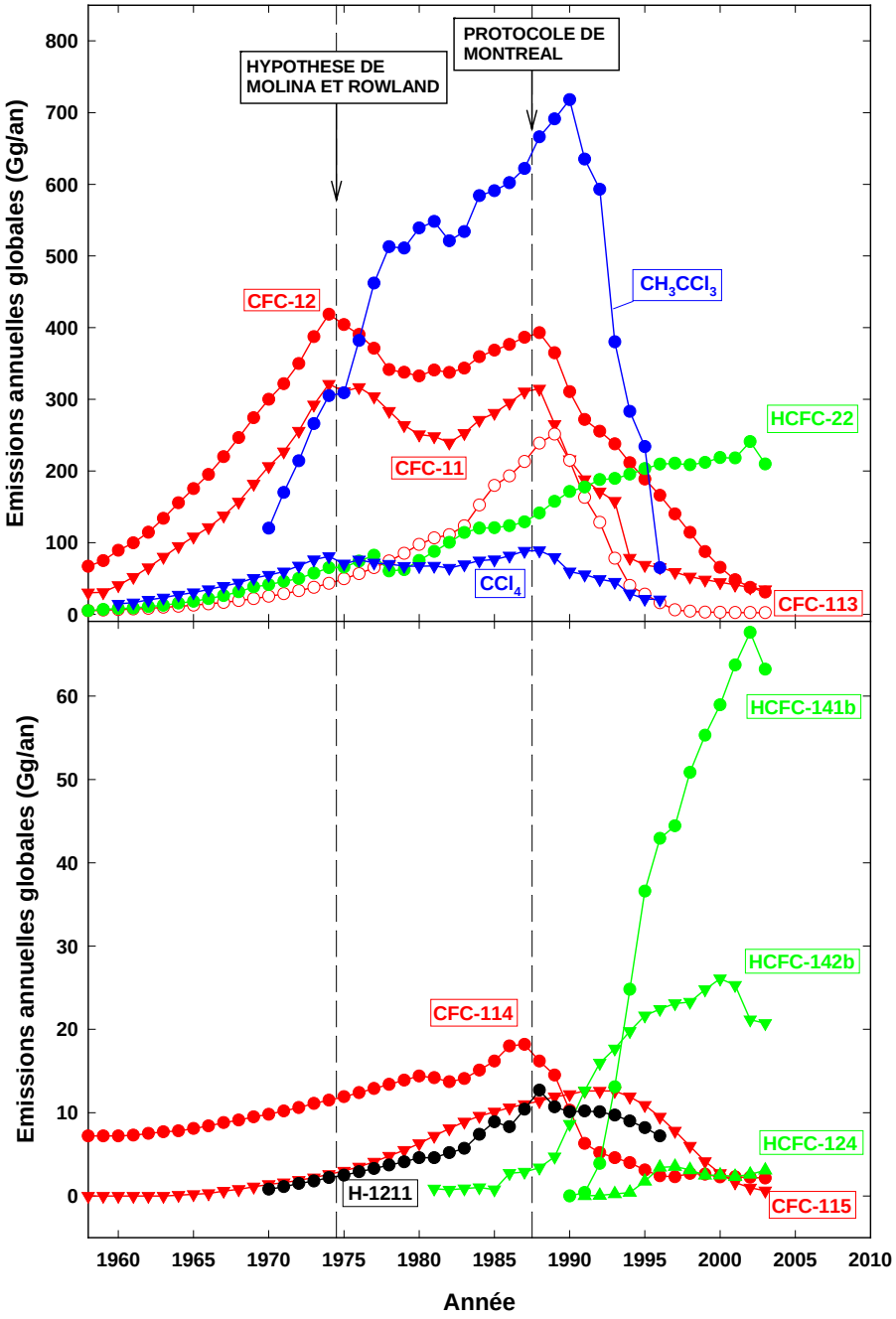

FIGURE 3-2 Emissions globales des principaux composés organiques chlorés inventoriés par AFEAS (http://www.afeas.org/production_and_sales.html).

3.4. Emissions en Région wallonne

Au niveau belge, les inventaires d'émissions des substances appauvrissant la couche d'ozone (SAO ou SACO) ainsi que de gaz à effet de serre fluorés visés par le Protocole de Kyoto sont réalisés sur base annuelle. Les substances concernées sont pour les SAO: les CFC, CCl_4, CH_3CCl_3, les Halons, CH_3Br, les HCFC, pour les gaz à effet de serre fluorés: les HFC et le SF_6. Le dernier rapport en date[(6)] fournit les émissions de ces composés pour les années 1995 à 2004. Cet inventaire précise en outre la répartition des émissions en fonction des régions du pays, à savoir la Flandre, Bruxelles-Capitale et la Wallonie, ainsi que selon le type d'application (réfrigération, mousses, extinction,…). Malgré tout le soin apporté à leur

[6] ECONOTEC-VITO, Update of the emission inventory of ozone depleting substances, HFCs, PFCs and SF_6 for 2004

établissement, ces inventaires sont inévitablement entachés d'incertitudes provenant des difficultés liées à la collecte des données, au nombre important de substances visées ainsi qu'à la très grande variété de leurs applications.

Les données disponibles combinées par type d'application et exprimées en tonne d'équivalent CFC-11 sont reproduites à la Figure 3-3. Les émissions de SAO en Région Wallonne ont été divisées par 3,5 entre 1995 et 2004, pour passer de 457 à 129 tonnes, soit une diminution de l'ordre de 13 %/an en moyenne. Au cours des dernières années, les émissions wallonnes ont représenté ~0,1% des émissions recensées globalement.

La figure 3-3 permet de mettre en évidence la diminution importante des émissions liées à la réfrigération. Celle-ci s'explique notamment grâce à (i) la mise en œuvre de l'AR du 7 mars 1991 réglementant l'utilisation de certains CFC dans les installations frigorifiques, lequel a été pris en application de Montréal par l'autorité fédérale et (ii) l'interdiction progressive des HCFC dans les installations neuves de réfrigération (règlement 2037/2000/CE, voir point 4.2) et leur remplacement par des HFC.

