



HAL
open science

20 ans de mesureS des retombEeS AtMosphériquEs en France (SESAME)

Aude Pascaud, Stephane Sauvage, André Wroblewski, Patrice Coddeville, Anne Probst, Arnaud Mansat, O Roustant, Luc Croisé, Manuel Nicolas, Abdelkrim Mezdour

► To cite this version:

Aude Pascaud, Stephane Sauvage, André Wroblewski, Patrice Coddeville, Anne Probst, et al.. 20 ans de mesureS des retombEeS AtMosphériquEs en France (SESAME). IMT Nord Europe; Institut Mines Télécom; Université de Lille, Center for Energy and Environment. 2009. hal-04466571

HAL Id: hal-04466571

<https://hal.science/hal-04466571>

Submitted on 20 Feb 2024

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License



20 ans de mesureS des retombEeS AtMosphériquEs en France (SESAME)

Twenty years of atmospheric deposition in France (SESAME)

Programme PRIMEQUAL 2

Rapport de fin de contrat-2014

A. Pascaud¹, S. Sauvage¹, A. Wroblewski¹, P. Coddeville¹, A. Probst^{2,3},
A. Mansat^{2,3}, O. Roustant⁴, L. Croisé⁵, M. Nicolas⁵, A. Mezdour⁶

¹ Mines Douai, Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement

^{2,3} UMR 5245 CNRS/UPS/INPT, Laboratoire Ecologie fonctionnelle et Environnement,

⁴ Mines Saint-Etienne, Département Décision en Entreprise : Modélisation, Optimisation

⁵ Office National des Forêts, Direction technique et commerciale bois, Département R&D

⁶ Météo-France, Division Etudes et Consultance

Responsable du projet : **Stéphane SAUVAGE**



N° de contrat : **0962C0014**

Date du contrat : **15/12/2009**

SOMMAIRE

RESUME	5
NOTE DE SYNTHÈSE	7
CONTEXTE	15
VOLET 0. CONSTITUTION DE LA BASE, COMPARABILITE DES JEUX DE DONNEES.....	19
1. ANALYSE DESCRIPTIVE DES OBSERVATOIRES FRANÇAIS DE SURVEILLANCE DES RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES	19
1.1. <i>Objectifs des observatoires et localisation des stations de mesures.....</i>	19
1.2. <i>Descriptif technique.....</i>	20
1.3. <i>Périodicité d'échantillonnage et analyses chimiques.....</i>	22
1.4. <i>Assurance et contrôle qualité.....</i>	22
2. CONSOLIDATION DE LA BASE VALIDÉE.	22
2.1. <i>Identification des valeurs extrêmes et des valeurs censurées.....</i>	22
2.2. <i>Estimation des incertitudes de mesure.....</i>	25
3. ANALYSE COMPARATIVE DE LA BASE CONSOLIDÉE.....	29
3.1. <i>Profils chimiques des stations de mesure.....</i>	29
3.2. <i>Régimes pluviométriques et influences climatologiques.....</i>	31
3.3. <i>Variabilité annuelle et saisonnière de la chimie des retombées atmosphériques.....</i>	33
4. CONCLUSION.....	38
VOLET 1. IDENTIFICATION DE LA TYPOLOGIE DES SOURCES ET LOCALISATION DES ZONES SOURCES POTENTIELLES	41
1. METHODOLOGIE.....	41
1.1. <i>Analyses statistiques multidimensionnelles.....</i>	41
1.2. <i>Trajectographie des masses d'air.....</i>	42
2. RESULTATS DE L'ANALYSE PMF.....	43
2.1. <i>Identification et contribution des sources associées aux facteurs.....</i>	43
2.2. <i>Contribution relative des espèces sur les facteurs.....</i>	44
2.3. <i>Variations annuelles et saisonnières des contributions des facteurs.....</i>	45
3. RESULTATS DES MODELES CF.....	46
3.1. <i>Détermination des zones sources potentielles.....</i>	46
3.2. <i>Comparaison aux inventaires d'émissions spatialisés.....</i>	49
4. CONCLUSIONS	50
VOLET 2. : TENDANCES ET PREVISIONS DE LA CHIMIE DES RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES	53
1. METHODOLOGIE.....	53
1.1. <i>Techniques de détection et d'estimation des tendances.....</i>	53
1.2. <i>Modèles de prévisions par régressions multiples et leurs données d'entrée.....</i>	54
2. TENDANCES ET PREVISIONS DE LA HAUTEUR DES PRECIPITATIONS	57
2.1. <i>Evolutions annuelles et saisonnières enregistrées.....</i>	58
2.2. <i>Simulations de l'évolution future possible.....</i>	60
3. TENDANCES ET PREVISIONS DE LA COMPOSITION CHIMIQUE	61
3.1. <i>Evolutions annuelles et saisonnières enregistrées.....</i>	61
3.2. <i>Simulations de l'évolution future possible.....</i>	67
4. CONCLUSION.....	70
VOLET 3. : EVOLUTION SPATIALE – APPROCHE GEOSTATISTIQUE.....	73
1. METHODOLOGIE.....	73
1.1. <i>Estimations des retombées totales à partir des retombées humides.....</i>	73
1.2. <i>Techniques géostatistiques.....</i>	78
2. CARTOGRAPHIE DE LA CHIMIE DES RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES.....	81
2.1. <i>Evolution spatio-temporelle cartographiées.....</i>	81
2.2. <i>Comparaison aux dépôts simulés issus des modèles déterministes.....</i>	83
3. CONCLUSIONS	86

VOLET 4. : IMPACTS POTENTIELS SUR LES ECOSYSTEMES DE LA CHIMIE DES RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES	87
1. METHODOLOGIE	87
1.1. <i>Notion de potentiel d'acidité</i>	87
1.2. <i>Estimation des dépôts sous couvert forestier</i>	88
1.3. <i>Calcul des charges critiques et des dépassements : acidification et eutrophisation</i>	89
2. RESULTATS	91
2.1. <i>Potentiel d'acidité : Comparaison des dépôts de H⁺ mesurés et simulés</i>	91
2.2. <i>Potentiel d'acidité : Evolutions temporelles des dépôts de H⁺ simulés</i>	92
3. RESULTATS : DEPASSEMENTS DES CHARGES CRITIQUES D'ACIDIFICATION	94
3.1. <i>Variations spatio-temporelles des charges critiques et des dépassements ponctuels</i>	94
3.2. <i>Influence des changements attendus dans les dépôts sur les excès de charges critiques</i>	97
3.3. <i>Variations spatio-temporelles des dépassements spatialisées</i>	98
4. CONCLUSION.....	102
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	105
BIBLIOGRAPHIE	109
ANNEXES	123
ANNEXE 1 : LISTE DES OPERATIONS DE VALORISATION ISSUES DU PROJET	123
ANNEXE 2 : LISTES DES SITES DES OBSERVATOIRES MERA, CATAENAT ET BAPMoN ET PERIODES D'OBSERVATIONS UTILISEES DANS LES CALCULS DE MOYENNES.....	124

RESUME

Dans le cadre du programme PRIMEQUAL « Pollution longue distance », les objectifs du projet SESAME sont d'identifier les déterminants de l'évolution des retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes en France et d'évaluer l'efficacité des politiques de réduction des émissions. Différentes approches statistiques ont été appliquées à une compilation de bases de données issues de trois observatoires MERA, CATAENAT et BAPMoN. La caractérisation de la composition chimique des espèces ioniques majeures dans les retombées a permis de distinguer les déterminants des contrastes géographiques et saisonniers, et d'évaluer des facteurs caractéristiques des sources d'émissions et leur localisation potentielle. Au Nord du territoire, les retombées présentent des composantes anthropiques fortes (nssSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ et H^+) liées aux émissions anthropiques du Nord de l'Europe. Sur la période 1995-2007, les dépôts atmosphériques de soufre ont significativement diminué mais sont encore à l'origine de l'acidification des sols dans certaines régions sensibles (forêt Landaise, sud du Massif Central). La baisse des émissions de NO_x ne conduit pas directement à une baisse des ions NO_3^- . Les concentrations de NH_4^+ diminuent significativement à l'ouest, dans le nord et le nord-est du territoire. La diminution des dépôts de cations basiques conduit à une baisse du pouvoir tampon dans les sols forestiers et à une augmentation de la sensibilité des écosystèmes. À partir de l'expertise des déterminants et de quatre scénarios climatiques, la projection des dépôts à l'horizon 2020-2040 par rapport aux dépôts mesurés entre 1990-2008 montre une baisse de 50% des dépôts de nssSO_4^{2-} , l'absence d'évolution homogène des ions NO_3^- et une hausse des dépôts de NH_4^+ . Enfin, la spatialisation des dépôts observés sur les sites ruraux pour la période 2005-2008 met en évidence des incohérences avec les dépôts modélisés par EMEP/MSC-W dans les régions méditerranéennes pour les dépôts de NO_3^- et sur la zone ouest du territoire pour les dépôts de NH_4^+ .

ABSTRACT

This SESAME project was held within to the PRIMEQUAL long distance pollution program and aimed to identify determinants of atmospheric deposition changes and to evaluate policies of pollutant emission reductions. . Statistical approaches were applied to the datasets of three French monitoring networks: MERA, CATAENAT and BAPMoN. Geographical and seasonal determinants were identified based on the chemistry of the deposition. Source-receptor approaches enabled to identify source signatures and their potential locations. Northern measurement sites revealed higher concentrations of anthropogenic compounds (nssSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and H^+) from source areas mainly located in the Northern and Central Europe. A significant downward trend was observed in nssSO_4^{2-} concentrations according to the decrease in SO_2 emissions while no clear change appeared for NO_3^- concentrations. Beside, the observed decrease of base cations has limited the soil buffering capacity. As consequence, the ecosystem acidification remains an issue especially for some sensitive areas in France such as the Landaise forest or the southern of the Massif Central. Based on the determinant knowledge and 4 climatic scenarios, the results of a predictive approach indicated a probable 50% decrease in nssSO_4^{2-} deposition over the period 2020-2040 relative to the period 1990-2008, no change in NO_3^- and a slight increase in NH_4^+ . Finally, the comparison of maps from measurement spatialization with modeled maps over the period 2005-2008 (EMEP/MSC-W model) determined some discrepancy areas, especially in Mediterranean region for NO_3^- atmospheric deposition and western part of France for NH_4^+ atmospheric deposition.

NOTE DE SYNTHÈSE (français)

20 ans de mesureS des retombEeS AtMosphériquEs en France (SESAME)

Programme PRIMEQUAL

Stéphane Sauvage

Aude Pascaud, André Wroblewski, Patrice Coddeville, Anne Probst, Arnaud Mansat, Olivier Roustant,
Luc Croisé, Manuel Nicolas, Abdelkrim Mezdour

Contexte général

La modification des retombées atmosphériques générées par les activités anthropiques et leurs conséquences écologiques sont, depuis ces trente dernières années, un des problèmes environnementaux majeurs. Les retombées atmosphériques peuvent constituer un puits définitif pour les polluants atmosphériques. Dans la colonne atmosphérique, elles jouent donc un rôle central dans l'élimination des substances potentiellement nocives, mettant en danger la santé publique et les milieux naturels. Leur caractérisation chimique est également un indicateur des nombreux processus physico-chimiques se produisant dans l'atmosphère : sources et processus d'émissions, transport, transformations physico-chimiques, mécanismes de dépôts humide et/ou sec. L'étude des retombées atmosphériques permet donc d'appréhender l'évolution spatiale et temporelle de la chimie atmosphérique et la caractérisation des sources qu'elles soient anthropiques ou non. La mesure à long-terme des retombées atmosphériques est en ce sens une ressource précieuse pour examiner les changements et évaluer l'efficacité des stratégies de contrôle des émissions.

Objectifs généraux du projet

A partir d'une base de données conséquente de près de vingt ans de mesures des retombées atmosphériques acquises sur les observatoires nationaux complémentaires BAPMoN, MERA et CATAENAT, le projet de recherche SESAME du programme PRIMEQUAL « Pollution longue distance » se propose de fournir des éléments de réponse aux questions principales :

- Quel est le lien entre les stratégies de réduction des émissions et l'évolution de la chimie des retombées atmosphériques à l'échelle du territoire national ?
- Compte tenu des objectifs de réduction des émissions quelles sont les projections possibles en termes de dépôts atmosphériques et de risque de dépassement des charges critiques ?

Méthodologie

Compte tenu de la différenciation des modes de fonctionnements des observatoires : fréquences de prélèvements, types de préleveurs, méthodes analytiques et évolution des méthodes utilisées sur la période étudiée, une première analyse descriptive et comparative a été nécessaire pour garantir la représentativité des données exploitées ultérieurement.

L'utilisation d'une analyse statistique multidimensionnelle sur le comportement des polluants aux sites de mesure, complétée par des trajectographies des masses d'air a permis d'identifier et de localiser des principales sources à l'origine des retombées atmosphériques.

Des méthodes statistiques robustes ont été appliquées aux longues séries de données des pour étudier les tendances des espèces mesurées. En vue de proposer des prévisions de retombées atmosphériques à l'horizon des années 2020-2040, un modèle statistique original a été construit pas à pas après identification des déterminants et en combinant différents scénarios prédictifs des émissions anthropiques de polluants et des hauteurs de précipitation.

Pour simuler les dépôts sous couvert forestier une méthode de correction des dépôts a été proposée et la sensibilité de cette méthode a été discutée. Une approche géostatistique a permis d'obtenir des cartes d'observations comparables aux cartographies issues d'un modèle déterministe. De manière originale, les calculs de dépassements ont pu être réalisés à partir de cartes de dépôts mesurés.

Résultats obtenus

L'analyse des mesures de retombées atmosphériques issues des observatoires a permis de différencier les influences climatiques agissant sur les sites de mesure selon leur situation géographique et altimétrique. L'influence anthropique liée à leurs émissions crée des contrastes régionaux et saisonniers dans la composition chimique des retombées atmosphériques. Les sites localisés dans la partie Nord du territoire présentent des composantes anthropiques fortes (nssSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ et H^+). Les retombées atmosphériques acides en France, sont principalement liées aux émissions anthropiques du Nord de l'Europe et des zones à fort trafic maritime. Les contrastes saisonniers importants ont été mis en lien avec les variations d'intensité des différentes sources et la capacité oxydante de l'atmosphère plus importante en période chaude. Les retombées atmosphériques sont aussi sous l'influence de la matière particulaire d'origine terrigène et des aérosols anthropiques qui neutralisent les ions participant à l'acidité.

Les réglementations issues de la Convention sur la Pollution Atmosphérique Transfrontière à Longue Distance, révisées courant 2011, en matière de réduction des quantités d'émission de SO_2 et de NO_x ont eu un impact quantifiable sur la composition chimique des retombées atmosphériques de la période 1995-2007. Le lien entre la forte diminution des émissions de SO_2 émises par les pays du domaine EMEP et la diminution significative des dépôts de nssSO_4^{2-} dans les retombées atmosphériques mesurées de 1995 à 2008, est défini comme relativement linéaire. Bien qu'ayant diminués, les dépôts atmosphériques de soufre sont encore à l'origine de l'acidification des sols dans certaines régions et constituent une priorité (forêt Landaise, sud du Massif Central). La baisse des émissions de NO_x ne conduit pas directement à une baisse des ions NO_3^- . L'application des réglementations en matière de diminution des quantités d'émission de NH_3 semble avoir un lien avec les tendances observées en France. Des baisses significatives sont observées dans les concentrations de NH_4^+ à l'ouest, dans le nord et le nord-est du territoire. Ces diminutions sont gouvernées par les baisses significatives dans les concentrations estivales. En dépit de la diminution des dépôts d'éléments acidifiants, la diminution des dépôts de cations basiques conduit parallèlement à une baisse du pouvoir tampon des apports acides dans les sols forestiers et donc à une augmentation de la sensibilité de certains écosystèmes.

A l'horizon 2020-2040, les changements projetés des dépôts de nssSO_4^{2-} indiquent une baisse de 50% par rapport aux dépôts mesurés sur la période 1990-2008. Ces travaux mettent en évidence l'absence d'évolution significative des ions NO_3^- dans la composition chimique des retombées atmosphériques sur la période 1995-2007. L'ion acidifiant NO_3^- , co-responsable des dépassements actuels de charges critiques d'acidité, serait susceptible d'être en augmentation dans le futur, à l'horizon 2020-2040. Le constat sur l'augmentation des quantités d'émission de NH_3 projetées à l'horizon 2020-2040 est supposé faire augmenter les dépôts de NH_4^+ , jouant un rôle ambigu car il

neutralise effectivement le pH en solution ou il constitue un ion acidifiant pour les écosystèmes terrestres, qu'il soit absorbé par la végétation ou lixivié après nitrification dans les couches superficielles.

L'évaluation multi-contaminants de l'approche charges critiques a permis de mettre en évidence l'hétérogénéité des sources d'acidification. Les modèles numériques de dépôts à grande échelle habituellement utilisés par le CCE pour calculer les excès de charges critiques, souffrent de nombreuses incertitudes et la comparaison avec des cartographies de dépôts permet de mettre en évidence les lacunes de ces modèles. Dans les régions méditerranéennes, les dépôts acidifiants de NO_3^- estimés par le modèle EMEP manquent de cohérence avec ceux observés sur les sites ruraux. Les résultats démontrent aussi un faible accord entre les dépôts d'azote réduit modélisés par EMEP et la spatialisé des dépôts de NH_4^+ observés, en particulier sur la zone ouest du territoire.

Implications pratiques, recommandations, réalisations pratiques, valorisation

Ces travaux montrent tout l'intérêt des observatoires en particulier s'agissant des retombées atmosphériques et de l'impact à longue distance des polluants atmosphériques. L'acquisition d'une base de données à long terme suivant un protocole stable et un programme d'assurance qualité rigoureux, constitue une des composantes essentielles dans les stratégies de surveillance et d'abattement de la pollution atmosphériques pour plusieurs raisons :

1. En complément des approches déterministes, pour la compréhension des mécanismes physico-chimiques atmosphériques interagissant comme l'intensité et la nature des sources, les processus de transport des polluants, la dynamique atmosphérique, les réactions chimiques atmosphériques ou encore les processus d'élimination des polluants ;
2. Pour l'évaluation des impacts environnementaux de l'acidification et de l'eutrophisation des écosystèmes ;
3. Pour l'évaluation objective des stratégies de contrôle des émissions européennes sur la problématique de la qualité de l'air en France.

Avec des perspectives de valorisations sous forme d'articles scientifiques, ces travaux ont été et seront présentés lors de différentes conférences nationales et internationales notamment dans le cadre du groupe de travail sur les effets (Programmes Internationaux Concertés Forêts et Modélisation et Cartographie) et de l'organe directeur (Task Force Mesures et Modélisation, transferts atmosphériques).

Transfert pour les politiques publiques

Ce projet de recherche montre la pertinence du maintien des observatoires d'évaluation de la pollution à longue distance comme élément d'évaluation des politiques de réduction des polluants.

La réduction drastique des émissions de polluants soufrés s'est traduit par une baisse significative de l'acidité des dépôts atmosphériques. En revanche en dépit des baisses notables dans les émissions, les composés azotés constituent encore une problématique majeure. D'une part, ces composés contribuent fortement aux niveaux de particules en suspension et, d'autre part, ils ont encore un impact sur l'acidification et l'eutrophisation des écosystèmes. En conséquence, des politiques de réduction des émissions ainsi que les stratégies de surveillance doivent être maintenues pour les espèces azotées oxydées (issue de processus de combustion) et renforcées pour les espèces azotées réduites comme l'ammoniac issu principalement du secteur agricole.

Partenariats mis en place, projetés, envisagés

Le projet SESAME est un projet multidisciplinaire qui a regroupé des partenaires aux compétences très complémentaires.

Avec la collaboration avec Météo-France (Abdelkrim Mezdour) et l'Office National des Forêts (Luc Croisé et Manuel Nicolas), la mise en commun des données des trois observatoires et les caractéristiques chimiques communes aux sites des observatoires a permis à cette étude de disposer d'une base de données consistante temporellement et spatialement.

Afin de disposer de données complémentaires de pluviométries issues de scénarios d'évolutions possibles du climat, nous avons mis en place un partenariat avec Monsieur Christian Pagé du Centre Européen de Recherche et de Formation avancée en Calcul Scientifique de Toulouse.

Le développement d'un modèle probabiliste pour étudier la distribution des données a été réalisé à partir d'un travail collaboratif avec Monsieur Olivier Roustant, chercheur en Mathématiques à l'Ecole des Mines de Saint Etienne.

La détermination de la sensibilité des écosystèmes aux retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes a été réalisée en collaboration avec Arnaud Mansat et Anne Probst de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Toulouse (ENSAT).

NOTE DE SYNTHÈSE (anglais)

Twenty years of atmospheric deposition in France (SESAME)

Programme PRIMEQUAL

Stéphane Sauvage

Aude Pascaud, André Wroblewski, Patrice Coddeville, Anne Probst, Arnaud Mansat, Olivier Roustant,
Luc Croisé, Manuel Nicolas, Abdelkrim Mezdoor

Context:

During the last 30 years, chemical modification of atmospheric deposition and their ecological consequences have been one of the main environmental problems generated by anthropogenic activities. Atmospheric deposition plays a key role in eliminating potentially harmful substances for public health and natural environments. Monitoring their chemical composition can help to better constrain the physico-chemical processes occurring in the atmosphere: emission sources, atmospheric transport, physico-chemical transformations, mechanisms of wet and dry depositions. The spatial and temporal evolutions of the atmospheric deposition chemistry might also reflect the changes in anthropogenic or natural emission sources. Long-term database of atmospheric deposition are thus relevant resources to evaluate the effectiveness of emission control strategies.

Aims of the project:

Long-term measurements of atmospheric deposition chemistry have been performed in France by three background networks (WMO-GAW/BAPMoN, RENEFOR/CATAENAT and EMEP/MERA). Thanks to the PRIMEQUAL program, the SESAME research project aims to give answers to these issues:

- What are the links between emission control strategies and evolutions of atmospheric deposition chemistry measured in France?
- What could we forecast in terms of atmospheric deposition and environmental risks according to emissions reduction strategies?

Methodology

The first step of this study was to describe and compare the atmospheric deposition chemistry obtained by the three different observatories in France in order to insure the representativeness of the database.

Secondly, a source receptor model approach was applied to identify some source signatures and their relative contribution to the observed deposition. The air mass trajectories were used to locate potential sources areas according to the EMEP grid-based emission inventory.

Subsequently, robust statistical analyzes were applied to deposition dataset in order to detect and estimate long-term trends. Those statistically significant trends were compared to the changes in primary pollutant emissions. A statistical regressive multivariable model was developed in order to provide mid-term prediction of atmospheric deposition chemistry. The input variables consist in pollutant emission targets and rainfall forecasts based on 4 different climatic scenarios. The resulting atmospheric deposition chemistry for the period 2020-2040 was studied for the whole national territory.

Moreover, geostatistical models were used to evaluate the spatial patterns of atmospheric deposition over France. The period 1993-2008 were divided in three periods representing specific spatio-temporal evolution. The resulting maps were compared to EMEP MSC-W modeled deposition maps. Then, by calculating the bulk deposition under the forest canopy, acidification and eutrophication risks were assessed over French forest regarding critical loads.

Results

The analysis of rainfall measurements enable to identify site climatology depending on the altitude and the geographic location. Seasonal and spatial patterns were found in atmospheric deposition pollutants according to variations in anthropogenic emissions. Northern measurement sites revealed higher concentrations of anthropogenic compounds (nssSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ et H^+). Major potential sources of pollutant in atmospheric deposition measured over France were identified in Northern and Central Europe. Seasonal variations in atmospheric deposition chemistry were attributed to the changes in atmospheric oxidation capacity and temporal evolutions in emission sources. It clearly appears that dust particles, ammonium and sodium are the main ions participating in the acid neutralization.

This study showed that emission reduction strategies defined within the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution led to long-term trends in atmospheric deposition chemistry throughout France for the period 1995-2008. A significant downward trend is observed in nssSO_4^{2-} concentrations associated to the decrease in SO_2 emissions. Significant decreasing trends were also observed for NH_4^+ concentrations in west and north of France, especially during summer seasons. However, no clear change appeared for NO_3^- concentrations since nitrogen is involved in various atmospheric chemical processes. Despite the decline for nssSO_4^{2-} deposition, deposition of N and S remained higher than the critical load for some sensitive areas in France (The Landaise forest, southern of Massif Central). Moreover, the decrease of base cations inputs from atmospheric deposition has limited the soil buffering capacity and consequently increased the potential acidification of the ecosystems by sulfur and nitrogen compounds.