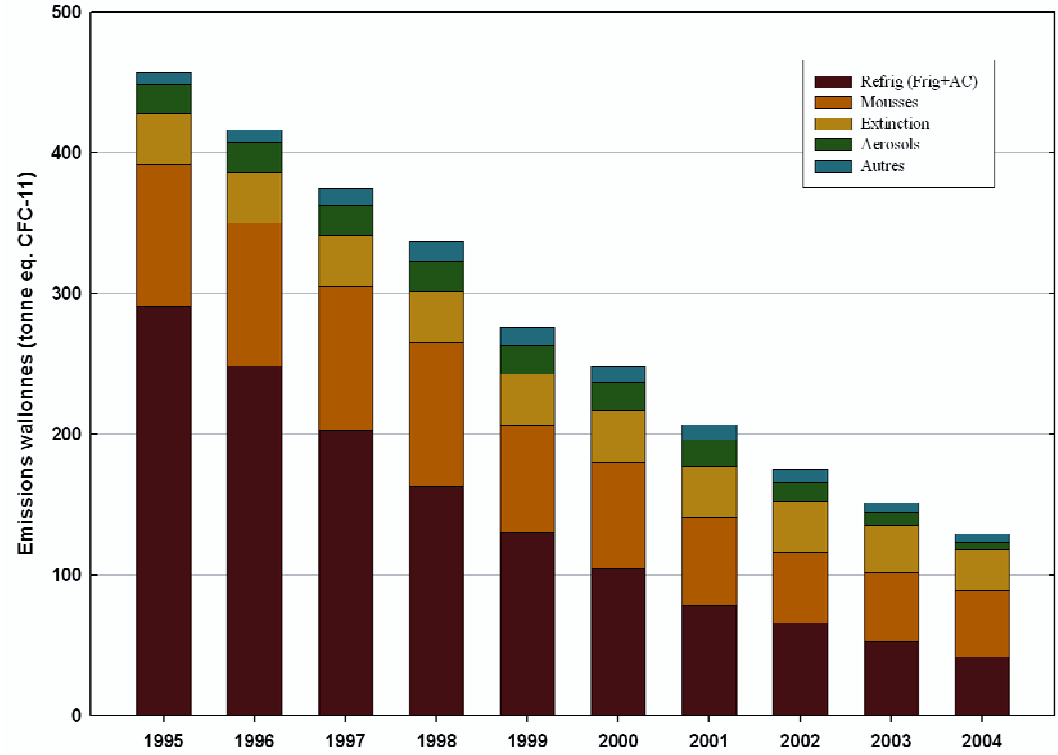

FIGURE 3-3 Evolution en tonne d'équivalent CFC-11 et par application des émissions de substances appauvrissant la couche d'ozone en Région Wallonne. La réfrigération combine les émissions liées aux frigos et aux systèmes de conditionnement d'air. Les utilisations "autres" recouvrent des applications en tant que solvants, pour la fumigation, la désinfection, le nettoyage à sec… [MRW-DGRNE-DFA (Cellule Air); ECONOTEC-VITO]

On observe en outre qu'une part importante du total des émissions de SAO provient des mousses d'isolation thermique (essentiellement des mousses de polyuréthane et de polystyrène extrudé contenant des CFCs)[7], suite à la libération lente et progressive des CFCs encore contenus dans les panneaux d'isolation existants. Ces émissions sont cependant en diminution suite à l'interdiction, depuis plusieurs années, d'utiliser des CFCs pour produire de telles mousses.

[7] bien que leur commercialisation soit interdite depuis le 31/12/2004 (directive 3093/94))

Les émissions liées aux inhalateurs pour asthmatiques (aérosols, utilisation essentielle) ont récemment régressé suite à l'apparition sur le marché de produits de substitution (inhalateurs à poudre sèche sans gaz propulseur ou inhalateur utilisant des HFCs) alors que les quantités émises à partir des systèmes d'extinction sont restées relativement stables au cours du temps et proviennent essentiellement des fuites des équipements anciens contenant des halons. Notons que ces équipements sont censés être hors service depuis le 31 décembre 2003, conformément au règlement européen 2037/2000/CE.

La Figure 3-4 permet d'appréhender la contribution relative de chaque famille de SAO aux émissions wallonnes entre 1994 et 2004. Réalisé en base 100, ce graphique nous informe sur les décroissances plus ou moins rapides qui ont caractérisé les émissions de CFC et de CCl_4; en tant que substituts des CFC, les HCFC ont temporairement augmenté avant d'être eux-mêmes progressivement remplacés avec pour conséquence une diminution significative de leurs émissions en Région wallonne dès 2000. Malgré une décroissance significative de leurs émissions, les CFC restent les principaux vecteurs de Cl vers la stratosphère: en 2004, ils représentaient encore plus de 60 % des émissions de SAO, en termes d'équivalent CFC-11 (cfr. diagramme en tarte).

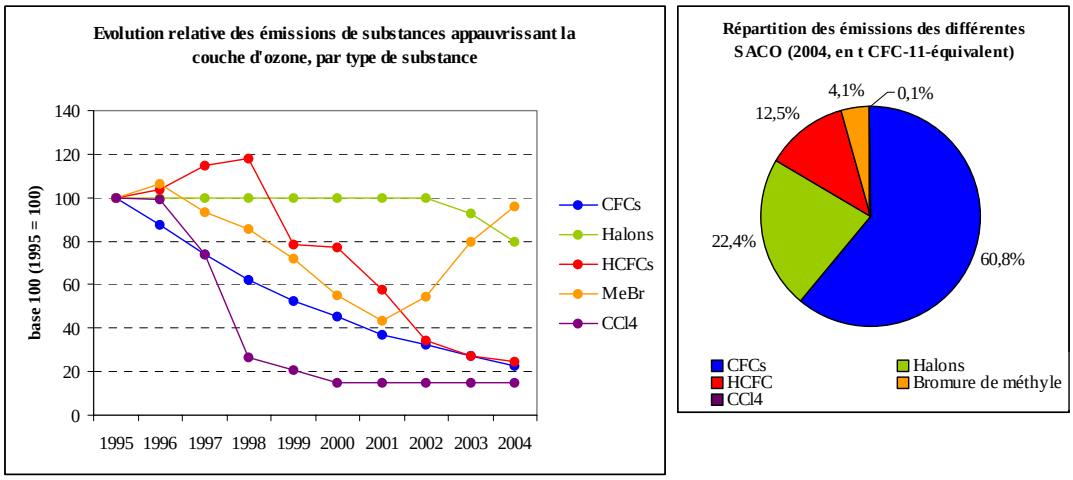

FIGURE 3-4 A gauche: évolution des émissions de SAO, par famille de substances; à droite: contributions de chaque famille aux émissions totales en Région Wallonne en 2004, exprimées en tonne d'équivalent CFC-11 [MRW-DGRNE-DFA (Cellule Air); ECONOTEC-VITO]

3.5. Bilan du chlore organique

L'inventaire réalisé à la *section 3.1* a permis d'identifier les principaux composés halogénés à considérer dans le cadre de la problématique de la destruction de l'ozone stratosphérique. Il est utile à ce stade de définir CCl_y qui représente la somme de tous les atomes de Cl contenus dans les composés sources/organiques chlorés émis à la surface de la terre. Cette sommation s'écrit:

$$CCl_y = 2[CCl_2F_2] + 3[CCl_3F] + 3[CCl_2FCClF_2] + [CHClF_2] + [CH_3Cl] + 3[CH_3CCl_3] + 4[CCl_4] + \ldots$$

où la concentration (symbolisée par les crochets "[ ]") de chaque composé est multipliée par le nombre d'atome(s) de chlore qu'il contient. En considérant tous les composés chlorés repris dans la Table 3-1, on obtient pour 2004 un total partiel de 3310 pptv.

L'absence dans l'atmosphère préindustrielle de la plupart des composés organiques halogénés à considérer dans le bilan du CCl_y a été confirmée par plusieurs auteurs.

L'évaluation des concentrations des différents composés que nous venons de passer en revue s'est fondée sur l'analyse d'échantillons d'air piégés dans la neige polaire tombée durant le XIXe siècle. Ces études ont montré que les sources naturelles des CFC-11, -12 et -113, de CH_3CCl_3, de CCl_4, de plusieurs HCFC, HFC, ..., étaient inexistantes ou négligeables; par contre, les concentrations de CH_3Cl et de CH_3Br étaient respectivement équivalentes et représentaient environ la moitié des concentrations enregistrées aujourd'hui. Il est important de noter que la contribution naturelle au CCl_y total provient du seul CH_3Cl. Même en considérant que tout le CH_3Cl est d'origine naturelle, on évalue sa contribution à 528/3310, soit 16 % des niveaux de concentration totaux en chlore CCl_y en 2004. La fraction minimale du CCl_y liée aux activités humaines s'élevait donc à ce moment à plus de 84 %.

En combinant les mesures des sources chlorées collectées au niveau global par le réseau AGAGE, on détermine l'évolution à long terme de la charge en chlore dans la troposphère (figure 3-4, cadre inférieur). Cette dernière a montré un maximum en 1993, suivi d'une diminution lente et relativement régulière de CCl_y. Une analyse détaillée considérant les différentes contributions au CCl_y montre en outre que la diminution enregistrée depuis ce maximum est essentiellement due la diminution rapide des concentrations de composés à durée de vie relativement courte (p. ex. CH_3CCl_3, cfr table 3-1) suite aux mesures de bannissement prises par le Protocole de Montréal et ses renforcements ultérieurs.

3.6. Réservoirs chlorés dans la stratosphère

La réactivité chimique des composés organiques que nous venons de passer en revue va déterminer, pour chacun d'entre eux, la fraction des quantités totales émises qui va atteindre la stratosphère. Un ensemble complexe de réactions va se produire dans la haute troposphère et la stratosphère pour mener à la redistribution du Cl sous forme d'espèces actives ou sous forme de réservoirs constituant ensemble le stock de chlore inorganique, noté Cl_y dans la stratosphère. Ainsi, certains composés chlorés comme le Cl, ClO ou COClF résultent directement de la destruction des composés organiques tandis que le HCl est formé lors de la réaction de Cl avec des composés hydrogénés (CH_4, H_2,...) et que d'autres gaz enfin, comme $ClONO_2$ ou HOCl, résultent de réactions de couplage. Le chlore inorganique comporte donc des espèces actives dans la destruction de l'ozone: Cl, ClO, son dimère Cl_2O_2, le dioxyde de Cl (OClO), ainsi que des espèces inactives ou réservoirs telles que HCl, $ClONO_2$, HOCl ou COClF piégeant le Cl de manière plus ou moins efficace.

3.7. Bilan du chlore inorganique

On établit le bilan du chlore inorganique sur base des espèces actives et des réservoirs de la manière suivante:

$$Cl_y = [Cl] + 2[Cl_2] + [ClO] + [OClO] + 2[Cl_2O_2] + [COClF] + [HOCl] + [ClONO_2] + [HCl] + [ClONO] + [BrCl]$$

Des instruments spatiaux comme ATMOS à bord de navettes américaines ou plus récemment ACE à bord du satellite SCISAT ont permis de préciser la répartition verticale des espèces inorganiques chlorées dans la stratosphère et leur contribution respective au Cl_y. En termes d'abondance, les espèces dominantes sont par ordre décroissant HCl, $ClONO_2$, ClO, HOCl et COClF. Notons cependant que cette hiérarchie peut être fortement modifiée en cas d'activation du Cl en présence de nuages stratosphériques polaires (cfr. section 1.3).

Il apparaît en particulier que HCl et $ClONO_2$ représentent en termes de colonnes totales près de 93 % du Cl_y, une mesure simultanée de ces deux réservoirs fournit donc un excellent indicateur du contenu total en chlore inorganique.

Les séries temporelles de ces deux réservoirs déduites de télémesures effectuées par l'Université de Liège au Jungfraujoch sont reproduites au cadre supérieur de la figure 3-5. Les moyennes mensuelles des mois de juin à novembre retenues ici sont reproduites en rouge pour HCl et en vert pour $ClONO_2$; Cl_y, résultant de leur sommation apparaît en bleu. De façon analogue au CCl_y, les changements à long terme de la charge en chlore inorganique aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord ont eux aussi été caractérisés par une période de croissance soutenue (~3 %/an), on a ensuite enregistré une stabilisation progressive de Cl_y au milieu des année 1990; après un maximum observé en 1996/1997, on note une décroissance lente mais significative du contenu en chlore dans la stratosphère, de l'ordre de 1 %/an.