The result of the predictive approach indicated a probable 50% decrease in nssSO_4^{2-} atmospheric deposition over the period 2020-2040 relative to the period 1990-2008. There was no observed link between trends in nitrate deposition and trends in NO_x emissions. Moreover, the predictions of nitrate deposition indicate a potential increase over the period 2020-2040. Future emissions of NH_3 were supposed to increase. As a result, NH_4^+ in atmospheric deposition showed a probable increase that could be an important environmental problem due to its dual role as both an aerosol precursor in the atmosphere and acidification in the soil.

A critical load approach developed by a multi-pollutant evaluation highlighted the heterogeneity of acidification sources in soil. Numerical models used by the CCE to map large-scale atmospheric deposition and to calculate critical load exceedances were affected by numerous sources of uncertainty. The maps benchmark from measurement spatialization with modeled maps (EMEP/MSC-W model) evidenced some discrepancy areas, especially in the Mediterranean region for NO_3^- atmospheric deposition and the western part of France for NH_4^+ atmospheric deposition.

Main implications, recommendations and valorization

This study enhanced the research interest for long-term monitoring networks especially concerning atmospheric deposition and their impacts on ecosystems. A long database characterized by harmonized protocols and drastic QA/QC program remains an essential tool in monitoring strategies and in abatement definition for atmospheric pollution for several reasons:

4. to improve the understanding of interacting processes involved in the atmosphere : the type and the intensity of pollutant sources, the atmospheric dynamic and chemical reaction as well as pollutant deposition processes;
5. to survey the ecosystem acidification and eutrophication;
6. to assess objectively the efficiency of the emission control strategies for atmospheric pollution abatement.

This work was presented in several international conferences like Acid Rain or within the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (WGE or EMEP). Scientific paper writing is still in progress to highlight these results.

Transfer for public policies

This research project highlights the suitability of long-term monitoring networks to assess the effectiveness of emission reduction strategies.

Drastic reductions in sulfur emissions lead to a significant decrease in acidity of atmospheric deposition. Despite a noticeable decrease in their emissions, nitrogen compounds remain an important issue. They play key roles in the formation of organic and inorganic aerosol and in the acidification and eutrophication of ecosystems. As a consequence, reduction policies have to be maintained for oxidized nitrogen emissions (from combustion origin) and reinforced for reduced nitrogen emissions (from agriculture source).

Developed, planned and considered partnerships

The multi-disciplinary SESAME project involved complementary research groups.

First, the large and fruitful dataset resulted from 3 monitoring networks. This was possible thanks to the collaboration of Météo-France (Abdelkrim Mezdoor) and the Office National des Forêts (Luc Croisé et Manuel Nicolas).

A partnership was developed with Christian Pagé from the Centre Européen de Recherche et de Formation avancée en Calcul Scientifique (CERFACS) in order to get predictive data from different climate change scenarios.

We worked in parallel with Oliver Roustant, researcher in mathematics from the Ecole des Mines de Saint Etienne about (1) the probabilistic model to study temporal distribution of atmospheric deposition and about (2) the regressive model for deposition predictions.

Determination of ecosystem sensitivity to acidifying and eutrophying atmospheric deposition was realized in partnership with Arnaud Mansat and Anne Probst from Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Toulouse (ENSAT).

CONTEXTE

Ce projet de recherche porte sur les retombées atmosphériques d'espèces inorganiques en France. Une fois émis dans l'atmosphère, les polluants comme le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote et l'ammoniac peuvent être transformés et transportés sur de longues distances (Figure 1). Ces processus se produisent en phases gazeuse, particulaire ou liquide pour conduire potentiellement aux retombées atmosphériques. Les composés secondaires ainsi formés et les composés primaires peuvent se déposer sous forme de retombées sèches ou humides. Ces deux voies de dépôts peuvent constituer des puits définitifs pour les polluants atmosphériques. Les retombées sont étudiées pour leurs propriétés physico-chimiques tels que le pH et la composition en ions majeurs (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}) mais aussi pour leurs impacts sur les différents écosystèmes (forestiers, aquatiques, habitats naturels protégés etc.).

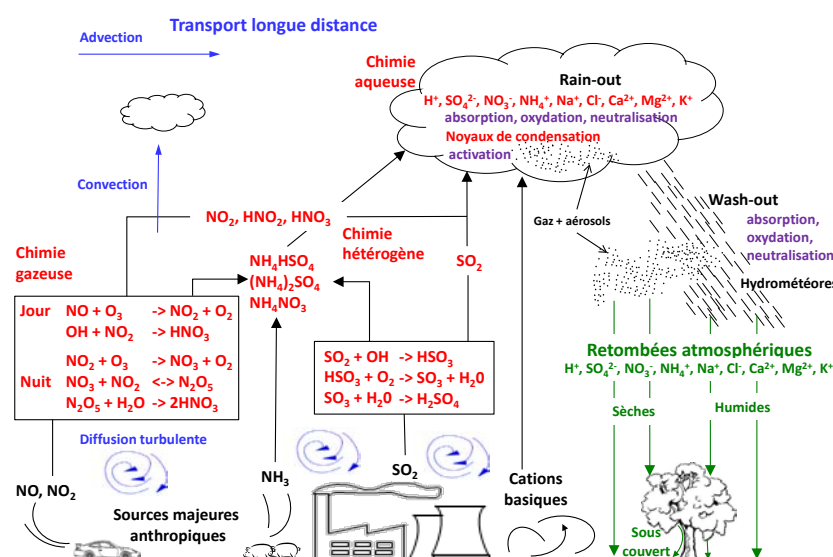


Figure 1 : Processus physico-chimiques dans l'atmosphère à l'origine des retombées atmosphériques. (d'après Erisman and Draaijers 1995)

Tous les écosystèmes n'ont pas le même degré de sensibilité aux retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes. L'acidification, provoquée par le soufre et l'azote, est un problème environnemental très étudié dans l'hémisphère nord, en particulier aux Etats-Unis et au Canada (Driscoll et al. 2001; Mongeon et al. 2010; Pardo et al. 2011) mais aussi en Europe (Reinds et al. 2008; Posch et al. 2011) et notamment dans le massif vosgien dans le N-E de la France (Massabuau et al. 1995; Maitat et al. 2000; Party et al. 2001; Moncoulon et al. 2004; Moncoulon et al. 2007; Angeli et al. 2009). Il a été montré qu'en plus de l'acidification, les dépôts excessifs de composés azotés peuvent conduire à une modification et une dégradation de l'écosystème, par le phénomène d'eutrophisation (van Breemen and van Dijk 1988; Bouwman et al. 2002; Loubet et al. 2009).

Ainsi, il est nécessaire de pouvoir déterminer la sensibilité des écosystèmes et d'être en mesure de recommander les niveaux d'émissions de polluants adaptés aux particularités de chacun. Dans ce cadre, le concept de charge critique¹ permet de fournir une appréciation scientifique des risques et des impacts sur les écosystèmes. Le développement des concepts de charges critiques d'acidification et d'eutrophisation est le résultat d'une coopération entre le Centre de coordination (Coordination Center for Effects) du Programme International Concerté de Cartographie et Modélisation (PIC M&M) et la communauté scientifique impliquée, notamment au sein des Points Focal Nationaux

¹ « Estimation quantitative de l'exposition à un ou plusieurs polluants en dessous de laquelle des effets nocifs significatifs sur des éléments sensibles spécifiés de l'environnement n'apparaissent pas dans l'état actuel des connaissances » Nilsson, J. and P. Grennfelt (1988). Critical loads for sulfur and nitrogen, Miljørapport (Environmental report) 1998,15, Nordic Council of Minister, Copenhagen: 418 p

(National Focal Centre). Les dépassements de charges critiques peuvent être évalués ponctuellement à partir de la mesure des retombées atmosphériques soufrées et azotées sur un écosystème donné. Pour avoir une couverture spatiale uniforme, les dépôts sont le plus souvent simulés par des modèles atmosphériques régionaux.

Les charges critiques sont des outils indispensables pour définir les politiques de réduction sur la pollution atmosphérique telles que celles négociées dans le cadre de la convention de Genève (Hettelingh et al. 1995) en Europe ou celles évaluées dans le cadre de la mise en place du plan d'action sur la pluie acide par la Conférence des gouverneurs de la Nouvelle-Angleterre et des premiers ministres de l'Est du Canada (GNA/PMEC) (Ouimet et al. 2006). Suite à la signature de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance, adoptée à Genève en 1979, plusieurs protocoles de réduction ont conduit à des baisses significatives d'émissions de polluants, impliquant une évolution des problématiques relatives à l'acidification et l'eutrophisation des écosystèmes. Si l'acidification des écosystèmes forestiers était une problématique écologique très forte dans les années 1990-2000, celle de l'eutrophisation par les composés azotés est devenue, elle aussi, incontournable. En 2000, 98 % du territoire français avait un risque potentiel de subir des dommages par l'azote eutrophisant (Hettelingh et al. 2011). Dans le cas du scénario de projection d'émission suivant la législation en vigueur (CLE), à l'horizon de l'année 2020, le pourcentage de zones à risque en France pour l'eutrophisation serait de 87 % contre 50 % avec le scénario représentant les réductions techniques maximales réalisables (MFR). Les taux d'émissions des polluants responsables de ces dérèglements sont maintenus à la baisse par les protocoles de réduction mis en place. La forte tendance à la baisse des composés soufrés pourrait signifier que la part de l'azote dans les processus d'acidification est en augmentation par rapport à celle du soufre. Ce sont donc de plus en plus les émissions de composés azotés qui conduisent à des dysfonctionnements écologiques. L'évaluation des politiques et les scénarios envisagés sont principalement basés sur deux indicateurs, pour lesquels des incertitudes existent, les évaluations de charges critiques et les modélisations déterministes des dépôts.

Faisant suite à cette convention, plusieurs observatoires, tels que VAG/BAPMON² (Cénac and Zéphoris 1992), MERA³ (Plaisance et al. 1996) ou CATAENAT⁴ (Croisé et al. 2005) ont été mis en place sur le territoire national. Ils permettent de suivre et d'évaluer l'efficacité des mesures de réduction des émissions fixées dans le cadre des Nations Unies ou de l'Europe et de disposer d'une base de données de surveillance à long terme de la pollution atmosphérique. Ces dispositifs sont constitués de stations équipées pour le suivi de la composition chimique des retombées atmosphériques (eaux de pluies et divers polluants gazeux ou particulaires caractéristiques). Mis en place dans les années 1990, ils permettent aujourd'hui de disposer d'une base de données conséquente de près de vingt ans de mesures de retombées atmosphériques.

Le thème de la pollution longue distance est considéré comme un thème d'actualité et prioritaire, tant en terme d'élaboration des connaissances sur les processus et les impacts qu'en terme d'élaboration des politiques publiques. C'est pourquoi le ministère en charge de l'Environnement et l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) animent et financent le Programme de Recherche Inter-organisme pour une Meilleure Qualité de l'Air à l'Échelle Locale (PRIMEQUAL2-PREDIT), programme pour lequel un appel à proposition de recherche "Pollution longue distance" a été lancé en 2009. C'est dans ce cadre que s'inscrit le projet de recherche SESAME « 20 ans de mesures des retombées atmosphériques en France ». Il a été coordonné par les Mines Douai et regroupe plusieurs partenaires : l'Institut Henri Fayol de l'École des Mines de Saint Etienne, le laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle de l'université de Toulouse 3, Météo France et l'Office

² Veille Atmosphérique Globale/ Background Air Pollution Monitoring Network

³ Mesure et Evaluation en sites Ruraux de la pollution Atmosphérique à longue distance

⁴ Charge Acide Totale d'origine Atmosphérique dans les Ecosystèmes Naturels Terrestres

National des Forêts. Outre les travaux concertés entre les différents partenaires, ce projet a fait l'objet de la thèse d'Aude Pascaud, soutenue en juin 2013.

Les baisses des émissions anthropiques de polluants acidifiants et eutrophisants, les difficultés à modéliser des processus physico-chimiques atmosphériques complexes et à modéliser des échanges biogéochimiques ont motivé ces travaux qui ont eu pour ambition une évaluation objective des évolutions spatio-temporelles de la chimie des retombées atmosphériques actuelles et futures, et une caractérisation des liens entre les politiques de réductions, les observations des retombées atmosphériques humides et totales en France et leurs impacts.

Le projet a été divisé en plusieurs volets qui constituent les différentes parties de ce rapport :

- Les données étant issues de trois observatoires différents, une première partie traite de la consolidation et de comparabilité de la base de données. Il s'agit de montrer la cohérence des informations et de proposer une analyse approfondie de la chimie des retombées atmosphériques et de ses déterminants ;
- Le deuxième volet porte sur l'étude des sources à l'origine des concentrations ioniques dans les retombées atmosphériques sur les sites français, leur typologie, leur localisation et leurs évolutions ;
- La troisième étape s'attache à évaluer des évolutions spatio-temporelles de la chimie des retombées atmosphériques. L'objectif de cette étape est de formuler des liens entre les évolutions des déterminants et celles de la chimie des retombées atmosphériques et de proposer un modèle de projection des dépôts à l'horizon de l'année 2030 ;
- Le regroupement des trois observatoires permet de disposer d'un jeu de données sur 47 sites répartis sur le territoire français ce qui a permis, à partir d'une approche géostatistique, de cartographier les dépôts sur différentes périodes. Ces résultats ont été comparés aux cartes de dépôts modélisées et ont permis d'étudier la représentativité des sites de mesure ;
- Enfin, les concepts de potentiel acidifiant et de charge critique ont été appliqués et amendés pour déterminer les évolutions et les projections en terme d'impact des dépôts atmosphériques.

Volet 0. Constitution de la base, comparabilité des jeux de données

Pour faire face aux effets sur l'homme et les écosystèmes de la pollution atmosphérique longue-distance, il a été mis en place des programmes internationaux dans le but de fixer un cadre aux coopérations scientifiques et politiques sur les problématiques environnementales. Ces programmes ont conduit à la création d'observatoires avec différents objectifs notamment la surveillance de la pollution en zone rurale ou à longue distance des sources.

1. Analyse descriptive des observatoires français de surveillance des retombées atmosphériques

1.1. Objectifs des observatoires et localisation des stations de mesures

Sur le territoire français, la surveillance des retombées atmosphériques s'articule autour de trois observatoires complémentaires car ils ont en commun la mesure et l'analyse de la composition ionique des retombées atmosphériques, sous leurs formes humide ou totale et la mesure de paramètres météorologiques. Cependant, les mesures sont réalisées selon des objectifs différents :

- le sous-réseau **CATAENAT** a été mis en place par l'Office National des Forêts (ONF). Il est implanté, à partir de 1992, sur une partie des sites du réseau français RENECOFOR contribuant au « programme international concerté sur l'évaluation et la surveillance des effets de la pollution atmosphérique sur les forêts ». L'objectif principal est de suivre l'état sanitaire des forêts du territoire national (Ulrich et al. 1998), en lien avec les recherches menées dans le cadre du programme de recherche DEFORPA (Muller 1984) ;
- le réseau **BAPMoN** a été mis en place par l'Organisation Mondiale de la Météorologie dans le cadre de la « Veille Atmosphérique Globale » (VAG) et a été géré par Météo-France (de 1977 à 2009). Établi en 1989, son objectif est d'améliorer la compréhension du comportement de l'atmosphère à l'échelle globale et de ses interactions avec les océans et la biosphère ;
- l'observatoire **MERA** a été créé en 1984 suite à la convention de Genève comme réponse et contribution française au « programme concerté de surveillance et d'évaluation du transport à longue distance des polluants atmosphériques en Europe » (EMEP). Jusqu'en 2013, il est coordonné par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie et par l'École des Mines de Douai. L'objectif est d'étudier l'évolution des problématiques d'acidification, d'eutrophisation, de pollution photo-oxydante et particulaire.

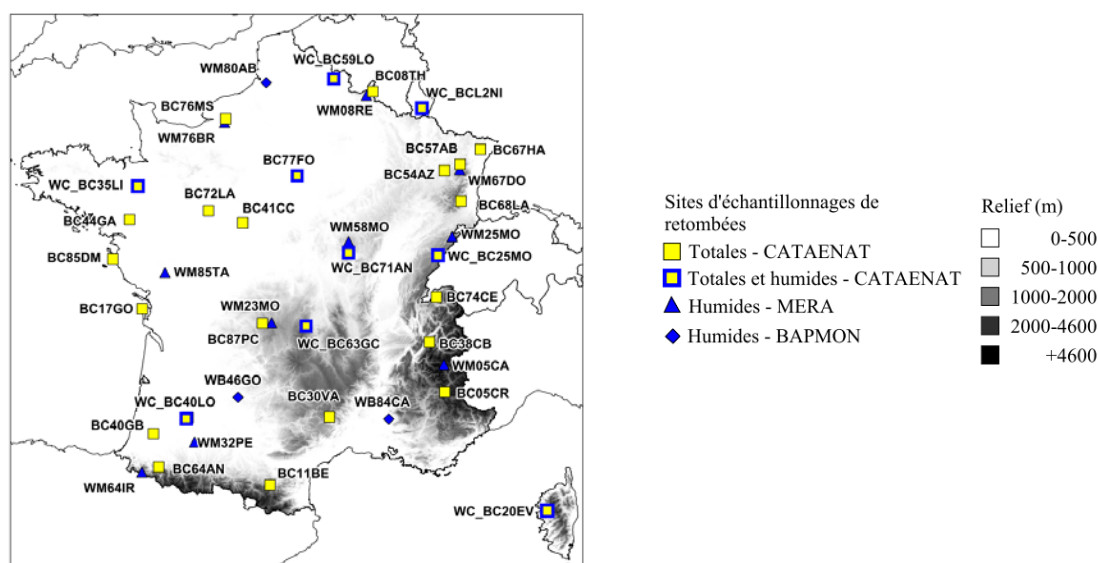


Figure 0-1 : Localisation des sites des observatoires MERA, BAPMoN, et CATAENAT

1.2. Descriptif technique

Les observatoires se différencient par le nombre de sites, le matériel de collecte, les périodes d'exploitation, le type et la séquence d'échantillonnage des retombées atmosphériques et la méthode mesurant les hauteurs de précipitations. La liste des sites avec leur période d'observation est reportée en Annexe 2. Au total, 14 sites de mesure ont constitué l'observatoire MERA sur la période 1990-2008. Les sites de mesure sont pourvus au minimum d'un collecteur de précipitation à ouverture séquentielle (Figure 0-2) et d'un pluviomètre (Figure 0-5). Depuis 1999, les sites sont équipés pour la mesure de paramètres météorologiques : température de l'air, pression atmosphérique, humidité relative, rayonnement global, vitesse et direction du vent. A partir de 1990 et jusqu'en 2007 (arrêt de surveillance), l'observatoire BAPMoN est constitué de trois sites pour la mesure des paramètres météorologiques (Figure 0-5) et l'échantillonnage des retombées humides. Depuis 1993, l'observatoire CATAENAT est composé de 27 sites, tous situés hors couvert forestier (e.g. à l'orée du bois ou en clairière) dans lesquels les retombées totales, notées « HCT » (Hors Couvert Total), sont collectées par des jauges sans couvercle de type Owen (mode « bulk ») (Figure 0-4). Les paramètres météorologiques de la pluviométrie (Figure 0-5) de la température de l'air et de l'humidité relative sont mesurés sur tous les sites. Parmi les sites CATAENAT, huit sites en France et un au Luxembourg, sont également équipés de collecteur à ouverture séquentielle (mode wet-only), pour la collecte des retombées humides, notées « HCP » (Hors Couvert Partiel) (Figure 0-4). Les sites, où sont mesurées à la fois les retombées atmosphériques totales et humides, sont appelés dans ce travail des sites à double mesure.

Le Tableau 0-1 précise les évolutions techniques des collecteurs et de leurs équipements. Les six appareils de collecte (anciens et nouveaux confondus) et les détecteurs peuvent être de constructeurs différents. Sur ces collecteurs, les détecteurs sont des éléments déterminants (Figure 0-6). En effet, des travaux antérieurs de Plaisance et al. (1998) ont montré que les temps d'ouverture et de fermeture pouvaient fortement varier d'un type de détecteur à l'autre entraînant, de ce fait, des écarts importants dans l'estimation du dépôt humide.

Tableau 0-1 : Caractéristiques techniques des observatoires de surveillance des retombées atmosphériques, utilisés dans ce travail

Fabricants		Périodes de fonctionnement sur l'observatoire		
Collecteur de retombées humides	Détecteur de pluies	MERA	BAPMoN	CATAENAT
Précis Mécanique®	Précis Mécanique®	1990-1998	1990-2005	-
Précis Mécanique®	Eigenbrodt® RS85	1998-2002	-	-
Andersen® APS	Précis Mécanique®	-	-	1993-2003
Eigenbrodt® UNS130-E	Eigenbrodt® IRSS88	-	-	2004-2008
Eigenbrodt® NSA181-S	Eigenbrodt® RS85	depuis 2002	-	-
Météo-France	Eigenbrodt® RS85	-	2005-2007	-

Suite à leurs collectes, les précipitations sont ensuite, soit recueillies directement dans un récipient recouvert d'un sac en polyéthylène (Andersen® APS sur CATAENAT), soit canalisée par un cône de réception, directement dans des flacons en polyéthylène (Eigenbrodt® UNS 130/S CATAENAT et collecteurs BAPMoN), ou via une vanne de distribution dans des flacons en polyéthylène (collecteurs MERA).

Chaque site est également doté d'un pluviomètre de référence permettant de connaître exactement la hauteur de précipitations sur le site d'échantillonnage indépendamment du système de collecte. Ce paramètre est en effet indispensable pour le calcul du dépôt. Il existe plusieurs types de pluviomètres : ceux à relevés manuels qui sont limités à des mesures hebdomadaires (Figure 0-5, au centre) et les pluviomètres transducteurs associés à des systèmes d'acquisition (Figure 0-5, gauche et droite), qui permettent d'accéder à différents pas de temps de mesure (Leroy and Gregoire 2005). Les pluviomètres transducteurs permettent ainsi de disposer de données issues de stations d'acquisitions automatiques qui sont utilisées comme des pluviomètres de référence.



Figure 0-2 : Observatoire MERA : les collecteurs de retombées humides Précis Mécanique®/Icare® (gauche) et Eigenbrodt® NSA 181/KHS (droite)



Figure 0-3 : Observatoire BAPMoN : les collecteurs de retombées humides Précis Mécanique® (gauche) et Météo France® (droite)



Figure 0-4 : Observatoire CATAENAT : les collecteurs de retombées humides Andersen® APS (gauche) et Eigenbrodt® UNS 130/S (milieu) et les collecteurs de retombées totales par jauge d'Owen (droite)



Figure 0-5 : Pluviomètres des observatoires BAPMoN (gauche), CATAENAT (centre) et MERA (droite)



Figure 0-6 : Détecteurs de précipitations : de gauche à droite le modèle Précis Mécanique®, et les modèles Eigenbrodt® IRSS88, et RS85

1.3. Périodicité d'échantillonnage et analyses chimiques

L'observatoire MERA réalise des prélèvements et des analyses chimiques sur des échantillons journaliers. Sur l'observatoire BAPMoN, les prélèvements et les analyses sont réalisées sur des échantillons hebdomadaires. L'observatoire CATAENAT mesure des échantillonnages de retombées humides et totales hebdomadaires les analyses chimiques étant réalisées sur un échantillon « mensuel » constitué du mélange des échantillons hebdomadaires (soit 28 jours), proportionnellement à la pluviométrie de chaque semaine (Croisé et al. 2005).

Depuis leur mise en place et jusqu'en 2007, les trois observatoires transfèrent les échantillons au même laboratoire SGS Multilab. Les échantillons sont analysés pour les paramètres physico-chimiques suivant : pH, conductivité, K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , $N-NH_4^+$, $N-NO_3^-$, Cl^- , $S-SO_4^{2-}$ et, dans le cas de CATAENAT et BAPMoN, l'acidité et l'alcalinité. Bien que ce soit le même laboratoire, les différents paramètres ont été mesurés selon des techniques différentes normalisées. Sur les observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA, la cohérence des mesures chimiques est vérifiée avec les méthodes de la balance ionique et de l'écart conductimétrique, lorsque tous les ions ont été analysés. D'une manière générale, la part de données exclues est de l'ordre de 10 %.