La trace orange reproduite au cadre supérieur de la figure 3-5 correspond à l'évolution de

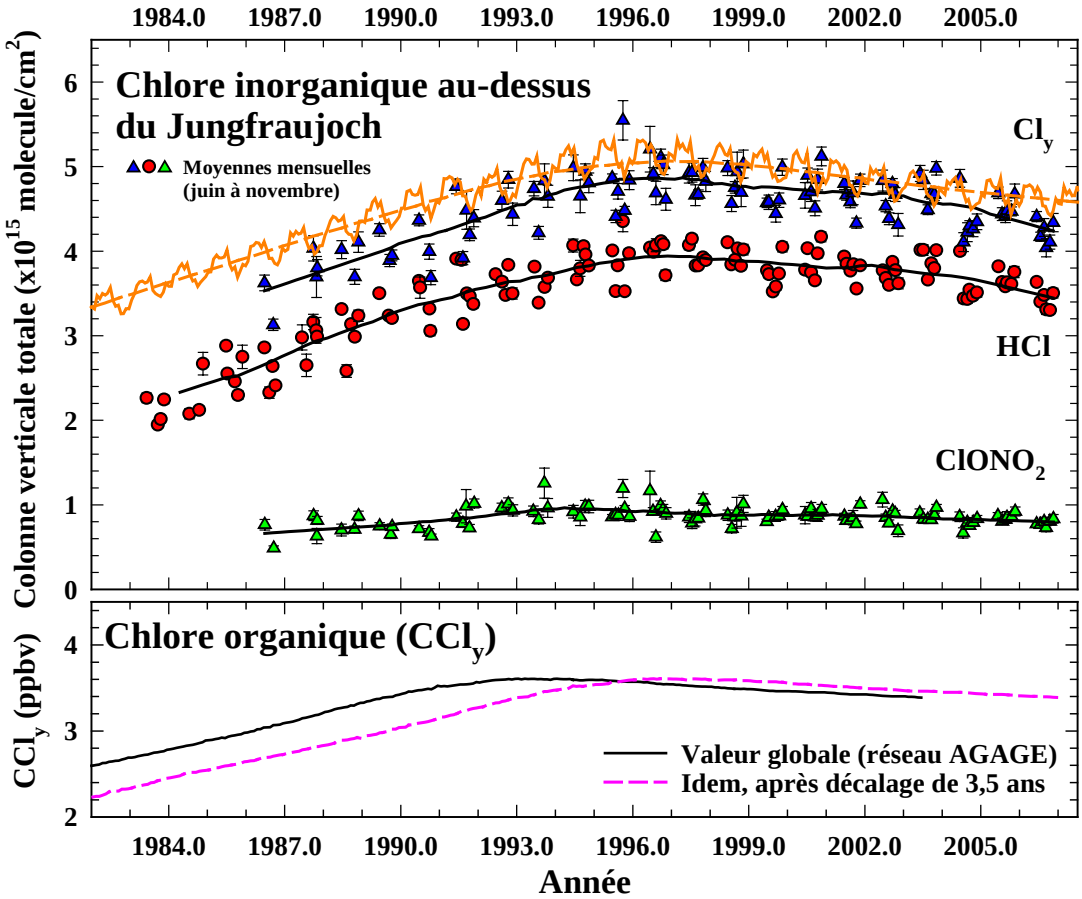

FIGURE 3-5 Evolutions de la charge en chlore organique (CCl_y) dans la troposphère, déduite de mesures *in situ* effectuées par le réseau AGAGE (cadre inférieur) et de la charge en chlore inorganique (Cl_y) stratosphérique déduite de télémesures effectuées par l'Université de Liège au Jungfraujoch (ULg-GIRPAS).

la charge en chlore inorganique déduite du modèle atmosphérique 2-D de l'Université de Leeds pour les latitudes moyennes de l'hémisphère nord. Cette simulation prend en considération l'historique des émissions des sources organiques chlorées ainsi qu'un scénario plausible pour leurs évolutions futures [OMM, 2003]. Cette modélisation prévoit une évolution de l'abondance du Cl_y très similaire à celle observée, caractérisée par un maximum dans la seconde moitié de 1996. Le modèle prédit en outre une décroissance de 12 % à 14 % en 2010 par rapport au maximum, conforme aux observations. La poursuite de ces dernières permettra de confirmer cette tendance encourageante ainsi que les hypothèses relatives aux émissions futures des principales sources chlorées.

3.8. Evolution du brome dans la stratosphère

Pour les raisons évoquées précédemment, l'évolution de la charge en brome stratosphérique doit également faire l'objet d'une surveillance attentive et récurrente. Dans la stratosphère au cours du jour, le brome se trouve essentiellement sous forme de BrO. Des mesures de ce composé ont été entreprises et poursuivies à Harestua (Suède) et à l'Observatoire de Haute Provence par l'Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique (BIRA-IASB) à l'aide d'instruments opérant dans l'UV. Les colonnes stratosphériques mensuelles moyennes de BrO enregistrées depuis 1995 à Harestua ont été reproduites à la Figure 3-6, après suppression des fortes variations diurnes et saisonnières affectant l'abondance de ce constituant. Cette série temporelle indique une croissance significative des colonnes stratosphériques de BrO jusqu'environ 2002; ensuite, on note une stabilisation suivie des premières indications d'une réduction de ses concentrations. Ici aussi, les tendances observées sont en bon accord avec l'évolution des émissions à la surface du globe des principales sources bromées, ces dernières ayant fortement diminués après 2000. Cette tendance devra cependant elle aussi être confirmée par la poursuite de ce type de mesures.

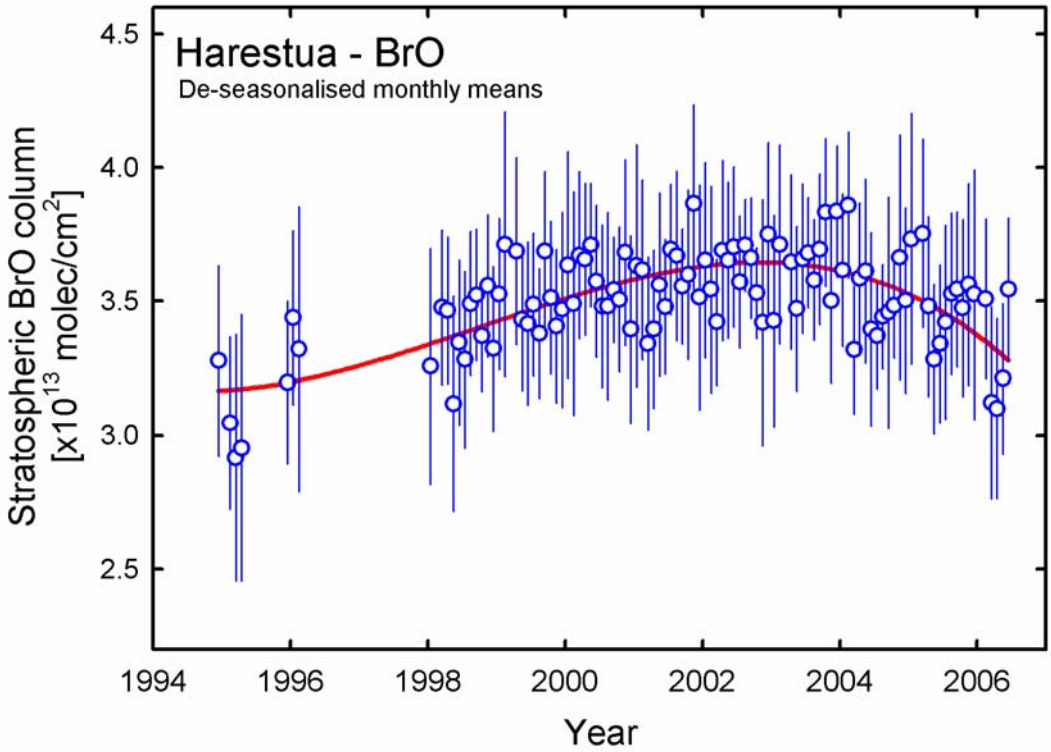

FIGURE 3-6 Evolution des moyennes mensuelles de BrO, principale espèce bromée dans la stratosphère diurne (BIRA-IASB).

4. Réponses à la problématique

4.1. Le Protocole de Montréal, ses Amendements et Ajustements

En 1977, suite aux découvertes alarmantes évoquées au début de la section 3, le Conseil d'administration du PNUE adopte un "Plan Mondial" destiné à protéger la couche d'ozone. Ce plan prévoit les actions suivantes :

(i) intensifier les recherches sur les processus affectant les concentrations d'ozone stratosphérique,
(ii) estimer les conséquences de l'amincissement de la couche d'ozone sur la santé de l'homme, son environnement et le climat,
(iii) surveiller la couche d'ozone et le rayonnement solaire UV,
(iv) évaluer l'impact économique des mesures de réglementation.

Le Comité de coordination de la couche d'ozone est créé; il est chargé de "catalyser et de coordonner" la mise en œuvre du "Plan Mondial". En parallèle et sous la pression de leurs opinions publiques, les Etats-Unis, le Canada, la Norvège et la Suède adoptent les premières mesures d'interdiction des CFC comme gaz propulseurs (aérosols). La Communauté européenne attendra 1980 pour geler la production des CFC-11 et CFC-12 et diminuer progressivement leur utilisation dans les bombes aérosols. En 1981, le PNUE présente à la communauté internationale une première esquisse de la "Convention Mondiale sur la Couche d'Ozone". Après de longues négociations, celle-ci débouche en mars 1985 sur la "Convention de Vienne sur la protection de la couche d'ozone". Cette convention est un traité cadre; elle rappelle la gravité du problème, prévoit une évaluation scientifique régulière et des mesures de surveillance de la couche d'ozone, la mise en place d'organes chargés de négocier les termes d'un futur accord, sans toutefois fixer d'échéance. En revanche, aucune réglementation n'est adoptée faute de compromis entre les 28 pays signataires.

Deux mois après la signature de la Convention de Vienne, la découverte du "trou d'ozone" au-dessus de l'Antarctique, largement répercutée par les médias, force les gouvernements à accélérer les négociations initiées par la Convention de Vienne. Le 16 septembre 1987, soit 13 ans après les premières mises en cause des CFC, le Protocole de Montréal est signé par 46 pays.

Le principal succès du Protocole de Montréal a été de définir un calendrier d'élimination des SAO. En outre, ce traité met en place des instances habilitées à contrôler l'application des mesures adoptées; il prévoit également une réunion annuelle au cours de laquelle d'éventuelles modifications peuvent être apportées aux textes et calendrier en vigueur. Enfin, les Parties sont également tenues de produire un rapport annuel reprenant la production, la consommation, l'importation et l'exportation de toutes les SAO visées par le Protocole. Autre aspect important: des délais de 10 à 15 ans selon la substance sont accordés aux pays en voie de développement afin de leur permettre de s'aligner sur les dispositions adoptées par les Parties. L'utilisation des SAO dans certaines applications très spécifiques, principalement dans le domaine médical (inhalateurs), reste autorisée dans l'attente de la mise au point de solutions alternatives.

La faculté d'adapter le texte original suite à des avancées technologiques et/ou en réponse à de nouvelles données scientifiques a pu être mise à profit à plusieurs reprises. Ainsi, depuis sa ratification en 1987, le Protocole de Montréal a été amendé lors des réunions de Londres en 1990, de Copenhague en 1992. Il a ensuite été l'objet de modifications supplémentaires à Vienne en 1995, à Montréal en 1997 et à Beijing en 1999. La Table 4-1 synthétise les mesures de réduction et d'élimination des SAO, valables pour les pays industrialisés, adoptées par le Protocole de Montréal et ses Amendements de Londres et de Copenhague.