1.4. Assurance et contrôle qualité

Les plans d'assurance qualité des observatoires sont détaillés dans les manuels EMEP (EMEP 1996), WMO (WMO 2004) et ICP Forest (ICPF 2010). L'assurance qualité concerne tous les maillons de la chaîne de mesure, de l'échantillonnage à la donnée finale, en incluant le transport des échantillons, les analyses physico-chimiques et la validation des données. Chaque observatoire suit un plan d'assurance qualité avec des objectifs stricts, un contrôle et une évaluation de la qualité des données. Par exemple, sur l'observatoire MERA, il est fixé un pourcentage de fonctionnement minimum des collecteurs équivalent à 90 % du temps, comme le définit le programme EMEP (EMEP 1996). En revanche, l'observatoire BAPMoN, qui suit le programme qualité défini par la Veille Atmosphérique Globale sous l'égide de l'Organisation Mondiale de la Météorologie (WMO 2004), préconise un taux de représentativité annuel fixé à 70 % du total de la pluviométrie annuelle. Sur l'observatoire CATAENAT, il ne doit pas manquer plus d'un mois sur l'année pour être représentatif selon les critères de l'ICP Forest (ICPF 2010).

2. Consolidation de la base validée.

Les bases de données des trois observatoires ont été regroupées mais les types de mesure, les séquences d'échantillonnages, les protocoles appliqués et leur programme d'assurance-qualité ne sont pas similaires. Il est donc souhaitable de s'interroger sur la qualité et l'homogénéité des données.

2.1. Identification des valeurs extrêmes et des valeurs censurées

A la vue de l'effectif important des données, le but de notre approche est de détecter les valeurs suspectes, à savoir les observations dont les valeurs semblent être incohérentes avec le reste du jeu de données (Barnett and Lewis 1994), et de définir des valeurs de remplacement par simulation pour les données censurées à savoir des séries temporelles tronquées en bas de distribution par la limite de détection. Une méthode basée sur l'estimation du maximum de vraisemblance (MLE) a été développée. Il s'agit d'un modèle de régression censurée qui permet à la fois de détecter les valeurs suspectes (grâce au calcul d'un quantile d'ordre élevé) et de remplacer les valeurs censurées par une espérance conditionnelle (généralisant la formule de Liu et al. (1997) au cas hétéroscédastique). À noter que cette méthodologie n'est applicable que pour des estimations de critères linéaires comme les calculs de moyennes. Ce travail a fait l'objet d'un acte de congrès lors d'une conférence nationales avec comités de sélection (Pascaud et al. 2011). La présentation du modèle fait l'objet de l'Annexe 3.

Dans les échantillons, lorsque les concentrations ioniques sont mesurées inférieures à la limite de détection, le mode de remplacement n'est pas homogène sur les trois observatoires:

- sur MERA, les données censurées sont remplacées par LD/2 ;
- sur BAPMoN, elles sont remplacées par LD ;
- sur CATAENAT, elles sont remplacées par 0.

Selon le mode de prise en compte des valeurs censurées et en fonction de la proportion de données censurées dans la série, certaines méthodes de remplacement sont plus adaptées (Helsel 2005). Les séquences différentes d'échantillonnage des observatoires sont probablement des facteurs influençant le nombre de données censurées dans un jeu de données. La proportion de données censurées varie selon les observatoires et les espèces ioniques (Tableau 0-2).

Tableau 0-2 : Pourcentage de données censurées par ion et par observatoire (en %)

	MERA	CATAENAT	BAPMoN
Chlorure	6	1	1
Nitrate	1	0	1
Sulfate	0	0	0
Ammonium	4	2	1
Sodium	10	2	2
Potassium	32	22	13
Magnésium	27	28	9
Calcium	4	2	2

Il existe entre 0 et 32 % de données censurées sur MERA, entre 0 et 28 % de données censurées sur CATAENAT et entre 0 et 13 % de données censurées sur BAPMoN. Cependant, les plus forts taux de censure se trouvent pour les ions potassium (K^+) et magnésium (Mg^{2+}) pour les observatoires MERA et CATAENAT. Les pourcentages de données censurées pour ces composés sont plus faibles pour l'observatoire BAPMoN. Le plus souvent, la présence des ions K^+ et Mg^{2+} dans les retombées atmosphériques humides est due à un épisode de poussières terrigènes. Relativement rares, ils n'impactent que quelques sites de prélèvement sur le territoire français. En dehors de ces épisodes, les concentrations de K^+ et Mg^{2+} dans les retombées sont proches ou inférieures à la LD.

La série des concentrations de Mg^{2+} dans les retombées humides atmosphériques mesurées sur le site WM67DO a un effectif total de 2851 valeurs comprenant 987 données censurées, c'est-à-dire un taux de censure d'environ 35 %. La Figure 0-7 représente cette série temporelle. La limite de détection a changé en 2007, elle est passée de $0,02 \text{ mg l}^{-1}$ à $0,05 \text{ mg l}^{-1}$. L'application du modèle statistique permet le remplacement de toutes les données censurées par des valeurs uniques, comprises dans l'intervalle $[0 ; 0,05] \text{ mg l}^{-1}$ et construites selon les variations modélisées par la régression. Les données de remplacement proposées ont une composante saisonnière. Les valeurs varient autour de -2 en échelle logarithmique, soit $0,01 \text{ mg l}^{-1}$, c'est-à-dire la valeur de LD/2 entre 1990 et 2007. En revanche, après l'augmentation de la limite de détection, les valeurs des données de remplacement proposées par le modèle statistique sont inférieures à celles de la méthode LD/2. Elles varient autour de 0,04 fois la LD de 2008.

Bien qu'à priori sensible aux données extrêmes, le modèle de régression s'est avéré suffisamment robuste pour résister aux valeurs suspectes qu'il se propose de détecter. Sur l'exemple des concentrations de Mg^{2+} au Donon (Figure 0-7), plusieurs données sont évaluées comme suspectes. L'intérêt de prendre en compte la saisonnalité du phénomène se voit particulièrement avec les deux données numérotées 902 et 7143 qui n'auraient pas pu être détectées sinon.

Selon la distribution de la série de données et son effectif, trois méthodes de remplacement de données censurées sont conseillées : les approches statistiques telles que Kaplan-Meier (KM), l'estimation du maximum de vraisemblance (MLE) et la régression d'ordre statistique (ROS) (Warren and Nussbaum 2009, Helsel 2005). Dans leur étude, Antweiler and Taylor (2008) montrent que les biais calculés à partir de différentes méthodes de remplacement (LD/2, KM, MLE, ROS) ne sont pas directement tributaires de l'effectif des données mais bien dépendants du taux de censure de ces

données. Aussi, il est intéressant de considérer une série avec un taux de censure plus faible. L'ammonium (NH_4^+) est un polluant atmosphérique principalement issu des activités agricoles et souvent parmi les éléments majoritaires dans la composition des retombées atmosphériques. Pour la période étudiée (1990-2008), le taux de censure est de 1 % et la limite de détection varie de 0,03 à 0,04 mg l^{-1} (Figure 0-7). Cette fois, les valeurs de remplacement saisonnières construites avec le modèle statistique sont toutes nettement supérieures à la valeur de remplacement LD/2. Au niveau de la détection de valeurs suspectes, elles sont localisées en début de période d'échantillonnage. A noter que la prise en compte d'une tendance aurait été souhaitable, dans ce cas, pour mieux détecter les valeurs suspectes de la période récente.

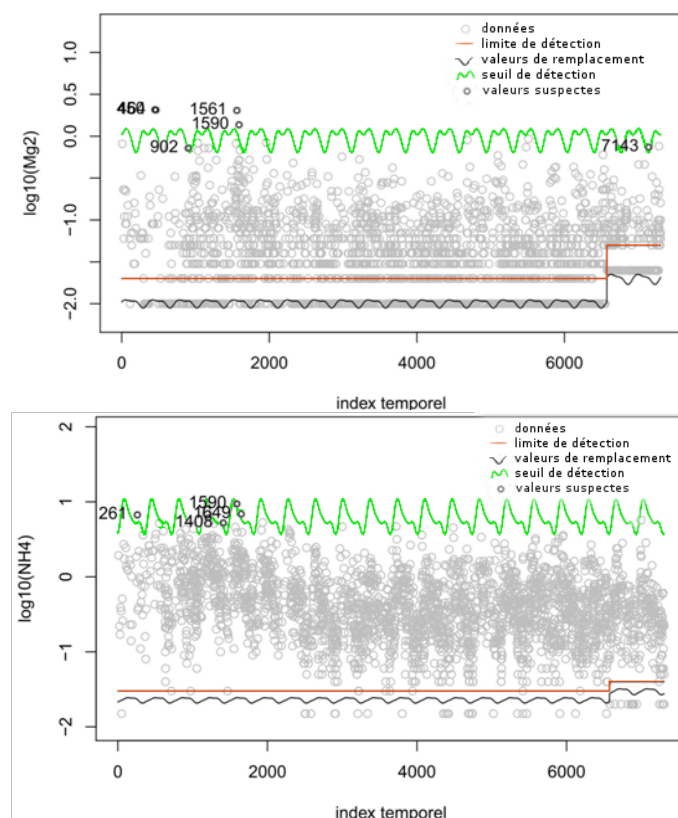


Figure 0-7 : Identification des valeurs suspectes et détermination des valeurs de remplacement pour la série des concentrations de \log_{10} de Mg^{2+} et de NH_4^+ au site Donon entre 1990 et 2008

Le modèle statistique a été appliqué à l'ensemble de la base de données, en utilisant les concentrations non agrégées des retombées atmosphériques, mesurées par les trois observatoires, sur les périodes d'échantillonnages définies. L'identification des valeurs suspectes est donc réalisée en simultanée. Il existe 330 valeurs suspectes (0,18%) sur 184 320 mesures de l'observatoire MERA, 67 (0,41%) pour 16 312 mesures de l'observatoire BAPMoN et 261 (0,43%) pour 60 416 mesures de l'observatoire CATAENAT. Les résultats sont présentés selon différents critères : les observatoires, les espèces ioniques et les périodes d'échantillonnage. La Figure 0-8 montre que sur les trois observatoires, moins de 1 % des mesures de chaque espèce ionique est identifié comme des valeurs suspectes. Sur les observatoires CATAENAT et BAPMoN, le nombre de valeurs suspectes détectées par espèce ionique est supérieur à celui identifié pour l'observatoire MERA. Les espèces ioniques qui comportent le plus de valeurs suspectes sont les ions sulfate (SO_4^{2-}), nitrate (NO_3^-), calcium (Ca^{2+}), potassium (K^+) et ammonium (NH_4^+). Pour l'observatoire MERA, le nombre maximal est 0,40 % de valeurs suspectes pour les mesures de Ca^{2+} .

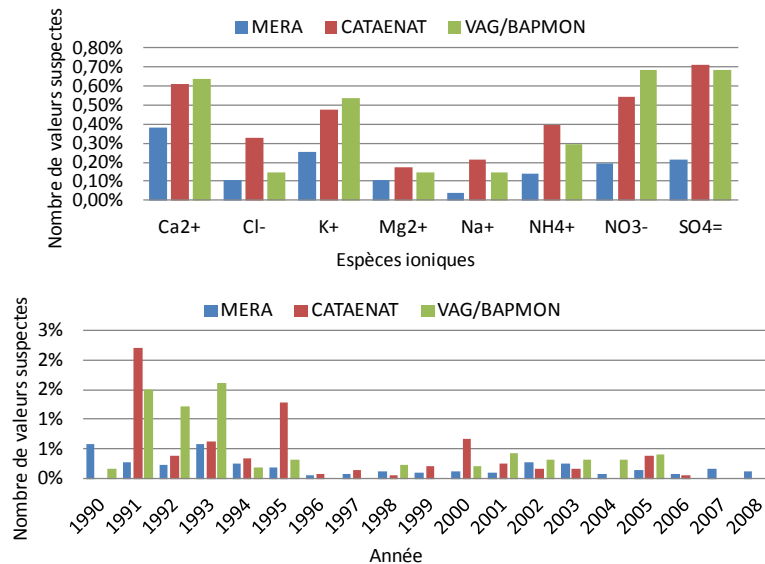


Figure 0-8 : Pourcentages de valeurs suspectes identifiées selon les espèces ioniques et les années d'échantillonnage des retombées atmosphériques sur les observatoires

La Figure 0-8 présente également les valeurs suspectes détectées par année d'échantillonnage. Assez logiquement, il existe une plus forte présence de valeurs suspectes dans les mesures réalisées lors de la mise en place des observatoires.

Ainsi, 1% des données ont été qualifiées de données extrêmes. Ce taux est faiblement variable en fonction des espèces ioniques et des années prises en compte. Ces données considérées comme extrêmes n'ont pas été retirées de la base mais elles ont pu servir pour tester la sensibilité des analyses statistiques. Pour les données censurées, une comparaison effectuée avec l'historique de l'observatoire MERA (LD/2 systématique) montre des écarts parfois substantiels avec la nouvelle valeur de remplacement (saisonniers et de distribution normale). Avec la méthodologie de remplacement, les indicateurs mensuels par agrégation de données quotidiennes ou hebdomadaires ne sont plus biaisés par les données censurées. Ce sont les bases de données avec remplacement de valeurs censurées qui ont été utilisées pour les analyses statistiques déployées dans ces travaux.

2.2. Estimation des incertitudes de mesure

L'incertitude de mesure des retombées atmosphériques va permettre d'une part, d'estimer la fiabilité des résultats et, d'autre part, d'analyser le processus de mesure dans son ensemble. Comme la base de données est issue de trois observatoires, cette démarche vise à associer, à chaque donnée de mesure, une incertitude reflétant la qualité de la donnée suivant les observatoires et les méthodes. L'estimation de l'incertitude s'appuie sur le « guide pour l'expression des incertitudes de mesure (NF-ENV-13005 1999).

L'étude du processus de mesure depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse permet de dresser un bilan des différents facteurs d'influence de la méthode. Ceux-ci sont représentés par le diagramme des causes et des effets (Figure 0-9). Certaines sources d'incertitudes ont été quantifiées à partir d'expériences spécifiques, comme l'efficacité des détecteurs ou la conservation d'échantillons sur site et au laboratoire. D'autres ont été estimées à partir des tolérances retenues dans le protocole de mesure, comme le contrôle de l'étalonnage des pluviomètres ou des chaînes analytiques, les tolérances ayant été définies à partir de l'expérience. Enfin, les incertitudes à caractère aléatoire, comme la répétabilité analytique, la répétabilité du système de prélèvement et la contamination, ont été intégrées dans la composante reproductibilité de la méthode. Celle-ci a été déterminée à partir des résultats des prélèvements parallèles effectués sur site de mesure. On peut considérer que la plus part de ces sources d'incertitude sont indépendantes.

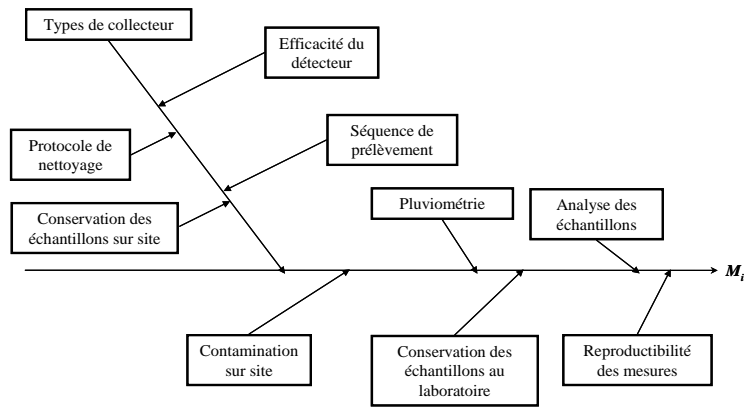


Figure 0-9 : Diagramme des causes et des effets pour la mesure des espèces ioniques dans les retombées atmosphériques

Le résultat de mesure est égal à la concentration C_i analysée pour une espèce ionique i dans un échantillon de pluie exprimé en mg l^{-1} . Si le calcul de l'incertitude s'élargit aux dépôts, le mesurande est égal au dépôt D_i (en mg m^{-2}) calculé pour un composé i à partir de sa concentration C_i dans l'échantillon et de la hauteur de pluie mesurée Pl . Compte tenu de la définition du mesurande, en considérant les différentes sources d'incertitude reportées Figure 0-9 et la loi de propagation des variances (NF-ENV-13005 1999), l'incertitude-type sur la concentration $u(C_i)$ est déterminée à partir de l'expression :

$$u^2(C_i) = u_{\text{conservation}}^2 + u_{\text{analyse}}^2 + u_{\text{efficacité-détecteur}}^2 + u_{\text{reproductibilité}}^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

En appliquant la loi de propagation des variances, l'incertitude-type sur le dépôt $u(D_i)$ est obtenue à partir de l'expression :

$$u^2(D_i) = (Pl)^2 \times u^2(C_i) + (C_i)^2 \times u^2(Pl) \quad (\text{Eq. 2})$$

L'incertitude finale est exprimée en relatif car elle est dépendante du niveau de concentration mesurée. Cependant, l'incertitude est à considérer différemment lorsque les concentrations mesurées sont très faibles en particulier au voisinage de la limite de détection analytique. Une contribution constante à l'incertitude globale doit être envisagée comme valeur seuil de l'incertitude (EURACHEM 2000). L'incertitude $U(X)$ peut alors être exprimée sous la forme d'une combinaison, entre une contribution proportionnelle (s_1) à la concentration et une contribution constante (s_0) :

$$U(X) = s_0 + s_1 \times X \text{ et } s_0 = \frac{LD}{3} \quad (\text{Eq. 3})$$

avec LD la limite de détection de la méthode pour une espèce. Dans l'équation 3, $s_1 = 2 \times u(C_i)$ représente l'incertitude relative élargie, déterminée par combinaison des composantes d'incertitude décrites précédemment.

- **Analyse de la part relative s_1 de l'incertitude de mesure sur la concentration ionique**

La Figure 0-10 représente la part relative s_1 de l'incertitude sur la concentration mesurée par espèce ionique suivant les évolutions techniques des collecteurs. Quel que soit l'observatoire, s_1 est plus faible (< 20 %) pour SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ . s_1 est en revanche plus élevée pour les cations Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

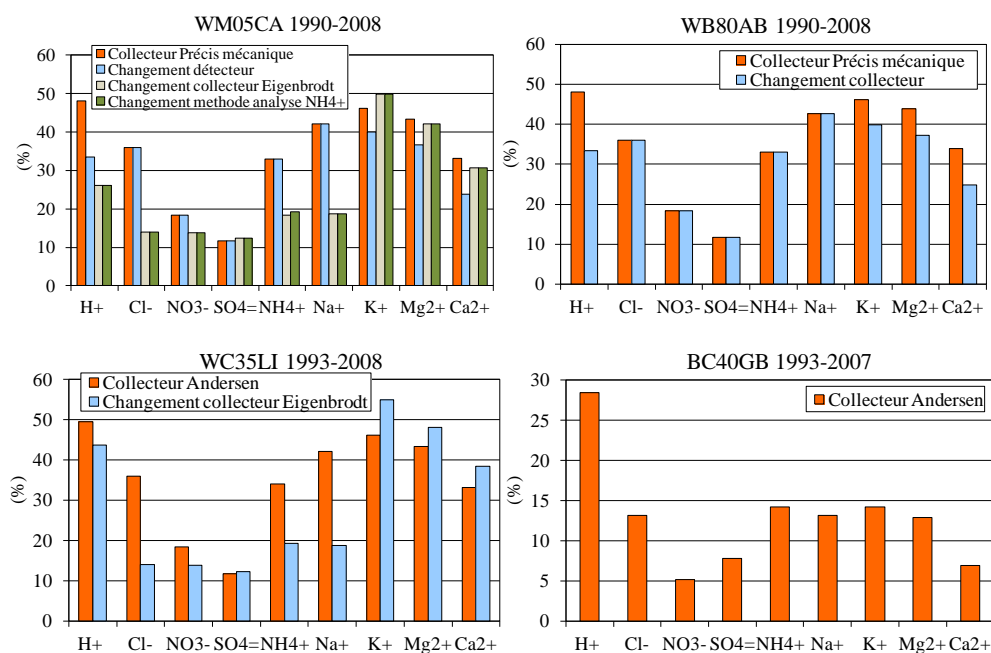


Figure 0-10 : Part relative d'incertitude s_1 et les évolutions techniques suivant quatre sites des observatoires

En lien avec ces observations, l'acidité, à savoir la concentration en protons, présente une incertitude relative voisine de 50 %. Ces figures montrent également que les valeurs de s_1 sont similaires pour les collecteurs de retombées humides, en revanche, les collecteurs de retombées totales présentent des incertitudes relatives nettement moindres pour toutes les espèces. Pour ces collecteurs sans détecteur plus sujets aux risques de contamination mais plus simples de fabrication, la reproductibilité estimée, à partir d'essais co-localisés, est inférieure à 6,5 %. En revanche, elle dépasse 15 % pour les collecteurs de retombées humides, potentiellement en raison du système d'ouverture.

Pour les collecteurs de retombées humides des observatoires MERA et CATAENAT, cette analyse fait apparaître une baisse significative de l'incertitude relative pour Cl^- , H^+ et NH_4^+ suite aux changements de détecteur puis de collecteur (Tableau 0-1). L'évolution des matériels a permis d'améliorer l'efficacité de collecte, de limiter les problèmes de contamination et de conservation des échantillons. Cette évolution technique n'est pas visible pour l'observatoire BAPMoN.

- **Analyse des contributions des différentes composantes d'incertitudes**

Les Figure 0-11 à Figure 0-13 présentent les contributions (en variance) des différentes composantes d'incertitude. La reproductibilité est la composante majoritaire dans tous les cas. Elle intègre tous les effets aléatoires, la contamination, la répétabilité du prélèvement à l'analyse, l'environnement, le facteur humain, etc. Le mode d'évaluation des effets aléatoires devrait permettre en toute rigueur de différencier la répétabilité de la partie prélèvement et de la partie analyse. De même, la composante d'incertitude, liée à la contamination, pourrait être évaluée séparément. Ces évaluations nécessiteraient beaucoup de temps et le choix s'est porté sur une évaluation à partir des mesures dupliquées. Cette méthode est une approche par excès, qui surestime probablement cette composante, mais qui intègre l'ensemble des effets.