ECHEANCIER D'ELIMINATION DES SACO

1. SUBSTANCES CHIMIQUES VISEES PAR LE PROTOCOLE DE MONTREAL DE 1987

CFCs (11, 12, 113, 114, 115)	Par rapport à 1986, réduire la production de:	20%	pour la fin de 1994
		50%	pour la fin de 1999

2. LE PROTOCOLE DE MONTREAL (AMENDEMENT DE LONDRES DE 1990)

CFCs (13, 111, 112, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217)	Par rapport à 1989, réduire la production de:	20%	en 1993
		85%	en 1997
		100%	en 2000
Halons (1211, 1301, 2402)	Gel en 1992 aux niveaux de 1986, ensuite réduire de:	50%	en 1995
		100%	en 2000
Tétrachlorure de carbone	Par rapport à 1989, réduire la production de:	85%	en 1995
		100%	en 2000
Methyle chloroforme	Gel en 1993, puis par rapport à 1989, réduire la production de:	30%	en 1995
		70%	en 2000
		100%	en 2005

3. RENFORCEMENT SUPPLEMENTAIRE DU PROTOCOLE DE MONTREAL (AMENDEMENT DE COPENHAGUE DE 1992)

CFCs	Interdiction à	100%	pour la fin de 1995
Halons	Interdiction à	100%	pour la fin de 1994
Tétrachlorure de carbone	Interdiction à	100%	pour la fin de 1995
Methyle chloroforme	Interdiction à	100%	pour la fin de 1995
Bromure de méthyle	Gel au niveau de 1991		pour la fin de 1994
HCFCs	Par rapport à 1989, réduire la production de:	35%	pour la fin de 2004
		90%	pour la fin de 2014
		99.5%	pour la fin de 2019
		100%	pour la fin de 2029

TABLE 4-1 Echéancier d'élimination des substances appauvrissant la couche d'ozone adopté lors du Protocole de Montréal en 1987 (1). Les mesures renforcées adoptées lors des réunions de Londres (1990) et de Copenhague (1992) sont respectivement détaillées aux points 2 et 3.

On constate une nette tendance au renforcement des réglementations. Ainsi, de la réduction de la production des seuls CFC prônée par le texte original, l'Amendement de Londres impose l'élimination complète des CFC, des halons et du CCl_4 pour 2000, du CH_3CCl_3 pour 2005. L'Amendement de Copenhague avance la date d'interdiction des halons à fin 1994, des CFC, du CCl_4 et du CH_3CCl_3 à fin 1995; il ajoute en outre à la liste des substances réglementées le CH_3Br, les HBFC (hydrobromofluorocarbones) ainsi que les HCFC. La production de ces derniers devra être progressivement réduite jusqu'à suppression complète fin 2029. Parmi les restrictions supplémentaires décidées à Vienne, à Montréal et à Beijing, il convient de souligner l'élimination complète du CH_3Br pour fin 2004 et l'interdiction immédiate du bromochlorométhane (BCM, ou H-1011) dès 1999.

4.2. Mise en application en Région wallonne

Le Protocole de Montréal a été transcrit en droit européen, le plus récemment sous la forme du règlement (CE) N° 2037/2000 du 29 juin 2000 adopté en remplacement du règlement (CE) N° 3093/94 de décembre 1994. Comme tout règlement européen, le règlement 2037/20000 est un texte de loi obligatoire qui s'impose directement aux Etats membres sans transcription/transposition en droit interne[8].

Le champ d'application de ce texte législatif est vaste, il réglemente de nombreux aspects relatifs notamment à la production, la mise sur le marché, l'importation, l'exportation, l'utilisation et la récupération des SAO. Il vise également les produits et les équipements contenant ces substances, et définit les informations à rassembler et à communiquer par les parties aux instances européennes.

De par les compétences qui lui ont été conférées par la loi spéciale de réforme institutionnelle du 8 août 1980, les autorités de la Région wallonne sont tenues de mettre en application ce règlement, à l'exception des dispositions qui concernent les aspects relatifs à la mise sur le marché (qui restent de la compétence de l'autorité fédérale). Il convient de signaler que cette mise en application fait actuellement l'objet d'une procédure de contentieux entre la Commission européenne et le Royaume de Belgique, notamment parce que le Gouvernement wallon n'a pas adopté d'arrêtés mettant en application des dispositions de deux articles[9] de ce Règlement dans les délais requis. En conséquence, le Gouvernement wallon a préparé deux arrêtés qui sont en voie d'être adoptés :

- Un arrêté du Gouvernement wallon (AGW) déterminant les conditions sectorielles et intégrales aux installations de production de froid ou de chaleur mettant en œuvre un cycle frigorifique. Cet arrêté vise les exploitants des équipements ; il concerne l'installation, la mise en service, l'entretien, la réduction des fuites et le contrôle des équipements frigorifiques.
- Un AGW tendant à prévenir la pollution atmosphérique lors de l'installation et la mise en service des équipements frigorifiques fixes contenant de l'agent réfrigérant fluoré ainsi qu'en cas d'intervention sur ces équipements. L'objectif de l'agrément des entreprises et de la certification des techniciens (certificat de compétence environnementale) est de s'assurer que les interventions soient effectuées par du personnel suffisamment qualifié.

L'adoption prochaine de ces deux arrêtés (mais aussi de certaines dispositions modifiant les agréments relatifs aux sociétés agissant en qualité de collecteur de déchets dangereux et qui sont responsables du démantèlement des dispositifs d'extinction contenant des halons) devrait permettre la mise en application complète en Région wallonne du Règlement européen 2037/2000.

Il est utile de résumer ici les dispositions les plus importantes qui découlent du Règlement 2037/2000 et de préciser leurs éventuelles spécificités:

- Les SAO visées sont en toute logique identiques à celles apparaissant dans le calendrier d'élimination défini par le Protocole de Montréal et ses renforcements successifs, à savoir les CFC, CCl_4, CH_3CCl_3, les Halons, les HBFC, CH_3Br et les HCFC;

[8] Dès le 1er octobre 2000.