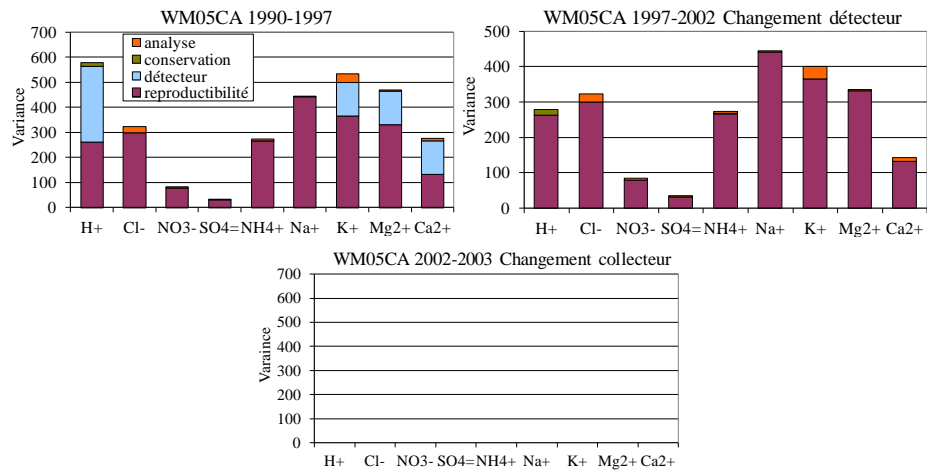


Figure 0-11 : Contributions (en variance) des composantes d'incertitude suivant la configuration technique pour l'observatoire MERA

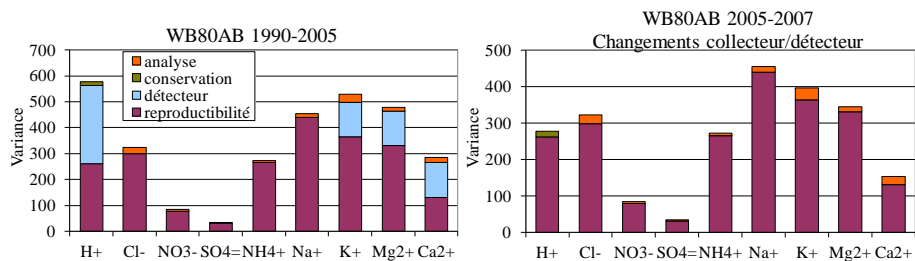


Figure 0-12 : Contributions (en variance) des composantes d'incertitude suivant la configuration technique pour l'observatoire BAPMoN

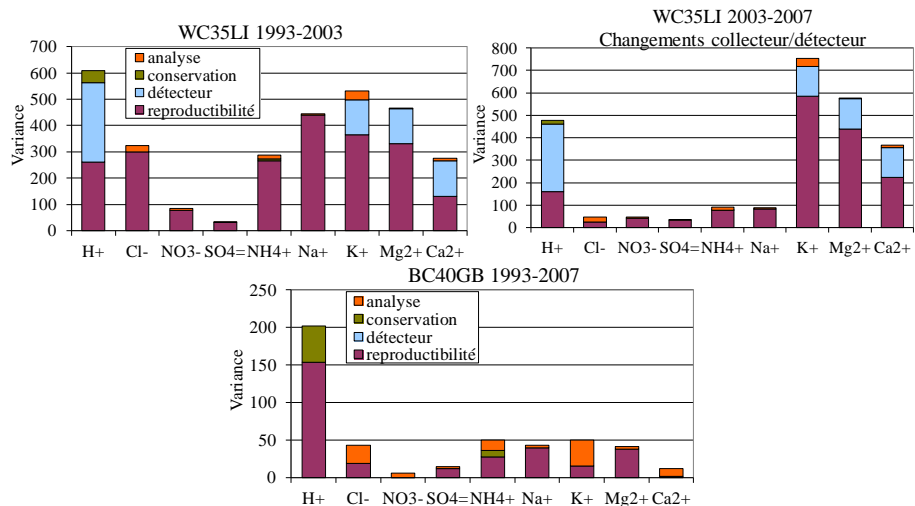


Figure 0-13 : Contributions (en variance) des composantes d'incertitude suivant la configuration technique pour l'observatoire CATAENAT

Cette étude montre que la composante d'incertitude, liée à l'analyse, contribue faiblement à l'incertitude finale. Dans le cas des ions H^+ , l'incertitude est surtout portée par la reproductibilité et le détecteur, rendant insignifiante la partie analyse. Les changements de méthode ont peu d'effet sur l'incertitude. En revanche, le détecteur initialement utilisé sur les observatoires MERA et BAPMoN, présentait une contribution importante, en particulier pour les cations plutôt terrigènes K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et l'acidité. L'incertitude sur la conservation a contribué faiblement pour NH_4^+ et l'acidité, pour devenir non significative avec les nouveaux collecteurs.

3. Analyse comparative de la base consolidée

Les analyses exploratoires multidimensionnelles ont pour but de décrire et de synthétiser l'information contenue dans un vaste tableau de données (Lebart et al. 2006). Dans ce cadre, nous avons utilisé la classification hiérarchique ascendante, largement utilisée pour réduire la complexité des données observées et déterminer des comportements similaires entre plusieurs sites d'observation (Plaisance et al. 1996, Avila and Alarcon 1999, Celle-Jeanton et al. 2009, Akbal et al. 2011). Les outils statistiques multivariés sont détaillés dans le mémoire de thèse de d'Aude Pascaud (2013). A partir du regroupement de site suivant les caractéristiques chimiques, nous avons étudié quantitativement les hauteurs de précipitation et la composition chimique des retombées atmosphériques. L'objectif est d'examiner la cohérence spatiale des composants chimiques des retombées atmosphériques et des hauteurs de précipitation, sur le territoire français.

3.1. Profils chimiques des stations de mesure

A partir des données de la période 1995-2007, qui se composent de 47 individus (les sites de mesure) et de 9 variables (les ions), la classification ascendante hiérarchique a été appliquée sur les concentrations moyennes pondérées centrées et réduites des ions non marins SO_4^{2-} , des ions NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- et Na^+ , des ions non marins terrigènes Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , et des ions H^+ . Les parts non marines ont été déterminées avec Na^+ , comme ion de référence (Keene et al. 1986), à partir de ratios des différents éléments dans l'eau de mer UBA (2004). Un profil chimique est établi pour chaque site à partir des concentrations moyennes pondérées 1995-2007 standardisées. Suite à l'observation de groupes très éloignés (gr5 et gr4), certains sites ont été extraits de l'analyse et une seconde classification hiérarchique ascendante a été réalisée avec 41 sites. Après analyses et discussions (Annexe 4), six groupes ont finalement été considérés, auxquels s'ajoutent les deux groupes précédents. Ces groupes sont reportés sur la carte (Figure 0-14) et colorés suivant leur appartenance. Les profils chimiques moyens des huit groupes sont présentés sous forme de graphiques en étoile (Figure 0-15).

Les groupes de sites sont homogène géographiquement (Figure 0-14) et les retombées atmosphériques mesurées sur le territoire français présentent des caractéristiques chimiques régionalement similaires. Localisés au nord et au nord-est de la France, les sites possèdent des profils chimiques marqués par une acidité élevée (H^+) et par les ions anthropiques (NO_3^- , nssSO_4^{2-} et NH_4^+). Sicard (2006) et Plaisance et al. (1996) ont montré que les sites du nord-est de la France ont les profils chimiques les plus forts en composés anthropiques nssSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ et en H^+ . Ces régions sont souvent exposées aux flux de masses d'air urbaines et industrielles, en provenance de zones à fortes émissions de composés acidifiants de l'Europe du Nord (Charron et al. 2000).

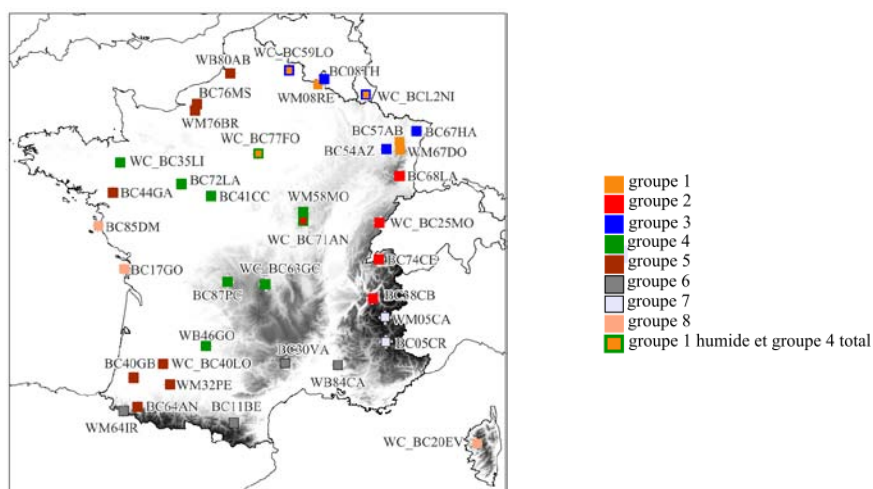


Figure 0-14 : Regroupement des sites par classification hiérarchique ascendante sur la période 1995-2007

Lorsqu'ils sont localisés en moyenne et haute montagne, les profils chimiques des sites sont plus modérément marqués par les espèces anthropiques (NH_4^+ , NO_3^- , nssSO_4^{2-}) car ils sont peut être moins influencés par les flux en provenance de l'Europe du Nord. En bordure maritime, notamment sur les côtes de la Manche, Atlantique ou Méditerranéenne, les profils chimiques des sites sont dominés par les ions Cl^- et Na^+ . Plus dans les terres, les retombées atmosphériques mesurées présentent des profils chimiques dont la composante chimique NH_4^+ est assez significative comme l'ont aussi montré Sicard (2006) et Plaisance et al. (1996).

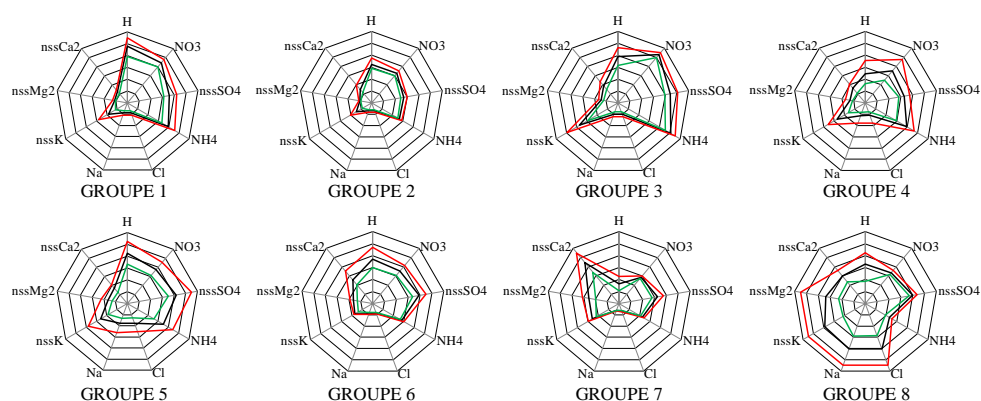


Figure 0-15 : Profils chimiques moyens (noir), maxima (rouge) et minima (vert) des groupes de sites

La fertilisation intensive et les activités d'élevage agricole provoquent des émissions de NH_3 , qui peuvent être à l'origine des ions NH_4^+ dans les retombées atmosphériques du territoire. Les régions du Nord-Ouest (Bretagne, Normandie, Nord-Pas-de-Calais) et du Centre (Limousin) et du Sud de l'Aquitaine sont les plus émettrices (Wauquiez 2005). Dans le Sud et sur les hauteurs Alpines, les ions Ca^{2+} sont fréquemment identifiés dans les échantillons des retombées atmosphériques. Ils peuvent être influencés par des masses d'air en provenance du Sahara, connues pour leurs apports en ions Ca^{2+} , principalement en saisons printanière et estivale (Avila et al. 1998; Rogora et al. 2004; Calvo et al. 2010).

La typologie des mesures est un facteur de regroupement uniquement dans la partie Nord-Est du territoire où les ions anthropiques ont une forte contribution. Ainsi, les sites de mesure de retombées humides et totales issues du réseau CATAENAT se distinguent dans des groupes différents. Par exemple, le groupe 3 est constitué exclusivement de sites de mesures de retombées atmosphériques totales où l'ion nssK^+ est majoritairement responsable de ce regroupement. La part importante de nssK^+ est à associer à la typologie de la mesure à savoir les retombées totales qui contiennent une part de retombées sèches (Thimonier 1998), potentiellement issue de sources locales telle que la remise en suspension des particules issues du trafic routier (Nicolas et al. 2011).

Tableau 0-3 : Récapitulatif du regroupement des sites, de leurs profils chimiques et de leurs influences

groupe	nombre de sites	Observatoires	Types	Localisation	Altitude moyenne \pm écart-type	ions dominants	Profil	Influences
1	6	CATAENAT MERA	H&T	Nord-Est	363 \pm 244	H^+ , NO_3^- , nssSO_4^{2-} , NH_4^+	Homogène	Flux d'Est, Nord-Est
2	6	CATAENAT	H&T	Est	938 \pm 225	H^+ , NO_3^- , nssSO_4^{2-} , NH_4^+	Homogène	Flux de Sud
3	5	CATAENAT	T	Nord-Est	303 \pm 140	H^+ , NO_3^- , nssSO_4^{2-} , NH_4^+ , nssK^+	Homogène	Flux d'Est, Nord-Est
4	11	BAPMON CATAENAT MERA	H&T	Grand Centre	418 \pm 352	NO_3^- , nssSO_4^{2-} , NH_4^+	Hétérogène	Flux atlantique
5	9	BAPMON CATAENAT MERA	H&T	Côte de la Manche et Sud-Ouest	139 \pm 118	H^+ , NO_3^- , nssSO_4^{2-} , NH_4^+ , nssK^+	Hétérogène	Flux d'Ouest
6	4	BAPMON CATAENAT MERA	H&T	Sud	937 \pm 591	H^+ , NO_3^- , nssSO_4^{2-} , nssCa^{2+}	Homogène	Flux de Sud
7	2	CATAENAT MERA	H&T	Sud-Est	1555 \pm 276	nssCa^{2+}	Homogène	Flux de Sud
8	4	CATAENAT	H&T	Côte Atlantique + Corse	555 \pm 629	Cl^- , Na^+ , nssK^+ , nssMg^{2+}	Hétérogène	Flux de Sud ou d'Ouest

3.2. Régimes pluviométriques et influences climatologiques

L'étude des variations de la pluviométrie sur les plans spatial et temporel est un préalable à l'analyse des dépôts et des concentrations de composés dans les retombées atmosphériques humides et totales, car la quantité de précipitations, déterminée par des phénomènes météorologiques, conditionne les quantités d'ions mesurées dans les échantillons (Derexel 1991 ; Plaisance et al. 1996). Une majorité de sites d'observations sont caractérisés par des pluviométries annuelles moyennes inférieures à 1000 mm (Figure 0-16). C'est dans les bassins sédimentaires Aquitain et Parisien, et dans le massif Armoricaïn qu'il pleut le moins et sur les reliefs qu'il pleut le plus. Depuis les façades de l'océan Atlantique et de la Manche, l'air peut circuler d'Ouest en Est. Sans véritable obstacle, l'influence océanique sur le climat des régions peut être ressentie sur des centaines de kilomètres. En revanche, l'influence méditerranéenne peut être plus restreinte car la dynamique des masses d'air est contrainte par les reliefs des Pyrénées, du Massif Central et des Alpes. La topographie fait barrière et la vallée du Rhône canalise les flux (Joly et al. 2010).

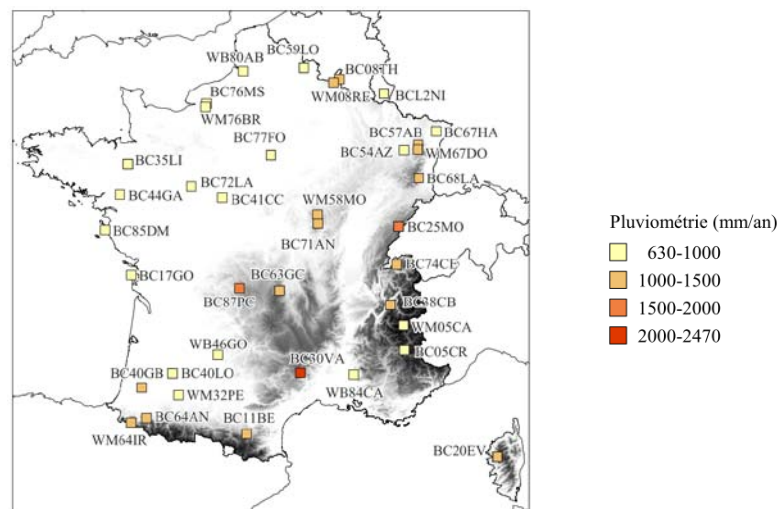


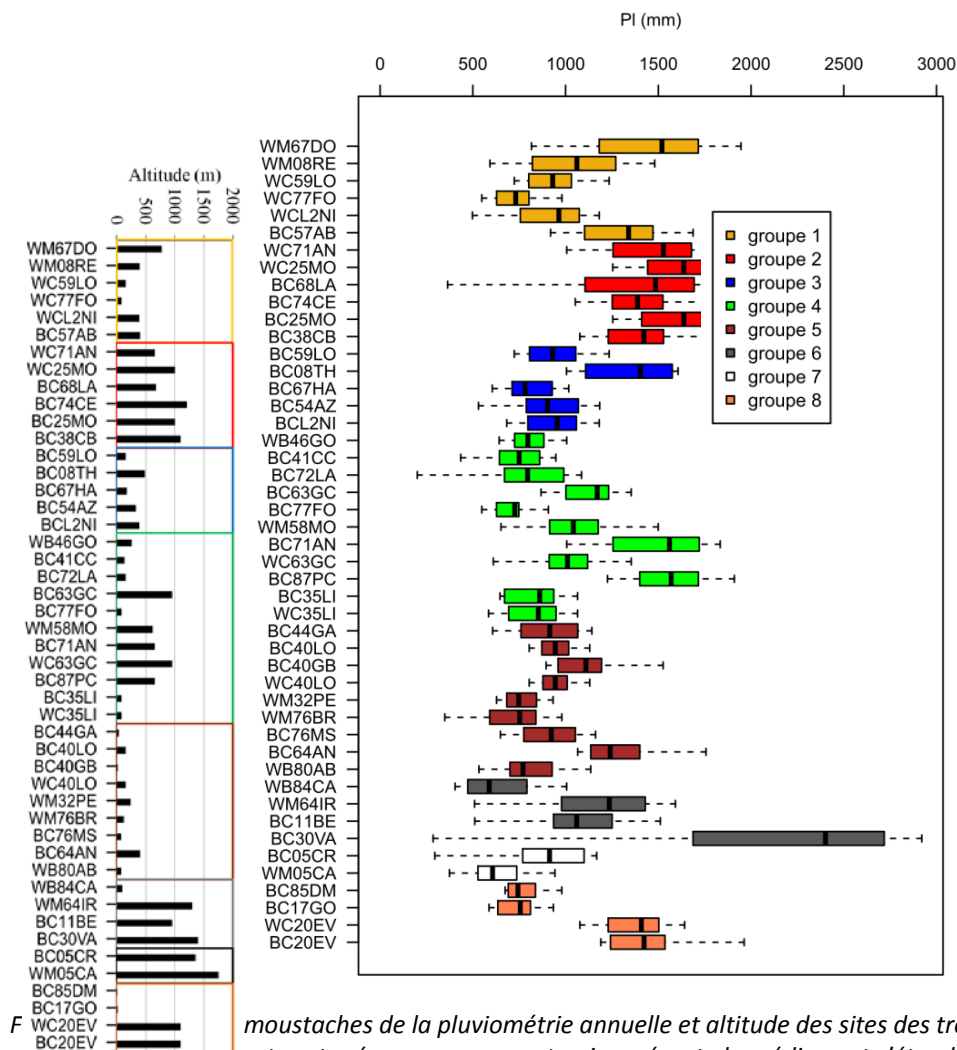
Figure 0-16 : Répartition géographique de la pluviométrie annuelle moyenne

Les sites de haute montagne comme WM64IR (1300 m) et BC74CE (1200 m) mesurent des quantités de précipitations annuelles moyennes importantes (1151 ± 372 mm entre 1990-2008 et 1430 ± 188 mm entre 1993-2008 respectivement) mais relativement inférieures à celles des sites BC87PC et WC_BC71AN localisés en basse montagne à 650 m (1594 ± 186 mm entre 1993-2008 et 1550 ± 243 mm entre 1993-2008 respectivement). Ces sites ne sont pas géographiquement proches mais présentent le même type de climat, un climat de montagne qui associe Pyrénées, Massif Central, Alpes, Jura, Morvan, Ardennes et malgré des altitudes modestes, les plateaux à l'est de la Champagne, une partie de la Lorraine et de la Franche-Comté (Joly et al. 2010).

Les influences climatiques et les localisations géographiques font varier la répartition annuelle de la pluviométrie moyenne et de la température et peuvent avoir un impact potentiel sur les retombées atmosphériques lorsque l'atmosphère est plus ou moins chargée en polluants. La variabilité des cumuls annuels de la pluviométrie, mesurée sur les sites des trois observatoires peut être représentée par des boîtes à moustaches (Figure 0-17). Les cumuls annuels de la pluviométrie sont les plus forts au site BC30VA, la valeur de la médiane, sur l'historique de ce site, est proche de 2500 mm. Ce site est localisé dans la partie Sud-Est du Massif Central et plus précisément dans les Cévennes. C'est l'unique site où le cumul annuel médian est supérieur à 2000 mm.

De fortes précipitations convectives surviennent, généralement à l'automne, dans cette zone des Cévennes (Staron 1993, Vidal et al. 2010). En 2003, Peiffer et al. (2008) rapportent que les stations automatiques Météo-France, à proximité du site BC30VA, ont enregistré une valeur de pluviométrie annuelle la plus extrême pour la période 1996-2004, avec plus de 2600 mm d'eau tombée dans

l'année. Malgré un été très sec, les derniers mois de l'année 2003 ont été très humides dans cette zone. Sur ce site, la variabilité interannuelle est importante car l'intervalle interquartile (Q75-Q25) est supérieur à 1000 mm pour la période 1993 et 2008.



moustaches de la pluviométrie annuelle et altitude des sites des trois observatoires - La est partagée par un segment qui représente la médiane et s'étend du quartile 0,25 au quartile 0,75. Les moustaches s'étendent jusqu'à 1,5 fois la distance interquartile

Une étude plus approfondie des régimes pluviométriques, en particulier de la répartition des pluies selon les saisons ou les mois, permet de mieux traduire les nuances entre les différents climats. La variabilité des cumuls mensuels de la pluviométrie est présentée à partir de diagrammes ombrothermiques (Figure 0-18), qui ont pour objectif d'identifier la climatologie pour un site donné. Ces diagrammes ont été construits à partir des données climatiques automatiques issues des stations de référence. Ils permettent de remarquer que les pluviométries des sites de haute montagne ont des variations mensuelles inversées avec celles des sites de plaine. Par exemple, la Figure 0-18 présente le diagramme ombrothermique du site WC_BC25MO, qui possède des évolutions saisonnières caractéristiques des variations repérées dans les Alpes, avec un cycle annuel ayant un maximum en été et un minimum en fin d'hiver (Frei and Schär 1998). Le site d'altitude WM05CA est localisé dans une région où le climat est méditerranéen. Ce climat présente des amplitudes thermiques interannuelles de plus de 17°C entre juillet et janvier et la pluviométrie annuelle est faible avec des étés arides et des hivers plutôt bien arrosés (Joly et al. 2010). En revanche en plaine, le profil mensuel est à l'inverse des sites montagneux, les précipitations maximales sont en hiver et les minimales sont lorsque les températures sont plus importantes. Pour le site BC85DM, on observe un mois de sécheresse en juin dans les cycles annuels et les mois pluvieux sont les mois d'automne

entre septembre et décembre. Dans les cycles annuels du site WM08RE, localisé dans les Ardennes, les mois d'avril, juin, août et septembre paraissent être moins pluvieux. A l'exception de ces mois, l'ensemble paraît cohérent et la pluviométrie est répartie de manière homogène sur l'année.

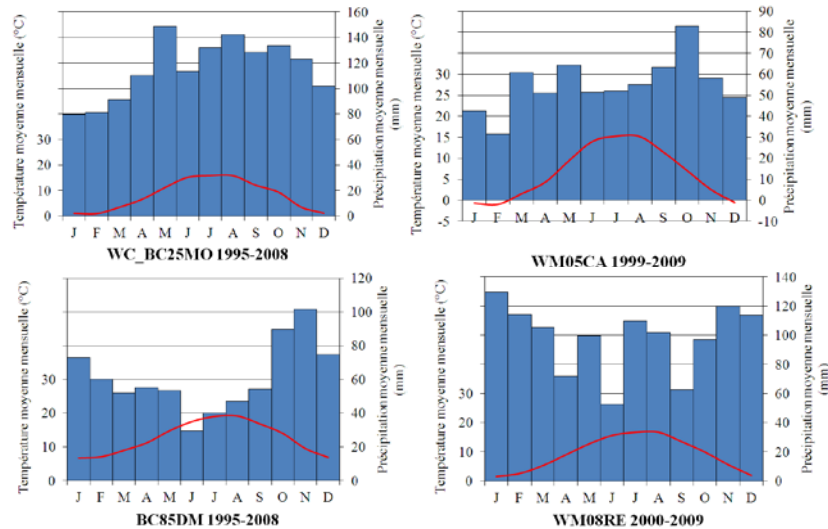


Figure 0-18 : Diagrammes ombrothermiques de quelques sites de mesure des observatoires

La climatologie est la première caractéristique des sites d'observations associée à leur situation géographique est altimétrique qui influence les concentrations et des dépôts ioniques dans les retombées atmosphériques. Les sites voisins des trois observatoires possèdent des caractéristiques climatiques similaires. La comparaison sur le plan spatial et temporel des données de pluviométrie issues des observatoires permet de conclure sur une bonne cohérence des informations pluviométriques entre les observatoires.

3.3. Variabilité annuelle et saisonnière de la chimie des retombées atmosphériques

Le regroupement des sites des observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA, par profil chimique de manière qualitative démontre en partie que les sites de mesures des trois observatoires sont cohérents et qu'ils subissent les mêmes influences climatiques, anthropiques, terrigènes et/ou maritimes. L'objectif de la comparaison quantitative par groupes de sites est de connaître les sources contribuant à la chimie des précipitations, d'améliorer la compréhension de la dispersion locale et régionale des polluants et d'évaluer leurs impacts potentiels sur les écosystèmes par des processus de dépôt (Seto et al. 2002; Vuorenmaa 2004; André et al. 2007).