[9] Il s'agit des articles 16 (récupération des substances réglementées utilisées) et 17 (fuites des substances réglementées)

- Le calendrier d'élimination des HCFC adopté dans le Règlement 2037/2000 est plus contraignant que le Protocole de Montréal, il impose la stabilisation de la production en 2000, la réduction progressive à partir de 2008 et l'interdiction de la production dès 2026;
- Des dispositions spécifiques relatives à plusieurs SAO sont définies pour certaines applications essentielles ou critiques : c'est le cas par exemple pour la production ou la mise sur le marché de CFC (utilisés dans les inhalateurs pour asthmatiques) et de CH_3Br (traitement de biens avant expédition ou quarantaine, utilisation en cas de prolifération de parasites ou de maladie). Certaines dispositions spécifiques aux halons sont également d'application. Ainsi, leur mise sur le marché et leur utilisation restent autorisées pour certaines applications bien définies. C'est par exemple le cas à la centrale nucléaire de Tihange;
- Afin de garantir au mieux la mise en œuvre, l'entretien, la maintenance ou le démontage des installations frigorifiques, des arrêtés du Gouvernement wallon relatifs à la reconnaissance des entreprises et techniciens frigoristes devraient être prochainement adoptés.
- L'inventaire des émissions des substances visées par ces textes est réalisé de façon récurrente en concertation avec les Régions flamande et bruxelloise; il est important de mentionner que des gaz fluorés visés par le Protocole de Kyoto (HFC et SF_6) font également l'objet de ces inventaires;
- Les données d'émission ainsi collectées sont disponibles à un niveau de désagrégation important, permettant d'appréhender la contribution relative des diverses applications de chaque substance aux émissions totales (cfr figure 3-3);
- Différentes filières de récupération sont également organisées, en fonction du type d'application concernée. A titre indicatif, près de 11 tonnes de CFC-11 et -12 ont été récupérées en 2004 en Wallonie (pour un total de 33 tonnes pour la Belgique[10]) lors du démantèlement des circuits frigorifiques et des mousses contenus dans les frigos par la société Recydel dans le cadre du programme de collecte Recupel. Les produits ainsi récupérés sont ensuite incinérés et ne contribueront donc pas à la destruction de l'ozone. Il est cependant difficilement envisageable d'étendre la récupération et l'incinération de SACO à d'autres types d'applications que celles pour lesquelles des filières existent déjà, comme par exemple les agents d'expansion des mousses d'isolation utilisées dans le bâtiment. La diffusion lente de ces produits dans l'atmosphère va donc se prolonger, générant des émissions relativement stables, mais dont la contribution relative aux émissions wallonnes totales a augmenté pour atteindre plus de 35 % en 2004 (cfr fig. 3.3).
- En complément des données relatives aux émissions, les autorités belges recueillent également les données relatives à la récupération et au traitement de déchets dangereux. Le recensement des quantités ainsi collectées permet de préciser les inventaires d'émission par le décompte des quantités de produits qui ne seront jamais émises vers l'atmosphère du fait de leur incinération.

[10] 10,1 tonnes de CFC-12 dans les circuits frigorifiques et 22,6 tonnes dans les mousses isolantes contenues dans les frigos. Selon les inventaires actuellement réalisés, ces quantités récupérées représenteraient moins de 30% des quantités de CFC-11 et –12 présents dans les équipements arrivés en fin de vie.

5. Perspectives d'évolution de la couche d'ozone / Conclusions

Il est évidemment important d'évaluer l'effet de la mise en œuvre de ces réglementations successives sur l'évolution temporelle de la charge en Cl dans la stratosphère afin d'en mesurer l'à-propos. Cette évaluation doit prendre en compte:

(i) les émissions passées des composés organiques chlorés et/ou bromés;
(ii) les durées de vie de ces composés;
(iii) un temps de migration moyen de la troposphère vers la stratosphère;
(iv) l'efficacité relative du Br par rapport au Cl dans la destruction de l'ozone;
(v) les différents scénarios d'émissions des SAO, correspondant à une situation "*business as usual*" (scénario H1, pas de contrôle de la production ni de l'utilisation des SAO; taux de croissance annuel de 3 % pour toutes ces substances à partir de 1986) ou établis sur la base des réglementations adoptées lors des accords de Montréal en 1987 (H2), Londres (H3), Copenhague (H4), Vienne (H5) et Montréal en 1997 (A1) [OMM, table 11-3, 1999].

La Figure 5-1 (cadre A) reproduit l'effet attendu de ces différents scénarios sur l'évolution temporelle de la charge effective équivalente en Cl stratosphérique (*Equivalent Effective Stratospheric Chlorine*, EESC), tandis que le cadre B permet de mieux visualiser l'impact des derniers ajustements adoptés à Copenhague, Vienne et Montréal.

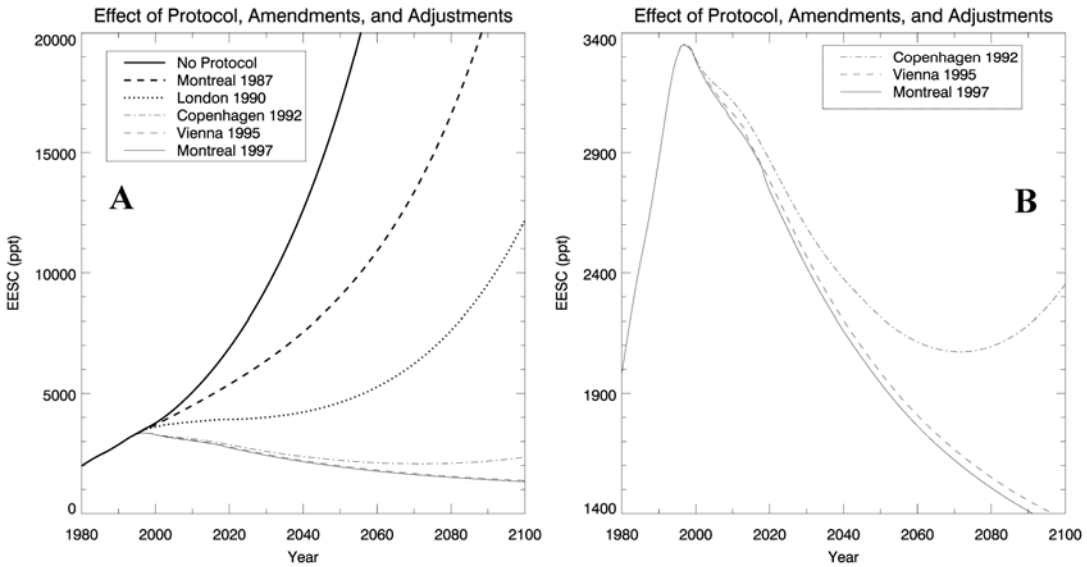

FIGURE 5-1 Simulations de l'évolution de la quantité effective équivalente de Cl stratosphérique en réponse aux calendriers d'éliminations des substances appauvrissant la couche d'ozone, successivement adoptés lors des Amendements et Ajustements apportés au Protocole de Montréal [OMM, 1999].

Ces figures appellent plusieurs remarques: on note en premier lieu que le calendrier d'élimination des SAO adopté à Copenhague est le premier qui permette d'inverser la tendance, et ce jusque 2070; on constate aussi que les Ajustements de Vienne et de Montréal assurent une diminution plus importante et surtout durable du Cl dans la stratosphère, après un maximum voisin de 3400 pptv atteint en 1998. Considérant que la destruction de l'ozone stratosphérique a été observable dans l'Antarctique et aux latitudes moyennes dès 1980, on peut estimer que le seuil critique de Cl à ne pas dépasser correspond à la valeur de EESC de

1980, soit à ~2000 pptv. Les projections relatives au scénario A1 permettent de prévoir un retour sous ce seuil critique après 2048. Il est toutefois important de noter que tous les facteurs intervenant dans le calcul de EESC, (énumérés aux points i à v ci-dessus), sont affectés d'incertitudes qui pourraient influencer de façon non négligeable sa détermination et donc les conclusions tirées de cette analyse. Notons enfin que le seuil critique des 2000 pptv signifierait un retour "à la normale" pour l'ozone sous nos latitudes vers 2050, sans pouvoir exclure que d'autres changements atmosphériques globaux (climat, aérosols,...) ne hâtent ou ne diffèrent son rétablissement progressif.

Remerciements

L'auteur tient à remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont collaboré à la réalisation de ce dossier scientifique et à l'enrichissement de son contenu, par la fourniture de données originales ainsi que par leurs avis et commentaires éclairés. En particulier, il convient de citer : Hugo De Backer (KMI), Vincent Brahy (DGRNE), Didier Gillotay (IASB), Pascal Théate (DGRNE), Michel Van Roozendael (IASB) et Rodolphe Zander (ULg).

Liste des acronymes

ACE	Atmospheric Chemistry Experiment
AFEAS	Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study
AGAGE	Advanced, Global Atmospheric Gases Experiment
AGW	Arrêté du Gouvernement wallon
ATMOS	Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy
BIRA-IASB	Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique - Belgisch Instituut Voor Ruimte-Aeronomie
CFC	Chlorofluorocarbones
DGRNE	Direction Générale des Ressources Naturelles et de l'Environnement
DU	Dobson Units, unité Dobson
GIRPAS	Groupe InfraRouge de Physique Atmosphérique et Solaire
HALOE	HALogen Occultation Experiment
HCFC	Hydrochlorofluorocarbones
IR	Infrarouge
IRM-KMI	Institut Royal Météorologique – Koninklijk Meteorologisch Instituut van België
LIDAR	LIght Detection And Ranging
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NAT	Nitric Acid Trihydrate
NOAA/ESRL	National Oceanic and Atmospheric Administration / Earth System Research Laboratory, Etats-Unis
OMM/WMO	Organisation Météorologique Mondiale
PNUE/UNEP	Programme des Nations Unies pour l'Environnement
PSC	Polar Stratospheric Clouds
SAO/SACO	Substance appauvrissant la couche d'ozone
SAGE	Stratospheric Aerosol and Gas Experiment
SBUV	Solar Backscatter Ultraviolet Spectrometer
SSA	Stratospheric Sulfate Aerosols
TOMS	Total Ozone Mapping Spectrometer
UARS	Upper Atmosphere Research Satellite
ULg	Université de Liège
UV	Ultraviolet

Bibliographie

AFEAS (Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study), Production, Sales and Atmospheric Release of Fluorocarbons through 1995, edited by P.M. Midgley and K.D. Smythe, AFEAS Science and Policy Services, Inc., Washington, D.C., 1998.

Blin *et al.* 2007. La pollution photochimique in « Rapport analytique sur l'état de l'environnement wallon 2006-2007, 332-341.

ECONOTEC-VITO, Update of the emission inventory of ozone depleting substances, HFCs, PFCs and SF_6 for 2004, Final report, Study commissioned by the Federal Public Service of Public Health, Food Chain Safety and Environment – DG Environment, 2006.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), Climate Change 2001: The Scientific Basis: Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by J.T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson, 881 pp., Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2001.

Mahieu, E., L'évolution du chlore inorganique au-dessus du Jungfraujoch et le Protocole de Montréal, Thèse de Doctorat, Université de Liège, 17 Allée du 6 Août, 4000-Liège, Belgique, pp. 1-172, décembre 2001.

Mégie, G., Ozone, l'équilibre rompu, Presses du CNRS, 1989.

NASA Goddard Space Flight Center, Ozone Processing Team (OPT), données Earth Probe TOMS disponibles à l'adresse http://toms.gsfc.nasa.gov.

OMM/WMO (World Meteorological Organization), Atmospheric ozone: 1985, Assessment of our understanding of the processes controlling the present distribution and change--Report No. 16, Geneva 1986.

OMM/WMO (World Meteorological Organization), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998, Global Ozone Research and Monitoring Project--Report No. 44, Geneva, 1999.

OMM/WMO (World Meteorological Organization), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Global Ozone Research and Monitoring Project--Report No. 47, Geneva, 2003.

OMM/WMO (World Meteorological Organization), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006, Global Ozone Research and Monitoring Project--Report No. 50, Geneva, 2007.

Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE). Synthèse des rapports 2002 des Groupe de l'évaluation scientifique, Groupe de l'évaluation des effets sur l'environnement, Groupe de l'évaluation technique et économique du Protocole de Montréal, 2003.

Stratospheric Ozone, Report nº 41, Académie des Sciences, Institut de France, ISBN 2-7430-373-1, 2000.

Zander, R., and M. De Mazière, Atmospheric composition changes: Causes and processes involved, Chapter 1 of "Belgian global change research 1990-2002: Assessment and Integration Report", Eds. G. den Ouden and M. Vanderstraeten, A publication from Belgian Federal Science Policy Office, Depot nr. D/2004/1191/48, 2004.