Acidité libre : le pH

Dans une atmosphère non polluée, les teneurs atmosphériques principalement de CO₂ et de SO₂ se dissolvent dans les gouttelettes de nuage dont les valeurs pH oscillent entre 5,0 et 5,6 (Galloway and Likens 1976; Galloway et al. 1982). L'addition de composants acides par les activités anthropiques ou par les émissions naturelles fait baisser le pH de gouttelettes au sein du nuage (Charlson and Rodhe 1982). Par convention, les eaux de pluies sont considérées comme acides lorsque le pH est inférieur ou égal à 5 (l'équilibre avec le CO₂ donne un pH de 5,6 et d'autres acides naturels diminuent le pH à 5). Les eaux de pluies sont considérées comme alcalines lorsque le pH est supérieur ou égal à 6 (Galloway et al. 1976). Dans cette étude, il est pris uniquement en compte les apports de protons liés aux ions SO₄²⁻ et NO₃⁻. Néanmoins, de nombreuses études ont montré qu'une partie des protons peut être apportée par les ions Cl⁻ (Salve et al. 2008), par les ions CO₃⁻ ou par des ions organiques (Galy-Lacaux et al. 2009; Veres et al. 2011). Sur l'ensemble des sites, la moyenne du pH des retombées atmosphérique en France équivaut à 5,2 ± 0,2 (Figure 0-19). Ce résultat est en accord avec les valeurs de pH mesurées en Europe dans les environnements ruraux (Aherne and Farrell 2002; Mosello et al. 2002; Sicard et al. 2007; Izquierdo et al. 2012).

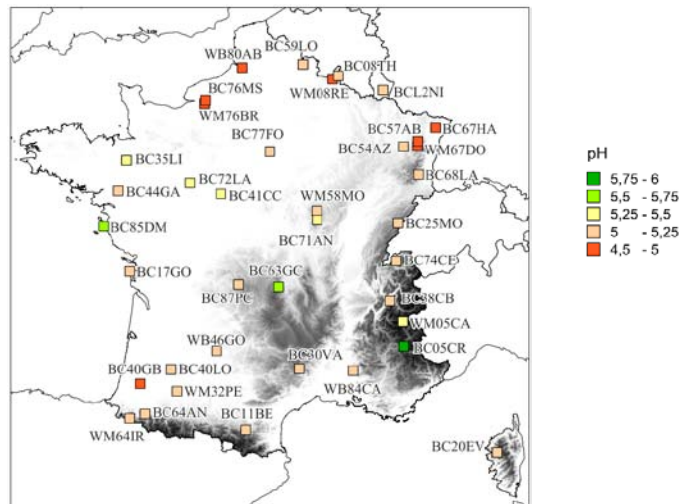


Figure 0-19 : Répartition spatiale du pH annuel moyen sur les sites de mesure

Les retombées humides et totales annuelles sur le territoire français peuvent être acides ($\text{pH} < 5$) (Figure 0-19). Au site WM08RE, dans le nord de la France par exemple, 40 % des valeurs de pH des événements pluvieux, sont inférieures à 5 et 15 % sont fortement acides ($\text{pH} < 4,5$). La caractéristique très acide de ce site est confirmée par la valeur de pH de 5,1 enregistrée sur la période 2002-2005, sur un site Belge voisin (André et al. 2007). Pour les sites du Centre et de l'Ouest de la France, les retombées atmosphériques sont moins acides la variabilité interannuelle est forte. Les sites BC05CR et BC85DM, respectivement dans les Alpes du Sud et en Vendée, mesurent des valeurs de pH alcalins. Les variations spatiales des pluviométries sur le territoire français démontrent que le climat français n'est pas uniforme et qu'il coexiste quelques grandes régions climatiques, sous influence de la distance à la façade maritime et sous l'action du relief. Ces mêmes caractéristiques déterminent en partie la répartition géographique de l'acidité des retombées atmosphériques en France et donc la variabilité intergroupe. Les régions les plus acides sont localisées par les sites du Nord et de l'Est de la France. Le minimum de pH est enregistré au site BC57AB (gr.1), avec une valeur de $4,9 \pm 0,1$. Ces régions sont exposées aux flux de masses d'air urbaines et industrielles, en provenance de zones à fortes émissions de composés acidifiants, notamment localisées en Europe Centrale (Charron et al. 2000) ou au nord et à l'est du territoire français (Grande-Bretagne, Belgique, Pays-Bas et Allemagne).

Sicard et al. (2007) indiquent qu'il existe un faible gradient Est-Ouest dans la distribution des valeurs de pH en France, à partir de l'observatoire MERA et sur la période 1990-2003. L'analyse complémentaire des observatoires CATAENAT et BAPMoN et d'un historique plus récent démontrent que des valeurs de pH intermédiaires sont mesurées sur les sites localisés sur la diagonale entre la Bretagne et les Alpes-Maritimes. Parmi les sites localisés dans le Sud-Ouest, BC40GB est caractérisé par des pH moyens acides de $5,0 \pm 0,2$. Dans ce cas particulier, les aspects climatiques n'expliquent pas l'acidité des retombées atmosphériques. En revanche, les facteurs déterminants peuvent être la présence de composés acidifiants dans les retombées atmosphériques associée à la provenance des masses d'air.

Les valeurs de pH sont les plus basses en hiver et en automne. Avec l'origine des masses d'air, les dépôts secs d'aérosols particuliers et de composés gazeux peuvent être déterminants pour les valeurs de pH mesurées. Les retombées atmosphériques sont moins acides au printemps et en été que pendant l'hiver et l'automne.

Composés acidifiants : les ions NSSO_4^{2-} et NO_3^-

Les composés acidifiants des retombées atmosphériques sont majoritairement les ions sulfate et nitrate. Selon la chimie atmosphérique du SO_2 , les concentrations de SO_4^{2-} des retombées atmosphériques proviennent des transformations photochimiques de la forme gazeuse du soufre, le dioxyde de soufre, principalement oxydé en phase aqueuse, ou de la forme particulaire du soufre, en

majorité sous forme de sulfate d'ammonium. L'ion SO_4^{2-} est identifié dans les retombées atmosphériques comme un traceur de la pollution industrielle, mais une partie tient son origine dans l'enrichissement par les embruns marins. Dans les retombées atmosphériques, l'ion nitrate provient à la fois du piégeage des aérosols de nitrate et de la dissociation de l'acide nitrique en phase aqueuse, tous deux issus de la conversion des oxydes d'azotes, principalement émis par la combustion des combustibles fossiles.

Pour les sites localisés dans le Nord-Nord-Est de la France, les concentrations de NO_3^- et de nssSO_4^{2-} sont équivalentes et comprises entre 30-40 $\mu\text{eq l}^{-1} \text{an}^{-1}$ (Figure 0-20). La proximité et le regroupement de zones sources de NO_x et de SO_2 impliqueraient que ces anions contribuent fortement à l'acidification des retombées atmosphériques. Les sites les moins exposés aux retombées atmosphériques acidifiantes sont localisés au Sud. Les observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA donnent des résultats concordants bien que les mesures soient effectuées de manières différentes. Il apparaît clairement qu'il existe une disparité géographique Sud-Nord pour les ions soufrés et azotés oxydés. Dans les retombées atmosphériques échantillonnées en France sur 1990-2008, les concentrations de nssSO_4^{2-} et de NO_3^- sont en moyenne de $25 \pm 5 \mu\text{eq l}^{-1} \text{an}^{-1}$ et $21 \pm 5 \mu\text{eq l}^{-1} \text{an}^{-1}$ respectivement. Ces niveaux sont dans les mêmes gammes que les valeurs mesurées en Europe issues de la littérature (Sicard et al. 2007; Izquierdo et al. 2012). Dans les zones plus urbanisées et industrialisées, telles qu'en Inde et en Chine (Hao et al. 2000; Chandra Mouli et al. 2005; Zhang et al. 2007), les valeurs des concentrations de composés soufrés sont près de quatre fois supérieures. Au Nord-Est des Etats-Unis, les concentrations de SO_4^{2-} pour la période 2001-2003 sont supérieures à 40 $\mu\text{eq l}^{-1} \text{an}^{-1}$ (Lehmann et al. 2005). En Europe, les émissions anthropiques de NO_x sont dominées par les processus de combustion dans les transports routiers, aériens et maritimes, et par les processus de combustion dans la production d'énergie des secteurs industriels et résidentiels. Les pays transfrontaliers comme la Grande-Bretagne, l'Allemagne, l'Italie, l'Espagne et la France sont de gros émetteurs de NO_x avec un total émis en 2005, d'environ 6800 Gg (Vestreng et al. 2009).

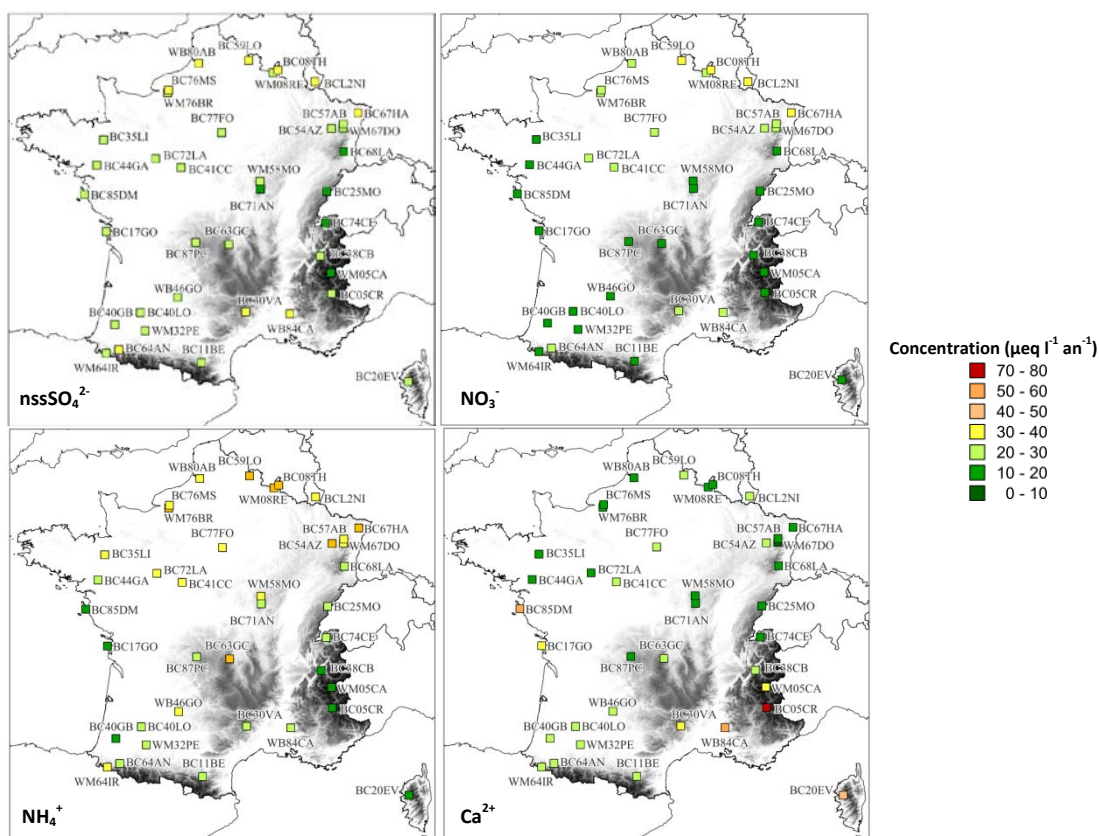


Figure 0-20 : Répartition géographique des concentrations annuelles moyennes de nssSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ et Ca^{2+} sur les sites de mesure

Plusieurs éléments peuvent être à l'origine d'un cycle annuel de la composition chimique des retombées atmosphériques acides, par exemple, les variations saisonnières dans les sources d'émission (cet effet est susceptible de diminuer avec l'augmentation de la distance à la source), les variations saisonnières des conditions météorologiques (direction et vitesse de vent, température, humidité etc.) et les variations saisonnières dans les réactions atmosphériques (Freney et al. 2011). Que ce soit pour nssSO_4^{2-} ou pour NO_3^- , les concentrations sont plus importantes au printemps et en été qu'en hiver et en automne (Figure 0-21). Ce résultat ne correspond ni à la saisonnalité mise en évidence dans les valeurs de pH, plus acide en hiver et en automne, ni à la saisonnalité des émissions de SO_2 et de NO_x , dont les pics d'émission sont en hiver (Lenhart and Friedrich 1995), lorsque la consommation de combustibles fossiles pour le chauffage est maximale et que les conditions d'inversion du gradient thermique sont plus fréquentes. Les concentrations maximales de SO_4^{2-} et de NO_3^- , en été, peuvent être attribuées à une formation plus importante de H_2SO_4 et de HNO_3 , du fait d'une photochimie renforcée et des taux de conversion plus importants en période chaude (Calvert and Stockwell 1984). Ces résultats saisonniers sur les concentrations de nssSO_4^{2-} et NO_3^- peuvent aussi être mis en lien avec les pics de concentrations d'aérosols anthropiques au cours de la saison estivale, observés sur certains sites européens (Soner Erduran and Tuncel 2001; Freney et al. 2011; Bourcier et al. 2012).

Le ratio des concentrations, en équivalent, $[\text{NO}_3^-]/[\text{nssSO}_4^{2-}]$ dans les précipitations peut être utilisé pour évaluer la contribution relative des acides sulfurique (H_2SO_4) et nitrique (HNO_3) dans l'acidité des précipitations (Galloway et al. 1982; Takahashi and Fujita 2000). Les ratios les plus élevés sont identifiés durant l'automne-hiver car la contribution relative des ions NO_3^- par rapport aux ions nssSO_4^{2-} dans les précipitations augmente en période froide à près de 10 % et 20 % pour les groupes de site les plus marqués. Bourcier et al. (2012) ont démontré que les teneurs de particules de NO_3^- sont les plus élevées lors de la saison automne-hiver. Les particules de NO_3^- sont principalement sous la forme de nitrate d'ammonium durant la saison froide, en raison de la stabilité thermique de ce composé (Mozurkewich 1993). La forme qui prédomine au printemps et en été est plus grossière (2,5-10 μm), certains auteurs évoquent une association avec les ions Ca^{2+} ou Na^+ (Rodriguez et al. 2004). Les interactions entre les composés acidifiants (SO_4^{2-} et NO_3^-) et les composés neutralisants, tels que NH_4^+ ou les particules terrigènes, contrôlent le pH (Munger and Eisenreich 1983).

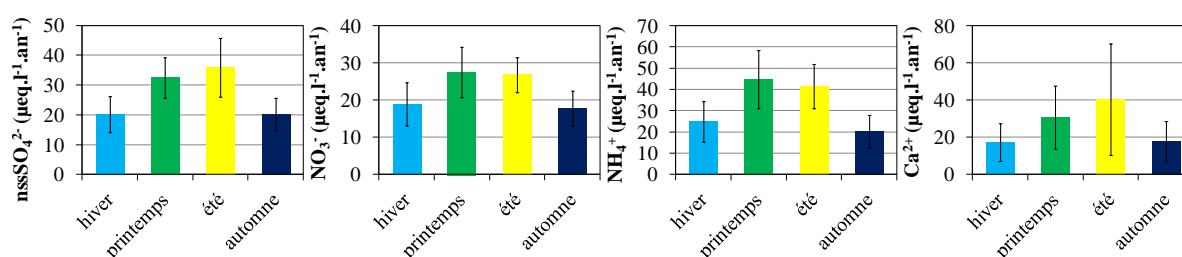


Figure 0-21 : Répartitions saisonnières des concentrations moyennes +/- écart-types de nssSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} sur les sites de mesure

Composés neutralisants : les ions NH_4^+ et Ca^{2+}

Les cations qui neutralisent l'acidité des eaux de pluie sont principalement Ca^{2+} et NH_4^+ (Loye-Pilot et al. 1990). En Europe, la majorité de la part des ions Ca^{2+} mesurée dans les retombées atmosphériques est issue des poussières sahariennes bien que les routes, les cimenteries ou les sols marneux soient des sources potentielles de cet ion, formé par dissolution de particules de calcite (CaCO_3) et de gypse (CaSO_4) (Semb et al. 1995; Thorpe and Harrison 2008; Nicolas et al. 2011). La fertilisation des sols et les activités d'élevage agricole, provoquent l'émanation de NH_3 , qui se retrouve sous la forme dissoute en NH_4^+ dans les précipitations. L'ion NH_4^+ est souvent associé aux ions NO_3^- et SO_4^{2-} sous forme d'aérosols, augmentant ainsi les temps de vie de NH_4^+ dans l'atmosphère. Les aérosols d'ammonium formés sont stables surtout en hiver et sont transportés sur de longues distances (Aneja et al. 2000).

Les fortes concentrations de Ca^{2+} , notamment dans la zone méditerranéenne, sont attribuées à des masses d'air en provenance du Sahara (Avila et al. 1998; Rogora et al. 2004; Calvo et al. 2010). Il est clairement identifiable que les concentrations annuelles moyennes de Ca^{2+} sont supérieures dans le Sud de la France, relativement à celles dans le Nord du territoire. A l'inverse, les concentrations annuelles moyennes de NH_4^+ dans le Nord du territoire sont supérieures à celles dans le Sud. Le gradient Nord-Sud dans les composés neutralisants est très marqué. Des poussières, riches en carbonate de calcium, proviennent généralement de zones arides ou semi-arides et sont transportées sur de très longues distances (Semb et al. 1995). Ces poussières se déposent sur les surfaces, sous la forme non dissoute, ou se solubilisent dans les gouttes de pluies, déterminant ainsi des caractéristiques alcalines aux échantillons de retombées atmosphériques. D'autre part, lors de situations de multi-provenances de masses d'air, des pH de valeur intermédiaire sont observés (Loye-Pilot and Morelli 1988). Le site WM05CA, localisé à proximité du site BC05CR en est un exemple. Il est caractérisé par des pH annuels plus faibles, des ions acidifiants plus présents (NO_3^- et SO_4^{2-}) et des ions neutralisants Ca^{2+} moins présents que BC05CR (Figure 0-19 et Figure 0-20). La composition chimique en ion SO_4^{2-} et NH_4^+ du site WM05CA est probablement, dans ce cas, le résultat de plusieurs effets : l'inclusion dans les pluies de SO_2 gazeux ou d'aérosols de SO_4^{2-} pollués par des sources anthropiques, une possible dissolution de particules désertiques et des apports d'aérosols de NH_4^+ issus d'activités anthropiques ou de processus biologiques anaérobiques ayant lieu à la surface des océans, bien que cette dernière contribution soit relativement faible (Barrett 1998). Les associations de NH_4^+ , avec NO_3^- ou SO_4^{2-} , dans les retombées atmosphériques sont représentatives de masses d'air en provenance de régions aux émissions urbaines et industrielles importantes (Celle-jeanton et al. 2009). Les apports anthropiques pollués contribueraient significativement aux teneurs en NH_4^+ , NO_3^- et SO_4^{2-} , des échantillons du site WM05CA. Dans des situations à multiple influence, les valeurs de pH des précipitations sont le résultat de la neutralisation de l'acidité. Selon l'inventaire départementalisé réalisé par le CITEPA en 2005 (Wauquiez 2005), les émissions de NH_3 sont assez mal réparties sur l'ensemble du territoire français avec une majorité des émissions produites en Bretagne. Au Nord-Est, les sites sont aussi potentiellement impactés par les émissions issues activités agricoles des pays frontaliers. Ces résultats correspondent aux valeurs de André et al., (2007) qui estiment que les concentrations de NH_4^+ , en Belgique, sur la période 2002-2005, sont de $33 \mu\text{eq l}^{-1} \text{an}^{-1}$, partiellement en provenance des zones agricoles du Pays-Bas.

Le ratio du cation neutralisant basique (NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ ou Ca^{2+}) et de la somme des principaux anions acidifiants (SO_4^{2-} et NO_3^-) permet de connaître les ions basiques responsables de la neutralisation de l'acidité des retombées atmosphériques (Kulshrestha et al. 1995). Ce facteur de neutralisation, indique, dans nos travaux, que l'ion Ca^{2+} contribue le plus à neutraliser l'acidité des retombées atmosphériques des sites localisés dans le Sud de la France. L'ion Na^+ est majoritairement neutralisant pour les sites en zones influencées par les apports d'embruns marins. Ce ratio permet de démontrer que l'ion NH_4^+ contribue plus à la neutralisation de l'acidité dans le Nord de la France. Les ions K^+ et Mg^{2+} jouent un rôle mineur dans la neutralisation de l'acidité. Les sites où l'ion acidifiant dominant est l'ion nssSO_4^{2-} , les ions neutralisants sont Ca^{2+} et Na^+ . Lorsque l'ion NO_3^- est considéré comme participant le plus à l'acidification des précipitations, c'est l'ion NH_4^+ qui est considéré comme l'ion neutralisant.

Les variabilités saisonnières des moyennes et des écart-types des concentrations de NH_4^+ et de Ca^{2+} indiquent que les maxima de concentrations de NH_4^+ et de Ca^{2+} sont enregistrés en période chaude. Calvo et al., (2012), rapportent qu'en Espagne, les variabilités saisonnières de NH_4^+ sont similaires. L'augmentation au cours de la saison printemps-été refléterait la volatilisation de NH_3 à partir des épandages d'engrais sur les cultures en croissance (printemps), et des épandages de fumier en fin d'été. Des maxima au printemps dans les retombées atmosphériques, liées aux activités agricoles, ont également été rapportées par d'autres auteurs (Anderson and Downing 2006, Avila et al. 2010). En outre, la variabilité saisonnière des émissions de NH_3 peut être due à une combinaison des pratiques de gestions agricoles et des conditions météorologiques (Loubet et al. 2009). L'ion Ca^{2+}

ne présente une saisonnalité forte que lorsque qu'il est considéré comme l'ion neutralisant dans les sites du sud, ce qui implique un fort écart-type sur les concentrations estivales. Les concentrations de Ca^{2+} élevées sont associées à des intrusions fréquentes de poussières du Sahara qui se produisent principalement l'été (Calvo et al. 2012).

4. Conclusion

La base de données utilisée dans ces travaux, est issue de plusieurs observatoires de retombées atmosphériques en France. Chacun d'entre-deux possède un objectif qui lui est propre mais ils s'accordent sur la surveillance de la chimie des retombées atmosphériques. Les historiques s'étendant sur une vingtaine d'années permettent de disposer, aujourd'hui, de séries temporelles de la composition ionique des retombées atmosphériques. Chaque observatoire a été décrit en détail qu'il s'agisse du type de collecteur de retombées atmosphériques, de la localisation et de l'historique des sites, des techniques analytiques appliquées par le laboratoire commun et des programmes d'assurance qualité.

Pour consolider la compilation de ces bases de données de retombées atmosphériques, un modèle probabiliste a été proposé pour, d'une part, déterminer les valeurs de remplacements pour les mesures inférieures aux limites de détection (données censurées) et, d'autre part, signaler des valeurs suspectes. Ainsi, 1% des données ont été qualifiées de données extrêmes. Ce taux est faiblement variable en fonction des espèces ioniques et des années prises en compte. Ces données considérées comme valeurs extrêmes n'ont pas été retirées des bases de données mais ont été utiles pour tester la sensibilité d'analyses statistiques. Une comparaison, effectuée avec l'heuristique de l'observatoire MERA, consistant à remplacer les données censurées par LD/2, montre des écarts avec les données remplacées parfois substantiels. Ces valeurs censurées ont été remplacées par leurs prévisions, qui possèdent maintenant une saisonnalité et une distribution normale, à l'image de celles détectées dans les données non censurées. Ce sont les bases de données avec remplacement de valeurs censurées, qui ont été utilisées pour les analyses statistiques déployées dans la suite des travaux. Cette méthodologie a fait l'objet d'un acte de conférence (Pascaud et al. 2011) et un article est en cours de rédaction.

Les incertitudes associées aux données de concentrations ou de dépôts ont été évaluées, pour chaque observatoire, en intégrant les différentes évolutions techniques. Suivant le besoin des méthodes statistiques employées, une incertitude peut être associée à chacune des données. La connaissance et l'analyse des incertitudes permettent d'envisager une interprétation des bases de données en toute objectivité.

Une première étude comparative a été menée sur la base des profils chimiques observés sur les sites de mesure. Les sites de caractéristiques similaires ont été regroupés par classification hiérarchique ascendante. Les groupes se distinguent logiquement selon l'acidité et la présence de polluants anthropiques, d'ions terrigènes et d'ions marins. Ils dépendent de la situation géographique (altitude, influence marine, faible influence anthropique, forte influence anthropique) et des types de collecteur (humides et/ou totales). Ces résultats mettent en évidence la cohérence entre les observatoires.

L'analyse descriptive de la base de données met en évidence les principaux déterminants des évolutions temporelles et spatiales des retombées atmosphériques. La climatologie est la première caractéristique des sites d'observations associée à leur situation géographique et altimétrique. Les sites voisins des trois observatoires possèdent des caractéristiques climatiques similaires. La comparaison sur les plans spatial et temporel des données de pluviométrie issues des observatoires avec d'autres données plus complètes, telles que la modélisation SAFRAN, a permis de montrer la cohérence des informations et de caractériser les sites d'observation. Avec la climatologie, l'origine des masses d'air et leur composition ont fait apparaître des contrastes régionaux dans la composition chimique annuelle moyenne des retombées atmosphériques. La présence d'aérosols particuliers et

de composés gazeux précurseurs, plus ou moins importante suivant l'origine des masses d'air, détermine l'acidité des retombées atmosphériques. La composition en ions acidifiants et neutralisants est fortement influencée par les émissions anthropiques et naturelles. Les contrastes saisonniers très marqués résultent des variations météorologiques, qui influencent la capacité oxydante de l'atmosphère, la stabilité des composants atmosphériques, la variabilité des émissions anthropiques et la dispersion à longue distance des polluants.

Différentes situations météorologiques agissent sur le territoire français, des flux de Sud, de Nord-Est et d'origine atlantique. Les retombées sont plus acides dans le nord-est de la France. Cette région est identifiée comme appartenant à une zone proche et sous influence de zones fortement «anthropisées » ou émettrices de polluants. Dans cette partie de la France, la neutralisation est principalement due à l'ion ammonium, et l'acidité, majoritairement liée à l'ion nitrate. Dans la zone sud du territoire, la neutralisation par l'ion calcium est liée à une acidification par l'ion sulfate. Par le biais du transport des masses d'air à grande échelle, les poussières sahariennes, influencent directement, en période chaude, la capacité neutralisante des retombées atmosphériques dans le sud de la France. La multi-provenance de ces masses d'air sur les sites détermine les associations de composés ioniques dans les retombées atmosphériques.

Volet 1. Identification de la typologie des sources et localisation des zones sources potentielles

1. Méthodologie

1.1. Analyses statistiques multidimensionnelles

L'utilisation d'une analyse statistique multidimensionnelle sur la base de données existantes complétée par la trajectographie des masses d'air a pour but l'identification et la localisation des principales sources à l'origine des retombées atmosphériques. Les méthodes employées sont appelées « modèles sources-récepteur » ou « modèles sources-récepteur orientés » car elles se focalisent sur le comportement des polluants au site récepteur, contrairement aux modèles de dispersion qui se concentrent sur le transport, la dilution et les transformations des polluants depuis la source jusqu'au site récepteur (Hopke 2003).

1.1.1. Modèles sources-récepteurs PMF

Le modèle sources-récepteur PMF (Positive Matrix Factorization) est une analyse factorielle des observations basée sur le principe de conservation de masse et qui a pour but d'identifier des combinaisons d'espèces pouvant être assimilées à des profils de source (Paatero and Tapper 1994). Son principe est discutable lorsqu'il s'agit de mesures en zones rurales éloignées des sources. En effet, les polluants émis sont impliqués dans plusieurs processus de transformation, de transport et de mélange qui rendent complexes les relations sources-récepteur. Néanmoins, les associations d'espèces mises en évidence par ce type d'approche peuvent révéler la signature de sources ou de catégorie de sources. En outre, il permet de prendre en compte des données complémentaires comme l'incertitude de mesures et les paramètres météorologiques.

L'analyse PMF réalisée avec le programme de l'US EPA PMF 3.0 permet de décomposer une matrice de concentrations ioniques dans notre cas, en deux matrices : contributions des facteurs et profils (contributions des espèces) des facteurs. Ce programme utilise les jeux de données de mesures et de leurs incertitudes pour résoudre l'équation de conservation de masse :

$$X = G \times F + E \quad (\text{Eq. 4})$$

avec X la matrice des données, F la matrice des vecteurs représentant les profils des espèces pour le nombre p de sources identifiées, G la matrice représentant les contributions attribuées à chaque source et E la matrice des résidus (Paatero and Tapper 1994 ; et Paatero 1997).

Le choix a été fait d'analyser les données de 6 sites MERA pour lesquels un nombre d'observations suffisant est disponible et dont la séquence d'échantillonnage journalière est plus représentative d'un type de masses d'air. Pour chacun de ces sites, plus de 3000 échantillons ont été utilisés caractérisés par les concentrations ($\mu\text{eq l}^{-1}$) en H^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} . La matrice d'incertitudes correspondant aux observations a été constituée avec les éléments présentés au volet 0. La méthodologie comprend l'optimisation d'indicateurs de qualité de sortie du modèle de manière à déterminer la solution la plus robuste. Le nombre de facteur optimal retenu est de 5 en utilisant les mesures de K^+ en mode « pondéré » compte tenu de leurs niveaux souvent faibles.

Des essais d'évaluation de la sensibilité des résultats ont été réalisés sur les différents modes de traitement des données censurées. Les données finalement utilisées sont celles dont les données censurées ont été remplacées (voir volet 0). Les profils de source et les associations d'espèces sont similaires entre les données censurées remplacées et les données avec l'heuristique de LD/2. La différence pour les contributions de facteurs est d'environ 4%.

Les périodes de mesure des sites étant parfois différentes, un essai sur la période commune 1995-2007 a été réalisé. Les profils de source et les associations d'espèces sont similaires entre la période

spécifique au site et celle de 1995-2007. Les contributions des facteurs sont marquées par les mêmes évolutions avec des différences de l'ordre de 10%.

1.1.2. Modèles sources-récepteurs orientés

L'application combinée de modèles sources-récepteur PMF et sources-récepteur orientés CF (Concentration Fields) permet de localiser les zones sources potentielles et de déterminer leur contribution (Charron et al. 1998; Sauvage et al. 2009; Charron et al. 2013). La localisation des zones sources potentielles se fait en identifiant des zones de faibles dimensions définies par les cellules d'un maillage. Ce modèle est construit à partir d'une association entre les données de concentrations en polluant mesurées sur un site récepteur avec les informations fournies par les rétro trajectoires de masses d'air finissantes sur ce même site. La méthode CF (Concentration Fields) permet d'obtenir, une concentration moyenne exprimée dans une échelle logarithmique $\log \overline{C}_{ij}$ pour chaque élément de la grille d'un domaine (Seibert et al. 1994) :

$$\log \overline{C}_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^M n_{ijl} \times \log C_l}{\sum_{l=1}^M n_{ijl}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Avec (i,j) les coordonnées géographiques de la cellule de maille, $l=1,..,M$, les indices des rétrotrajectoires, M le nombre total de rétrotrajectoires passant par cette cellule, C_l la concentration ionique dans les retombées atmosphériques collectées sur le site récepteur associée à la rétrotrajectoire l , n_{ijl} est le nombre de points de rétrotrajectoire correspondant à la trajectoire l et attribués à la cellule de maille (i,j) . Par souci de robustesse des résultats présentés, les mailles qui ne comprennent pas au moins 10 points de rétrotrajectoire, ne sont pas représentées. La résolution des cartes de zones de sources probables repose en partie sur la précision du tracé des rétrotrajectoires. Or, l'incertitude sur les coordonnées des points de rétrotrajectoire peut dépasser la taille d'une cellule de la maille après un temps de remontée de 24h. Un lissage des valeurs affectées aux mailles (Charron et al, 1998) a donc été appliqué de manière à pondérer des concentrations affectées à une maille par les concentrations des mailles voisines.

Une valeur élevée pour une unité de maille ij , signifie que les masses d'air traversant cette zone géographique sont en moyenne associées à de fortes concentrations mesurées sur le site récepteur.

1.2. Trajectographie des masses d'air

Les rétrotrajectoires se définissent comme le trajet emprunté par les masses d'air avant leur arrivée au site récepteur. Les points géo-localisés définissant le trajet de la masse d'air sont issues du BADC (British Atmospheric Data Center). Ils ont été calculés à partir des paramètres météorologiques issus du ECMWF (European Centre for Medium Range Weather Forecasting) pour des temps de remontée de 3 jours, avec un point toutes les heures et une altitude à l'arrivée comprises entre 900 hPa et 750 hPa suivant les sites. Chaque échantillon de pluie journalier est associé à 4 rétrotrajectoires calculées au site récepteur pour les heures de 12 hUT, 18 hUT, 0 hUT et 6 hUT. Cette méthodologie suppose que l'ensemble des zones géographiques survolées par les masses d'air est potentiellement responsable des concentrations mesurées au site récepteur. Ainsi, des zones à fortes émissions mais peu survolées par les masses d'air peuvent ne pas être représentées dans les cartographies comme des zones sources potentielles.

Généralement, des trajectoires courtes sont choisies pour minimiser l'introduction d'erreurs liées aux modèles de calculs des rétrotrajectoires et pour reproduire la durée de vie des espèces dans l'atmosphère. Par exemple, un temps de remontée de 38 heures peut être associé à des concentrations de dioxyde de soufre et un temps de remontée de 54 heures est associé aux concentrations de sulfate particulaire (Charron et al. 2001). Dans le cas des données journalières de concentrations ioniques dans les retombées atmosphériques, il a été utilisé deux temps de remontées. Bien que les masses d'air puissent être soumises à du lessivage atmosphérique par les événements pluvieux, elles peuvent transporter des espèces peu réactives sur de longues distances.

Ce test a mis en évidence que pour les ions Ca^{2+} , les rétrotrajectoires de 5 jours pouvaient donner des résultats intéressants. Cependant, les rétrotrajectoires de 3 jours sont suffisantes en considérant les évolutions physico-chimiques potentielles et ont donc été utilisées. Dans une optique d'optimisation de la méthode, il pourrait être judicieux de prendre en compte les précipitations et de terminer les rétrotrajectoires au précédent évènement pluvieux.

2. Résultats de l'analyse PMF

2.1. Identification et contribution des sources associées aux facteurs

La meilleure solution pour les concentrations ioniques dans les retombées atmosphériques a été obtenue avec cinq facteurs. Dans la Figure 1-1, le profil de chaque facteur est défini par la concentration moyenne sur les 6 sites des espèces ioniques (histogrammes) et par la part relative moyenne de ces concentrations. Les résultats des modèles expliquent $93 \pm 4\%$ de la concentration totale dans les retombées atmosphériques des 6 sites.

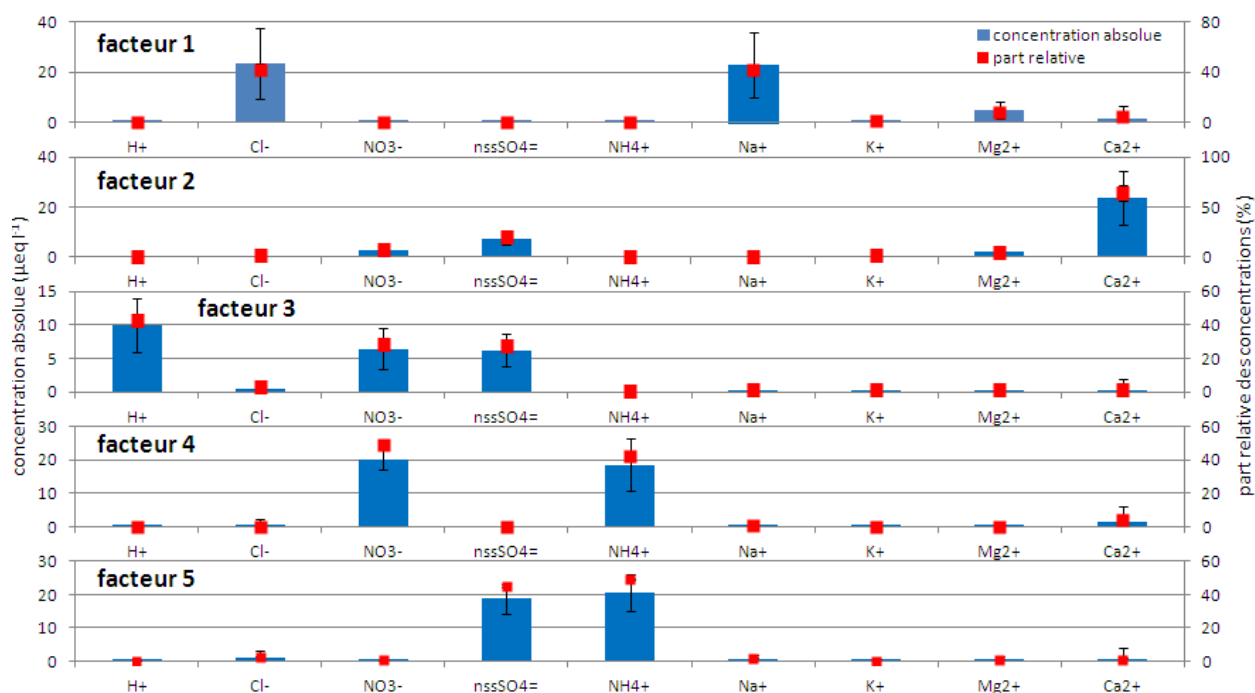


Figure 1-1 : Profils des sources obtenus avec l'analyse PMF pour les concentrations ioniques dans les retombées atmosphériques du réseau MERA (moyenne \pm écart-type par site). Les histogrammes représentent les espèces qui caractérisent majoritairement les profils.

L'analyse des facteurs obtenus a été faite en cohérence avec d'autres études PMF sur des concentrations ioniques dans des retombées atmosphériques (Antilla et al., 1995 ; Li et al., 2011).

Il est possible d'interpréter le premier facteur comme un facteur de contribution de la source marine car il est caractérisé par les ions Cl^- et Na^+ . Le second facteur est principalement marqué par l'ion Ca^{2+} et représente bien les sources crustales. Le troisième facteur, dominé par H^+ , NO_3^- et nssSO_4^{2-} peut être interprété comme un facteur de contribution des acides nitriques et sulfuriques non neutralisés dans l'atmosphère qui peuvent être interprétés comme des signatures de sources anthropiques comme par exemple les processus de combustion. Ce troisième facteur sera nommé par la suite « acides primaires » pour parler des acides issus de l'oxydation de polluants primaires. Le quatrième facteur est caractérisé par les ions NO_3^- et NH_4^+ , il peut être interprété comme un facteur de contribution des espèces secondaires de nitrate d'ammonium. Le cinquième facteur est caractérisé par les ions nssSO_4^{2-} et NH_4^+ et il peut être interprété comme un facteur de contribution des espèces secondaires de sulfate d'ammonium. Chaque source définie par un facteur a une influence plus ou moins marquée selon la localisation géographique des sites. Les plus fortes contributions issues des

sources marines et crustales sont estimées à 40% respectivement sur le site WM32PE, localisé dans le département du Gers et sur le site WM05CA, localisé dans les Hautes-Alpes (Figure 1-2).

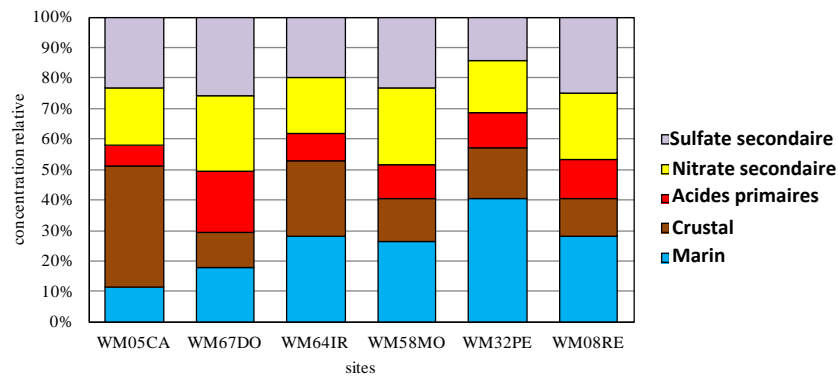


Figure 1-2 : Contribution relative des facteurs pour chacun des sites

En combinant ces deux facteurs dont l'origine n'est pas associée à des activités humaines, les concentrations dans les retombées atmosphériques sont expliquées à au moins 50% sur les sites WM05CA, WM64IR et WM32PE, essentiellement réparties en ions Ca^{2+} , Na^+ et Cl^- . Les plus fortes contributions du facteur associé à la source des acides primaires sont 12 et 20% pour les sites localisés dans le nord, WM08RE, et l'est de la France, WM67DO. Les contributions des facteurs associés à la source de nitrate et de sulfate secondaires sont relativement homogènes entre les sites et équivalent à environ 20% chacun. Les trois contributions de facteurs dont les sources associées sont des activités anthropiques représentent près de 70% du total des concentrations ioniques sur le site WM67DO.

2.2. Contribution relative des espèces sur les facteurs

Le facteur identifié comme la source marine explique près de 90% des concentrations de Cl^- et de Na^+ et une part moins importante de K^+ et Mg^{2+} , dont 40% des concentrations relatives sont apportées par la source crustale (Figure 1-3). Il y a une faible contribution de 10% des concentrations de K^+ sur le facteur identifié comme la source d'acides primaires potentiellement liée à une source anthropique de K^+ telles que le chauffage au bois ou les feux de barbecue (Schauer et al. 1999; Caseiro et al. 2009). Le facteur identifié comme la source crustale explique près de 90% des concentrations de Ca^{2+} et environ 20% des concentrations de nssSO_4^{2-} . Il est possible que les concentrations de nssSO_4^{2-} soit d'origine crustale, issues directement de l'érosion du gypse ou issues de la conversion de SO_2 en SO_4^{2-} à la surface des particules de poussière dans l'atmosphère contenant du Ca^{2+} avant le dépôt (Ma et al. 2013).

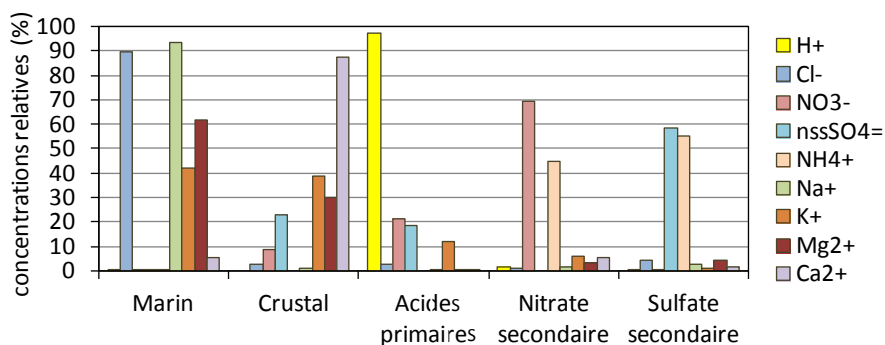


Figure 1-3 : Contribution relative des espèces sur les facteurs (moyenne des six sites)

Le facteur associé à la source d'acides primaires contribue à plus de 90% aux concentrations de H^+ . La forme neutre des ions sulfate et nitrate est prédominante dans les retombées atmosphériques car le facteur d'acides primaires contribue seulement à 20% alors que les facteurs nitrate et sulfate secondaires contribuent à plus de 60%.

2.3. Variations annuelles et saisonnières des contributions des facteurs

La variabilité interannuelle des contributions moyennes des facteurs montre une forte baisse de la contribution des facteurs nitrate et sulfate secondaire à partir de 1997 (Figure 1-4). Dans le cas du facteur sulfate secondaire, la contribution moyenne annuelle diminue après 1997 alors que celle du facteur nitrate secondaire augmente après 1997. Sur le site WM05CA, la contribution du facteur identifié comme une source crustale est marquée par une importante variabilité interannuelle entre 1999 et 2008. Ces variations sont gouvernées par les tendances sur les concentrations des espèces Ca^{2+} , NH_4^+ , nssSO_4^{2-} et NO_3^- , elles-mêmes régies par les tendances dans les émissions des polluants atmosphériques.

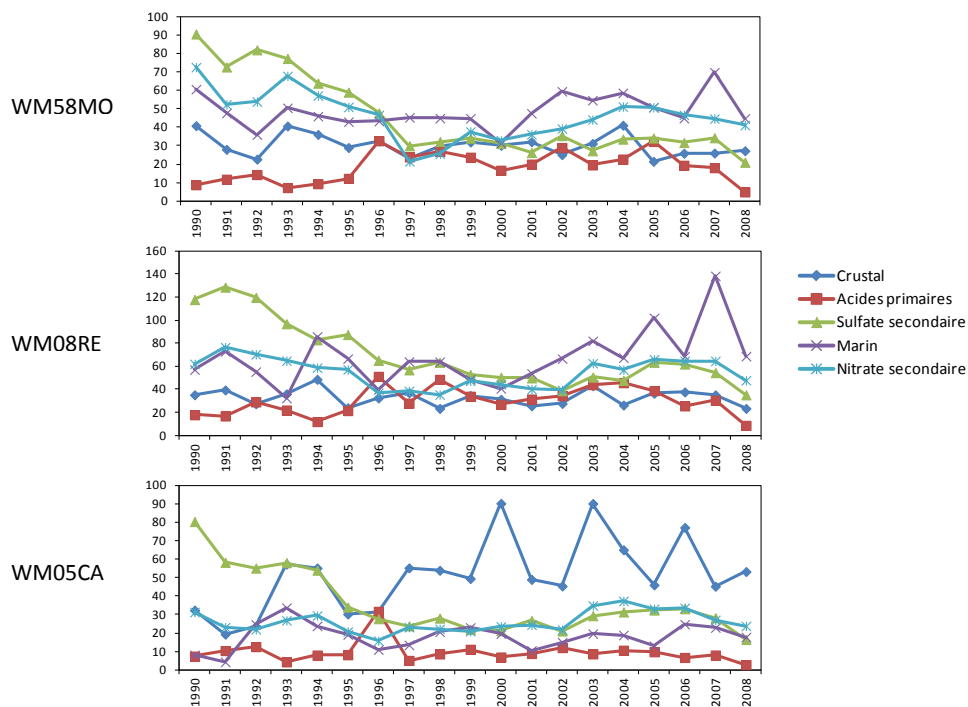


Figure 1-4 : Exemples des distributions annuelles des contributions moyennes des facteurs associés aux différentes sources sur WM58MO, WM08RE et WM05CA

Les contributions de facteurs ont également une variabilité saisonnière (Figure 1-5). Le facteur associé à la source crustale a une contribution plus forte en période chaude (juin à août) sur les concentrations ioniques mesurées sur le site WM05CA. Cette saisonnalité du facteur crustal correspond à la saisonnalité de production des poussières, majoritairement en été (Bergametti et al. 1989) et à celle du transport sur de longue distance des poussières (Moulin et al. 1997). Les facteurs associés aux sulfate et nitrate secondaires ont des contributions plus fortes au printemps (mars à mai) sur les concentrations ioniques mesurées sur le site WM67DO. Le facteur associé à la source des acides primaires a des contributions plus basses au printemps (mars à mai) et plus fortes en période froide (nov. à janv.) sur les concentrations ioniques mesurées sur le site WM08RE.

Les variabilités saisonnières des facteurs liée aux sources anthropiques (acides primaires et sulfate et nitrate secondaires) correspondent aux variabilités saisonnières de formation des polluants secondaires liée : 1) aux renforcements des sources d'émissions, maxima de NH_3 au printemps (Anderson and Downing 2006; Avila et al. 2010) maxima de aérosols secondaires en été (Bourcier et al. 2012), maxima de SO_x et de NO_x en hiver (Lenhart and Friedrich 1995) ; 2) à la durée de vie des espèces (instabilité estivale des particules de nitrate d'ammonium) ; 3) aux conditions atmosphériques plus favorables à l'accumulation des polluants en hiver.

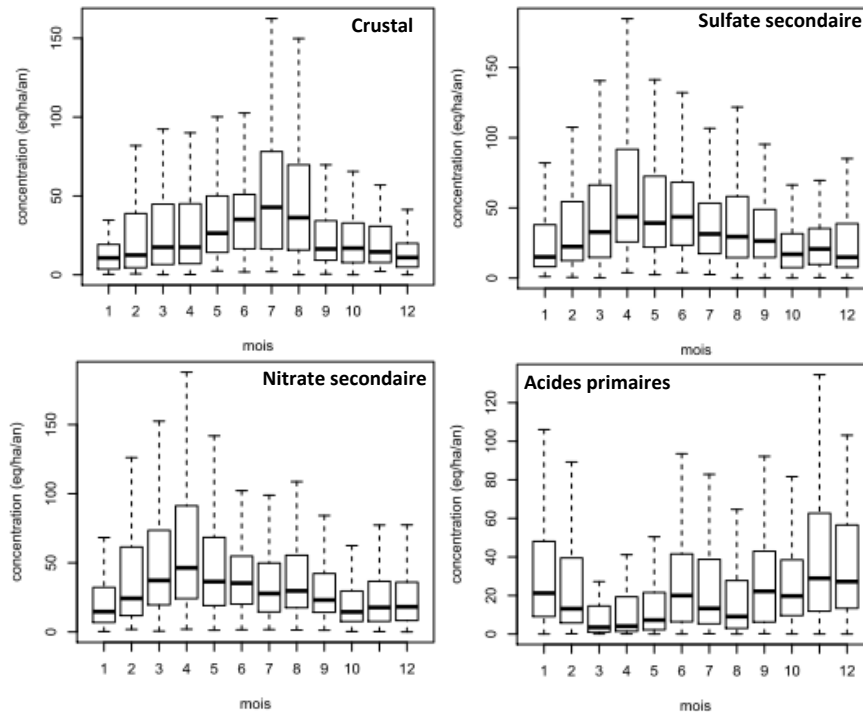


Figure 1-5 : Exemples des distributions mensuelles des contributions des facteurs associés aux sources : crustale sur WM05CA, sulfate et nitrate secondaire sur WM67DO, acides primaires sur WM08RE

3. Résultats des modèles CF

Le modèle CF a été appliqué aux contributions des facteurs décrits précédemment et pris en compte pour la période 2000-2008. Cette période a été choisie suite à des contraintes techniques dans la disponibilité des rétro-trajectoires des masses d'air par la BADC.

3.1. Détermination des zones sources potentielles

Les localisations possibles des zones sources sont présentées sous forme de cartographies. Une valeur élevée pour une unité de maille ij , signifie que les masses d'air traversant cette zone géographique sont en moyenne associées avec de fortes concentrations mesurées sur le site récepteur. Quand une trajectoire passe sur une maille, on suppose que les émissions de polluants à l'intérieur de cette maille sont incorporées dans la masse d'air, représentée par la rétrotrajectoire et sont transportés vers le site récepteur. Les processus de transformations physiques et chimiques et les puits ne sont pas pris en compte.

3.1.1. À partir des profils de sources : approche multi-sites

L'utilisation des contributions de facteurs identifiés comme des sources par l'analyse PMF et l'utilisation d'une approche multi-sites permet de localiser les zones sources d'influence avec une meilleure précision (Sauvage 2008), d'améliorer les résultats des modèles sources-récepteurs (Xie and Berkowitz 2007) et de comparer les cartes de sources probables aux cartes de émissions de polluants atmosphériques. Avec cette approche, les sources potentielles majeures de nitrate secondaire sont la Belgique, les Pays-Bas, l'Allemagne, l'Autriche, le Danemark et le sud de la Suède (Figure 1-6). Les concentrations supérieures à $50 \mu\text{eq l}^{-1}$ sont associées à des zones sources connues de nitrate particulaire et de matières particulaires PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$ (Charron et al. 2013).

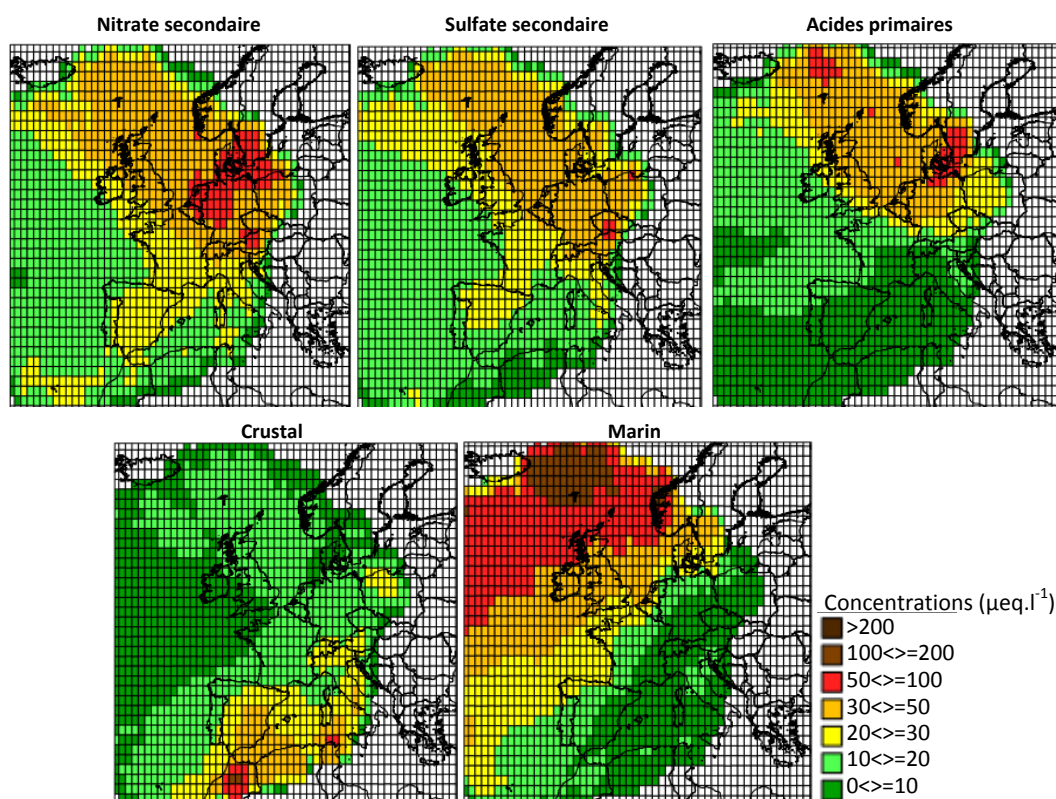


Figure 1-6 : Cartes des contributions modélisées par le modèle CF avec des rétro-trajectoires de 3 jours de temps remontée pour les cinq facteurs de l'analyse PMF en intégrant les six sites sur la période 2000-2008

Pour le facteur sulfate secondaire, la définition des zones sources potentielles majeures est moins nette que pour le facteur nitrate secondaire mais la République Tchèque et l'Autriche sont les zones identifiées comme des sources potentielles majeures. Les deux cartographies des facteurs de sulfate et de nitrate secondaire présentent distinctement une grande zone sur la Mer du Nord, impliquée dans les concentrations élevées, entre $30 \mu\text{eq l}^{-1}$ et $50 \mu\text{eq l}^{-1}$, de sulfate secondaire, de nitrate secondaire. Cette caractéristique est également constatée sur la cartographie des zones sources potentielles des acides primaires. Ce résultat peut signifier que, dans l'approche multi-sites, les concentrations parmi les plus importantes de sulfate secondaire, de nitrate secondaire et d'acides primaires sont associées à des flux de nord en provenance de fortes émissions issues des sources anthropiques localisées en Mer du Nord. Cependant, la méthodologie peut surestimer les contributions de cette zone. Cette surestimation serait le résultat du passage systématique des masses d'air en provenance de la mer du Nord, sur des zones à fortes émissions telles que la Belgique, le nord de la France et le nord de l'Allemagne (Charron et al. 2000). La cartographie des contributions du facteur identifié comme une source marine montre un gradient de concentrations où les zones sources d'émissions potentielles majeures sont localisées à proximité de l'Islande. La cartographie des contributions du facteur identifié comme une source crustale montre clairement que les fortes concentrations sont la conséquence du transport atmosphérique de poussières désertiques d'Afrique du nord.

3.1.2. À partir des espèces ioniques : approche site unique

Lorsque les sites sont pris séparément et lorsqu'une seule espèce est considérée, les cartes mettent en évidence des zones différentes qui semblent influencer spécifiquement chacun des sites avec une étendue géographique plus ou moins limitée (Figure 1-7). Les sites récepteurs WM64IR et WM32PE présentent des cartographies de zones sources potentielles relativement similaires entre eux mais très différentes des cartographies des sites récepteurs WM08RE, WM67DO et WM58MO, relativement similaires entre eux également. Le site WM05CA se distingue de ces deux groupes de sites récepteurs.

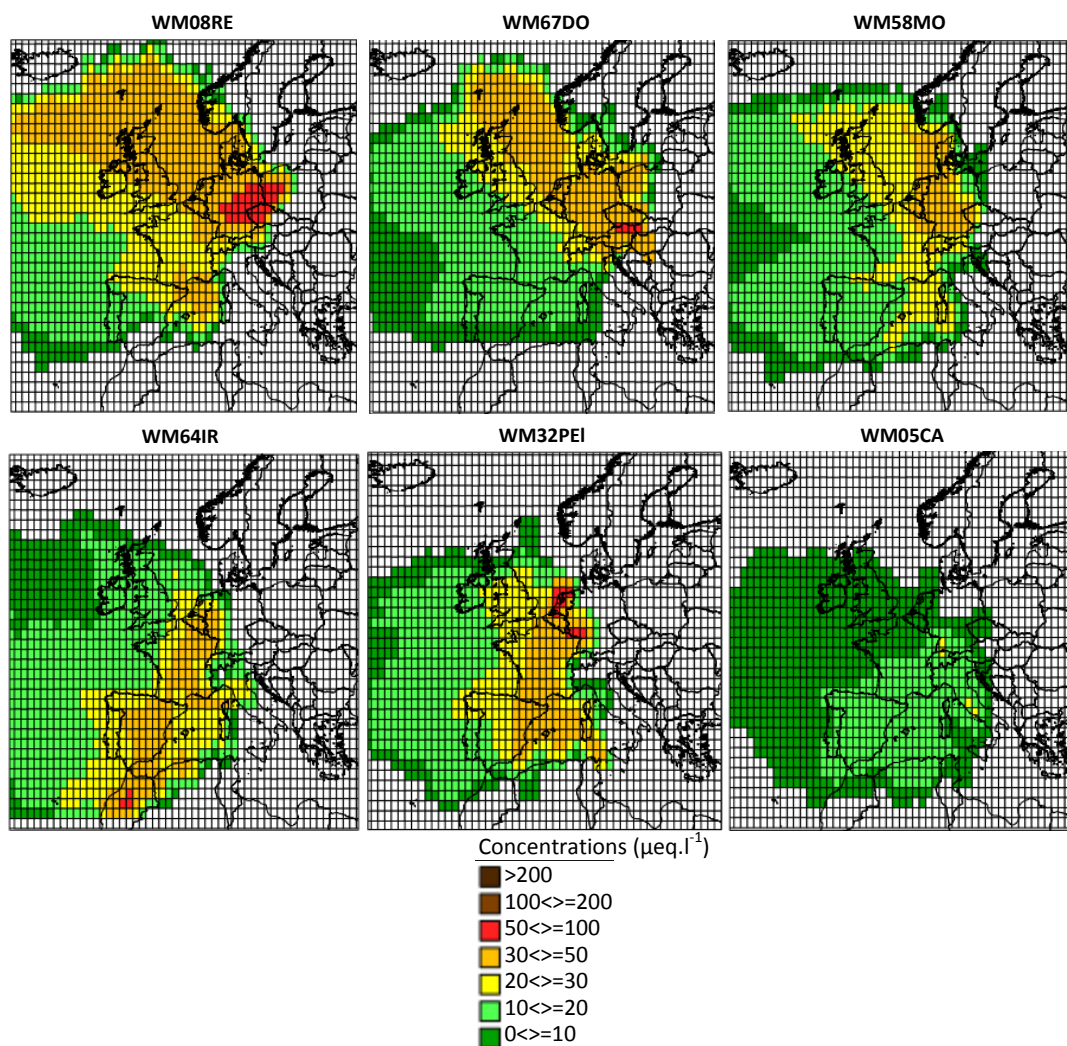


Figure 1-7 : Cartes des contributions modélisées par le modèle CF avec des rétro-trajectoires de 3 jours de temps remontée pour les concentrations de $nssSO_4^{2-}$ aux six sites sur la période 2000-2008

Par l'approche d'un site unique, les cartographies des zones sources d'émissions des espèces ioniques mettent en évidence que les zones sources potentielles ont peu évoluées depuis le milieu des années 90. En effet, les concentrations les plus élevées de $nssSO_4^{2-}$ dans les retombées atmosphériques au site WM58MO sur la période 1992-1995, ont été associés à des flux d'est en provenance de fortes émissions, issues des sources anthropiques localisées en Europe centrale (Charron et al. 2001). Entre 2000 et 2008, les mêmes zones continentales contribuent majoritairement aux concentrations élevées de $nssSO_4^{2-}$ dans les retombées atmosphériques (Figure 1-7). Les cartographies des zones sources potentielles majeures de $nssSO_4^{2-}$ pour les autres sites identifient également la France, l'Espagne et l'Afrique du nord comme zones fortes d'influences. A partir des cartes de $nssSO_4^{2-}$, et compte tenu des association possibles avec Ca^{2+} , il peut être mis en évidence des zones sources potentielles de poussières crustales comme identifiées dans la Figure 1-6.

Si l'on s'intéresse aux zones sources d'émissions potentielles des ions NO_3^- et NH_4^+ dans les retombées atmosphériques au site récepteur WM58MO, le modèle CF indique que les masses d'air traversant la zone nord européenne sont en moyenne associées avec de fortes concentrations mesurées sur le site récepteur pour la période 2000-2008 (Figure 1-8). Ce résultat est partagé par les sites du même groupe. En revanche, les cartographies des zones sources d'émissions des espèces ioniques azotées mesurées au site WM32PEI mettent en évidence que les zones sources potentielles

majeures sont localisées en grande partie en France. Ces observations suggèrent une influence d'une échelle moyenne en distance sur le site WM32PE (~ 500 km) pour les espèces azotées (NO_3^- et NH_4^+) alors que les contributions de nssSO_4^{2-} sont modélisées à une échelle de longue-distance (> 1000 km).

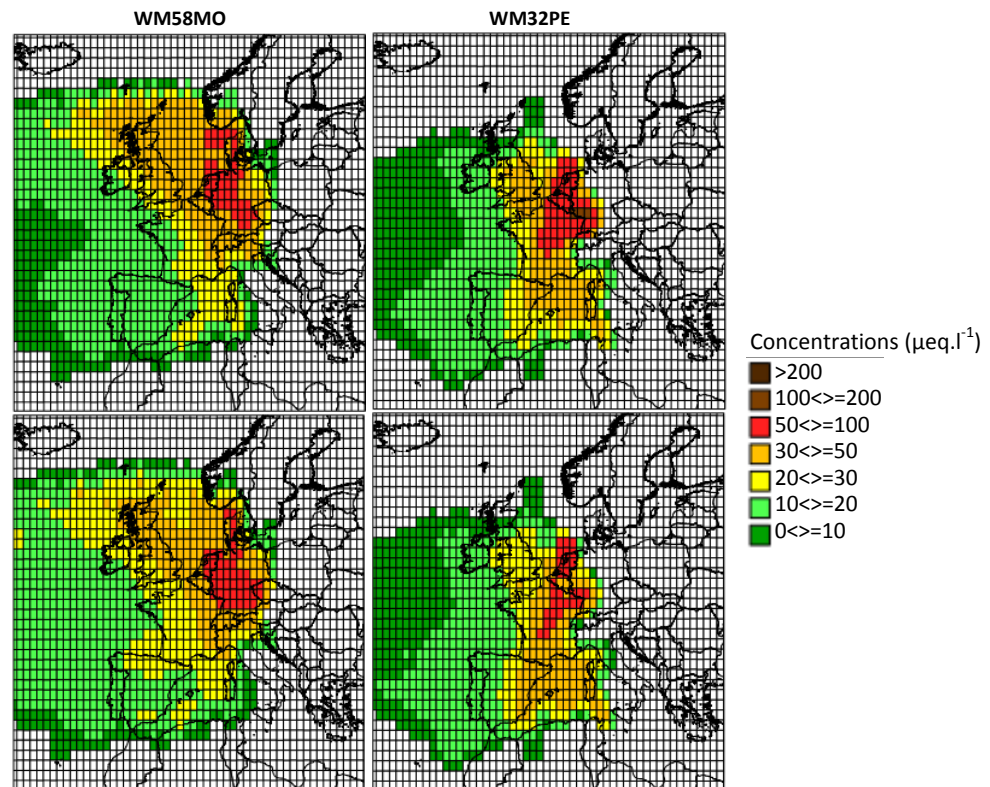


Figure 1-8 : Cartes des contributions modélisées par le modèle CF avec des rétro-trajectoires de 3 jours de temps remontée pour les concentrations de NO_3^- (en haut) et de NH_4^+ (en bas) aux sites récepteurs WM58MO et WM32PE sur la période 2000-2008

3.2. Comparaison aux inventaires d'émissions spatialisés

Les inventaires d'émissions sont importants car ils permettent d'évaluer l'efficacité des politiques de réduction des polluants atmosphériques et ils sont considérés comme données d'entrée des modèles de prévisions. D'après l'inventaire spatialisé fournis par le programme EMEP, en 2006 (année choisie pour la comparaison avec les cartes ci-dessus issues de la période 2000-2008), les quantités les plus importantes de SO_2 sont rejetées par les émissions industrielles et la production d'énergie, liées aux politiques énergétiques des pays tels que l'Allemagne, l'Angleterre, la Belgique, la Pologne et la République Tchèque (Figure 1-9). Les zones géographiques contribuant à des concentrations élevées de nssSO_4^{2-} dans les approches par facteurs et par espèces ioniques sur la période 2000-2008 correspondent bien à des zones de fortes émissions identifiées dans les inventaires d'émissions européens. Pour Les niveaux d'émissions de NO_x , émis par le transport routier, ils reflètent en partie la densité de population. Les plus fortes émissions sont rejetées par l'Allemagne, l'Angleterre, la Belgique, l'Espagne, la France, l'Italie, les Pays-Bas et la Pologne. Les cartographies des zones sources d'émissions potentielles des nitrates secondaires et des ions NO_3^- présentent des similitudes avec les inventaires d'émissions de NO_x . La zone maritime identifiée dans les cartographies des facteurs nitrate et sulfate secondaires, qui se retrouve dans les cartographies des espèces ioniques NO_3^- et nssSO_4^{2-} est cohérente avec les inventaires d'émissions des particules ($\text{PM}_{2.5}$ et PM_{10}) et des NO_x et SO_x indiquant que la Mer du Nord est une zone de fortes émissions liées au trafic maritime international. Les émissions de NH_3 sont associées à l'agriculture et pointent les zones d'élevages intensifs tels que dans l'ouest de la France, le nord de l'Italie et les Pays-Bas. Nos résultats de cartographies de zones sources d'émissions potentielles de NH_4^+ ne mettent pas en évidence les

même zones sources. Le manque de cohérence avec les inventaires d'émissions pourrait provenir de certaines faiblesses dans les méthodologies développées. En effet, des manques dans la prise en compte de la variabilité des sources, de la multiplicité des espèces et de la variabilité spatio-temporelle des émissions sont des sources d'incertitudes influençant les résultats des inventaires d'émissions (Skjøth et al. 2004; de Meij et al. 2006; Reis et al. 2009). En France sur la pointe bretonne, Hamaoui-Laguel et al (2012) ont identifié des différences entre les inventaires d'émissions EMEP et leurs travaux concluent sur la nécessité d'une meilleure prise en compte des variabilités spatio-temporelles des émissions de NH_3 .

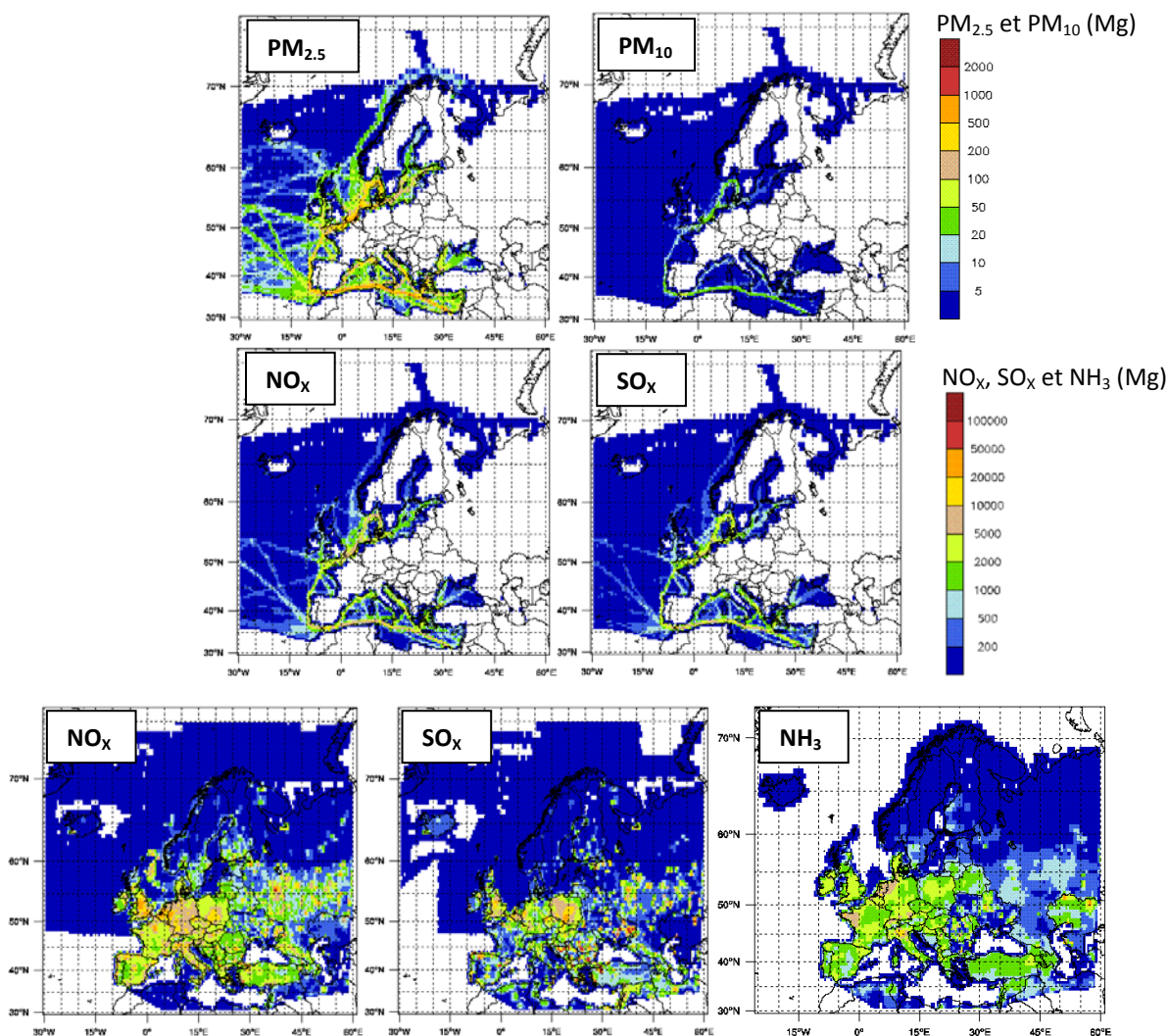


Figure 1-9 : Cartes des émissions de $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} , NO_x , SO_x en Mg, issus du trafic maritime international (haut), et des émissions de NO_x , SO_x et NH_3 en Mg, issus des totaux nationaux sauf S11⁵ (bas)

4. Conclusions

Cette partie a pour objectif l'identification des types de sources contribuant aux concentrations en espèces inorganiques dans les précipitations ainsi que la localisation de zones sources potentielles. Il s'agit de mettre en œuvre une approche source-récepteur communément utilisée sur les observations d'un ou de plusieurs sites récepteurs pour l'obtention d'informations implicites sur les

⁵ La catégorie S11, correspondant à la nomenclature SNAP (Selected Nomenclature for Air Pollution) développée par l'Union Européenne, est une catégorie de l'inventaire représentant les « autres sources et puits ». Cette catégorie regroupe les émissions biogéniques (forêts naturelles de feuillus, de conifères, feux de forêts, prairies, zones humides, eaux, animaux, volcans foudres, forêts exploitées..)

sources contribuant à ces observations. Ce travail est pertinent lorsque les données sont représentatives d'un évènement voire plusieurs, toutefois correspondant à une seule typologie de masse d'air. C'est pourquoi cette analyse a porté uniquement sur 6 sites de collecte journalière du dispositif MERA.

Dans un premier temps, une analyse PMF a permis d'expliquer la chimie des retombées atmosphériques en cinq composantes principales communes aux 6 sites. Trois facteurs, contribuant de 43 à 70% suivant les sites, peuvent être qualifiés d'anthropiques issus des acides primaires (H^+ , NO_3^- et $nssSO_4^{2-}$) ou secondaires (NO_3^- et NH_4^+ ; $nssSO_4^{2-}$ et NH_4^+). Un facteur dit « crustal » (dominé par Ca^{2+}) contribue jusqu'à 40% pour un site du sud de la France. Un facteur représentant les sources marines présente une contribution significative de 11 à 40% sur l'ensemble des sites. La variabilité des contributions des facteurs ainsi déterminés est saisonnière, elle est logiquement liée à l'intensité des sources correspondantes. Le facteur anthropique primaire contribue davantage l'hiver lorsque les sources liées à la combustion sont plus intenses. Le facteur secondaire est, par contre, plus intense au printemps en lien notamment avec les émissions d'ammoniac renforcées par les opérations d'épandages agricoles. La contribution du facteur crustal est plus importante également au printemps, période présentant plus d'occurrence d'évènements de transport de poussières sahariennes.

Dans un second temps, le modèle récepteur orienté « Concentration Fields » a permis de distinguer des zones sources potentielles contribuant significativement aux concentrations ioniques observées dans les retombées atmosphériques. Les zones sources potentielles majeures du facteur nitrate secondaire sont la Belgique, les Pays-Bas, l'Allemagne, l'Autriche, le Danemark et le sud de la Suède. Pour le facteur sulfate secondaire une zone préférentiellement localisée en Europe centrale se distingue. Les cartes obtenues sont cohérentes avec les inventaires d'émission, les zones sources potentielles correspondent à des zones d'émissions intenses de polluants primaires. Les cartes révèlent également un impact significatif d'une zone étendue sur la Mer du Nord, ce qui peut être en lien avec les émissions du trafic maritime. Enfin, les résultats pour le facteur crustal mettent logiquement en évidence l'Afrique du Nord à l'origine d'épisodes de poussières sahariennes.

Volet 2. : Tendances et prévisions de la chimie des retombées atmosphériques

Au cours des deux dernières décennies, les politiques environnementales de réduction des émissions anthropiques de polluants ont tenté de prévenir des effets de la pollution atmosphérique sur le climat, la santé humaine et les écosystèmes. Déterminer les évolutions à long-terme de la pluviométrie et de la chimie des retombées atmosphériques va nous permettre dans un premier temps, d'étudier l'efficacité de ces politiques de réduction et leurs impacts sur la sensibilité des écosystèmes forestiers. Prévoir l'apparition et l'intensité des événements de pollution permet d'anticiper pour mieux protéger d'un danger potentiel la santé publique et les milieux naturels (Honoré et al. 2008, de Vries and Posch 2011). De même, définir de futures politiques de réduction sous des contraintes de coût-bénéfices, nécessite l'étude de scénarios prédictifs des émissions et la projection des impacts des concentrations ou des dépôts de polluants. Pour cela, les modèles de chimie-transport sont en mesure d'établir les concentrations de polluants dans l'atmosphère et d'en déduire leurs dépôts sur les écosystèmes (Simpson et al. 2006, de Vos and Zhang 2012). Ces modèles déterministes intègrent des systèmes physico-chimiques complexes, qui demandent une connaissance exhaustive des processus. Une autre approche consiste à réaliser une analyse statistique à partir de données d'observations. Il s'agira d'abord d'établir des modèles statistiques reproduisant les dépôts de polluants aux sites de mesure, puis de fournir des évolutions possibles à court-terme (à l'échelle climatique), soit à l'horizon des années 2020-2040 et enfin de déterminer les impacts possibles de ces dépôts projetés sur les écosystèmes forestiers.

1. Méthodologie

La consistance de la base de données constituée regroupant les trois observatoires permet d'envisager des approches statistiques pour l'obtention d'informations représentatives de l'évolution des dépôts atmosphériques au niveau national. C'est pourquoi à partir des séries temporelles, les travaux présentés ci-après ont pour but : (1) de détecter et estimer l'amplitude des variations de la chimie des retombées atmosphériques ; (2) de déterminer si les diminutions des émissions de précurseurs de polluants intervenues suite à l'application des protocoles environnementaux se répercutent sur la composition chimique des retombées atmosphériques ; (3) d'identifier s'il existe des divergences spatiales dans les tendances. Dans un deuxième temps, la construction d'un modèle statistique prévisionnel des dépôts acidifiants et eutrophisants, en collaboration avec Christian Pagé du Centre Européen de Recherche et de Formation Avancée en Calcul Scientifique (CERFACS) et Olivier Roustant des Mines de Saint-Etienne, permettra d'estimer quels seront les changements de dépôts à l'horizon 2020-2040 à partir de plusieurs scénarios d'évolutions possibles du climat et des émissions anthropiques de polluants atmosphériques.

1.1. Techniques de détection et d'estimation des tendances

Les séries temporelles de pluviométrie, de concentrations ou de dépôts ioniques des retombées atmosphériques se décomposent selon l'équation suivante :

$$x_i = f(t_i) + \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 6})$$

Sur une période, les valeurs des observations x_i pour l'année avec $i=1, \dots, n$ sont modélisées par une augmentation ou une diminution monotone continue dépendante du temps $f(t_i)$. Les résidus ε_i sont considérés comme ayant une distribution symétrique et une moyenne égale à zéro. Dans le but d'examiner les évolutions temporelles des séries temporelles, la méthode robuste de détection de la tendance par le test de Mann-Kendall est souvent utilisée et associée à l'estimation de la valeur de la pente par la méthode de Sen (Yue and Wang 2004; Lehmann et al. 2007; Sicard et al. 2007; Zbieranowski and Aherne 2011; Izquierdo et al. 2012). Parmi de nombreux tests existant, le test de Mann-Kendall est un test non paramétrique qui ne demande pas de vérification sur la distribution des données (Mann 1945). Pour une série temporelle, l'hypothèse nulle H_0 est la suivante : les observations successives x_i sont indépendantes et distribuées de manière aléatoire et il n'existe pas

de tendance ; l'hypothèse alternative, H_1 équivaut à : il existe une tendance monotone croissante ou décroissante. Pour les séries temporelles où $n < 10$ le test S est utilisé (Gilbert 1987) pour les séries où $n > 10$ le test d'approximation normale Z est déterminé. Si $S(Z) > 0$, il existe une tendance croissante monotone, si $S(Z) < 0$, la tendance est décroissante et monotone.

Pour calculer la magnitude de la tendance, on décompose $f(t_i)$ selon :

$$f(t_i) = Q \times t_i + B \quad (\text{Eq. 7})$$

avec Q et B la pente et l'ordonnée à l'origine de la tendance respectivement. A partir de cette combinaison linéaire, Sen (1968) a proposé un estimateur non paramétrique pour les coefficients Q et B . S'il y a n valeurs pour le couple (t_i, x_i) , le coefficient Q est égal à :

$$Q = \text{mediane} \left[\frac{(x_j - x_k)}{(t_j - t_k)} \right] \text{ pour tous } j > k \quad (\text{Eq. 8})$$

L'ordonnée à l'origine B est calculée par la moyenne des n valeurs de $x_i - Qt_i$. Le taux de changement annuel est alors déterminé selon l'équation suivante :

$$T(\% \text{ an}^{-1}) = \frac{Q}{B} \times 100 \quad (\text{Eq. 9})$$

Ces tendances ont été calculées à l'aide du modèle MakeSens 1.0, développé par le Centre de Recherche sur la Qualité de l'Air de l'Institut Météorologique Finlandais (Salmi et al. 2002). Cet outil calcule la pente de la tendance, Q , et l'intersection de l'année de départ, B , pour chaque série temporelle, en utilisant la méthode de Sen (Sen 1968).

1.2. Modèles de prévisions par régressions multiples et leurs données d'entrée

A partir de nouvelles valeurs des variables explicatives, le modèle de régression linéaire permet d'obtenir des valeurs de prévision de la variable à expliquer, auxquelles sont associées des intervalles de prévision et de confiance. Pour une valeur donnée des variables explicatives, notée X_{k0} on peut calculer la valeur estimée \hat{Y}_0 :

$$\hat{Y}_0 = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 X_{10} + \dots + \hat{\beta}_k X_{k0} \quad (\text{Eq. 10})$$

La construction du modèle, le choix des variables explicatives et le protocole de validation sont présentés en détail dans Pascaud (2013) et repris en Annexe 5.

Sur la base du programme Clean Air For Europe (CAFE), la Commission Européenne a adopté, en 2005 une stratégie thématique sur la pollution atmosphérique (TSAP, en anglais Thematic Strategy on Air Pollution). Cette stratégie politique a pour objectif la protection à long-terme contre les effets de la pollution atmosphérique sur la santé humaine et l'environnement. Dans ce cadre, il a pu être établi différents scénarios d'évolution probable des émissions de polluants atmosphériques (Amann et al. 2012). Ces scénarios sont fondés sur des hypothèses de développement économique et la mise en œuvre de politiques récentes en matière d'énergie, de transport, d'agriculture et de changement climatique. Le scénario de référence que nous avons utilisé, appelé « Baseline » ou « Current Legislation », suppose la mise en œuvre intégrale de la législation existante sur la pollution de l'air, il est basé sur les résultats du projet EC4MACS (European Consortium for Modelling of Air Pollution and Climate Strategies, <http://www.ec4macs.eu/>). Les données de prévisions utilisées pour les émissions de l'UE27 sont disponibles avec le modèle GAINS-Europe⁶ online dans le groupe de scénarios TSAP_2012 (Figure 2-1).

⁶ Le modèle GAINS (Greenhouse gases – Air pollution INteractions and Synergies) est un modèle d'analyse intégrée multi-polluants multi-effets. Il étudie des stratégies coût-efficaces de réduction de la pollution atmosphérique transfrontière et de gaz à effet de serre en Europe, ainsi que les interactions entre les deux problématiques.

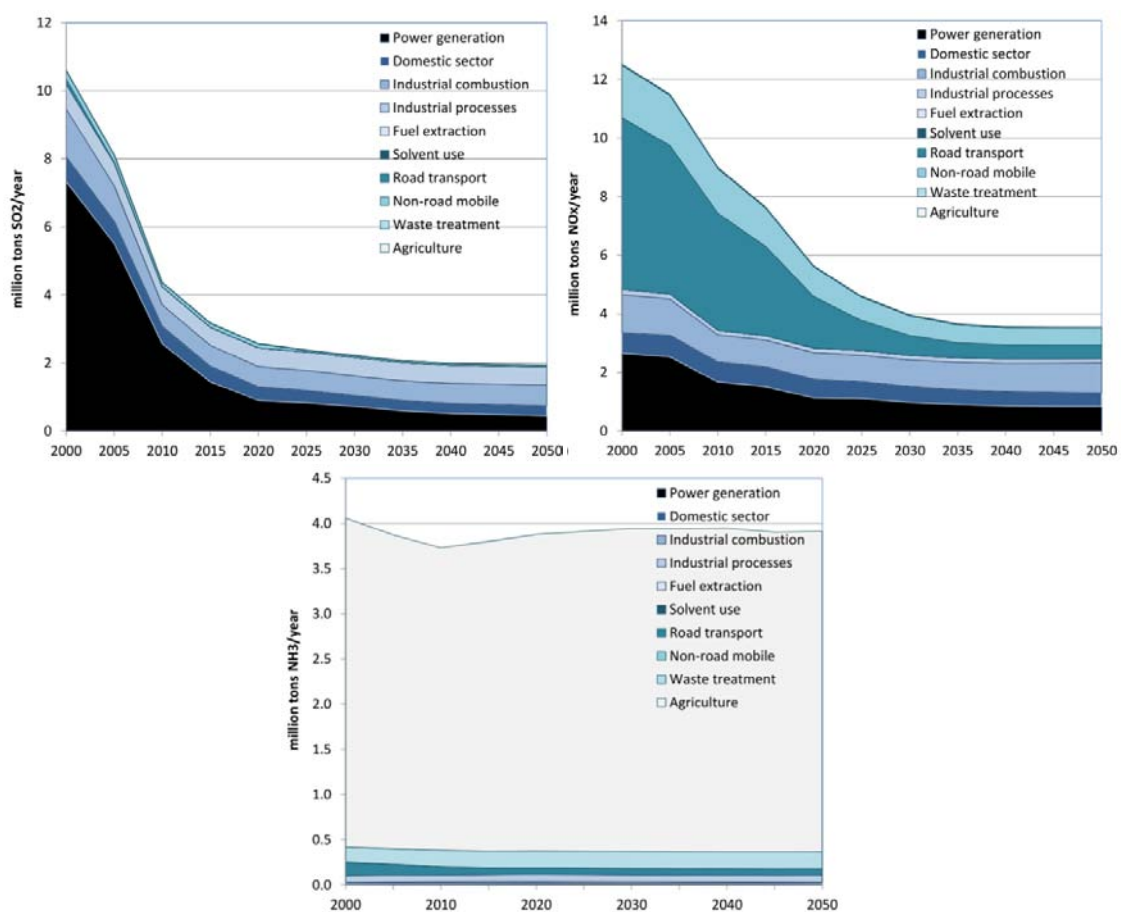


Figure 2-1 : Émissions de polluants gazeux par l'UE27(SO_x , NO_x et NH_3) entre 2000 et 2010 puis, jusqu'en 2050, considérés comme scénario de référence par le TSAP 2012 (Amann et al. 2012)

En 2005, plus de deux tiers des émissions de SO_x de l'UE27 sont générés par le secteur de l'énergie et 21 par les sources industrielles. Dans les prochaines décennies, les émissions de SO_x vont être réduites drastiquement puisqu'il est envisagé une diminution de plus de 70 % en 2030 par rapport à 2005. La plupart de cette diminution est due à une forte réduction de l'utilisation du charbon, tandis que des changements mineurs sont prévus pour les autres combustibles contenant du soufre. De plus, des évolutions dans les émissions de NO_x sont aussi attendues, notamment pour le trafic maritime. La principale source d'émissions de NO_x en 2005 est le transport routier à plus de 40 %. Ces émissions et la contribution de ce secteur vont changer de façon significative, suite à la législation européenne. Pour l'UE27, les émissions de NO_x devraient diminuer de plus de 65% en 2030 par rapport à 2005. Cette baisse va être graduelle, suite à l'introduction de contrôles stricts, concernant les véhicules à moteur, notamment avec la norme EURO 6 dont l'entrée en vigueur est prévue à partir de 2014. La mise en œuvre de la législation de contrôle des émissions va faire diminuer substantiellement les émissions de NH_3 , principalement issues de l'agriculture. Il y a de grandes différences dans la projection de l'évolution des émissions de NH_3 dans les États membres (Amann et al. 2012).

Établis dans le cadre du Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC), des scénarios socio-économiques d'évolution des activités humaines ont été retenus pour effectuer les simulations de l'évolution future du climat. Les simulations climatiques sont réalisées à partir de modèles numériques appelés Modèles Atmosphériques de Circulation Générale (en anglais GCM pour General Circulation Model).

Parmi les quatre scénarios socio-économiques établis (A1, A2, B1, B2), le sous-scénario SRES-A1B prévoit que les émissions de CO₂ continuent de croître jusqu'en 2050 et qu'elles décroissent jusqu'en 2100 (IPCC 2007). Cependant, la concentration en CO₂ varie en fonction des scénarios de manière sensible à partir de 2020-2030 (Johns et al. 2011). De nouveaux scénarios ont été envisagés (Moss et al. 2010) et sont fondés sur le pouvoir radiatif des différents composants atmosphériques et non pas sur des projections socio-économiques comme l'étaient les scénarios SRES. Les nouveaux scénarios RCP (Representative Concentration Pathway) sont utilisés par les climatologues pour faire des scénarios climatiques de températures, de précipitations et d'autres variables climatiques jusqu'en 2300 (Van Vuuren et al. 2011).

Dans les années 90, dans les estimations des variables climatiques, la modélisation des nuages a été identifiée comme une source majeure d'incertitude dans les travaux sur les estimations de changements climatiques à l'échelle globale (Cess et al. 1990). Actuellement, une des grandes problématiques dans les estimations de changements climatiques est celle du rôle des aérosols (Andreae and Rosenfeld 2008; Tao et al. 2012). De plus, les précipitations sont très difficiles à modéliser car leurs processus de formation intègrent des processus à très petite échelle. A cette incertitude « modèle », due à la représentation physique des phénomènes, s'ajoute l'incertitude due aux scénarios d'émissions de gaz à effet de serre. La nature probabiliste des scénarios et des phénomènes physiques impliquent l'utilisation d'approches multi-modèles et multi-scénarios.

Dans le cadre d'étude et de modélisation d'impacts du changement climatique, en agronomie ou en agriculture, la résolution des modèles globaux, généralement de 100 à 200 km, ou celle des modèles à résolution variable, de l'ordre de 50 km, sont souvent insuffisantes pour les simulations hydrologiques. Pour surmonter ces limitations, plusieurs techniques existent pour régionaliser les simulations des modèles climatiques globaux. Le terme régionalisation est synonyme d'une désagrégation ou encore d'une descente d'échelle.

Le CERFACS (Centre Européen de Recherche et de Formation Avancée en Calcul Scientifique) a développé une méthode de désagrégation d'échelle statistique multivariée basée sur la circulation à grande échelle et sur les types de temps associés (Plaut and Simonnet 2001; Boé et al. 2009; Pagé et al. 2009). L'objectif de la désagrégation statistique est de relier l'état climatique à l'échelle synoptique à celui de l'échelle locale. Cette méthode est fondée sur une hypothèse forte, celle de la préservation des liens physiques entre les variables locales climatiques à prédire et la circulation atmosphérique à grande échelle, en présence du changement climatique. Les bases de données utilisées par le CERFACS pour réaliser l'apprentissage sont l'analyse Safran⁷ de Météo-France, ainsi que les ré-analyses de données de pression à la surface de la mer, fournies par NCEP/NCAR⁸.

Plusieurs simulations, issues des travaux de Pagé and Terray (2010), ont été choisies pour leur capacité à représenter au mieux l'incertitude sur l'évolution attendue des précipitations sur la France sur la période 2020-2040. Deux simulations désagrégées utilisées sont issues des simulations du modèle ARPEGE - Climat en version 4 et 4.5 (Déqué 2007) et deux autres simulations sont issues de la désagrégation de scénarios des GCM ENSEMBLES (Brands et al. 2011) :

- ARPEGE V4 CERFACS A1B M1 notée ARPEGE A1B
- ARPEGE V4.5 RETIC A1B notée ARPEGE 1
- CNCM33 membre 1
- HADGEM2 membre 1

Il existe de multiples façons pour représenter les scénarios climatiques. Une des représentations consiste à décrire les variations des précipitations (P) en fonction des variations de température

⁷ Système d'Analyse Fournissant des Renseignements Atmosphériques à la Neige

⁸ National Center for Environmental Prediction et National Center for Atmospheric Research

(ΔT) par rapport à une période de référence. Ainsi, on parle d'anomalies de précipitations ou de températures positives (ou négatives), si les valeurs prédites sont supérieures (ou inférieures) à celles de la période de référence.

L'horizon de simulation que nous avons choisi est 2020-2040. C'est à la fois temporellement proche et considéré comme un intervalle suffisant d'années pour ne pas être biaisé par les variations décennales. A cette échéance, il n'est pas possible de distinguer la variabilité climatique naturelle d'un signal qui serait dû au changement climatique. La période de référence choisie est 1971-2000. Sur la Figure 2-2, les anomalies ΔP et ΔT pour la période 2020-2040 par rapport à la période de référence de 1971-2000, montrent une dispersion homogène des moyennes annuelles pour les simulations de scénarios climatiques. Les changements de température sont compris entre $+0,7^{\circ}\text{C}$ pour les scénarios les moins chauds et $+1,8^{\circ}\text{C}$ pour les plus chauds. Les changements de pluviométrie sont négatifs ou positifs entre $[-15 ; +15] \%$. Dans le cadre de ces travaux, nous avons choisi quatre modèles contrastés. Certaines simulations sont caractérisées par un été relativement chaud et sec, c'est le cas du modèle ARPEGE 1 ou chaud et humide dans le cas de HADGEM2. Pour les simulations CNCM33 et ARPEGE A1B, la période estivale ne montre pas de changement au niveau des quantités de précipitations avec une augmentation modérée des températures. En période hivernale, CNCM33 simule des précipitations aussi abondantes que HADGEM2 mais les anomalies de température sont moins fortes pour CNCM33. Dans les mêmes gammes de ΔT que CNCM33, la simulation ARPEGE A1B montre un assèchement en hiver alors que ARPEGE 1 montre des précipitations sans changement.

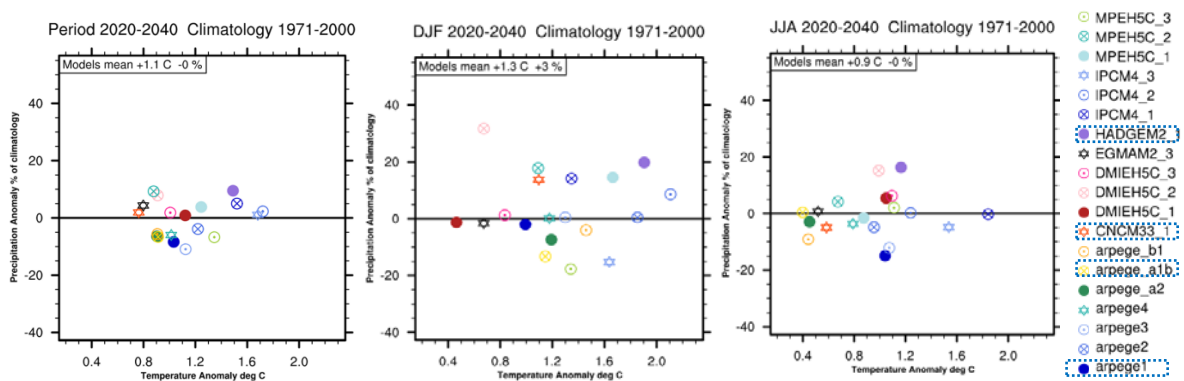


Figure 2-2 : Graphiques ΔT versus ΔP représentant les anomalies de température et précipitation pour l'hiver DJF (au centre), l'été JJA (à droite) et la moyenne annuelle (à gauche), selon 19 scénarios climatiques désagrégés par le CERFACS. La période présentée est 2020-2040 par rapport à la référence climatique 1971-2000. La moyenne spatiale est calculée sur un domaine couvrant la France entière. Les scénarios encadrés sont ceux choisis pour la simulation des précipitations dans le cadre de ce travail.

2. Tendances et prévisions de la hauteur des précipitations

Les hauteurs de précipitations sont comparées selon trois bases de données : les mesures des sites de collecte des trois observatoires, les mesures réalisées par Météo-France à proximité des sites des observatoires et enfin les résultats des modélisations Safran.

La pluviométrie annuelle cumulée, mesurée aux sites des observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA, a été calculée à partir de données hebdomadaires et journalières issues des pluviographes, des pluviomètres à augets et des pluviomètres à lecture directe. Dans le cadre de sa mission d'état, Météo-France opère différents types de réseaux pluviométriques ainsi qu'un réseau de radars. Le Réseau d'Observation du Climat est composé d'environ 3000 stations de mesure au sol, tenues par des observateurs bénévoles. Les données journalières de précipitation totale, issues des stations pluviométriques, ont été utilisées pour la période 1993-2008, avec moins de 10% de valeurs manquantes dans l'année. Safran est un système d'analyse de phénomènes atmosphériques à méso-échelle, qui fournit des paramètres climatiques (température, humidité, vent, précipitations solides et liquides, rayonnement solaire et infrarouge incident) par pas de 300 m d'altitude et interpolés sur

une grille de calcul régulière (8 x 8 km). Par le biais de l'interpolation, la donnée issue des analyses Safran ne doit pas être considérée comme une observation mais davantage comme une valeur moyenne sur les mailles de la grille. Le système Safran a fait l'objet de validations approfondies (Quintana-Segui et al. 2008, Vidal et al. 2010).

2.1. Evolutions annuelles et saisonnières enregistrées

Bien que le lessivage de l'atmosphère par la pluie dépende du type d'événement pluvieux (ex : orage vs crachin), une forte évolution de la hauteur des précipitations peut avoir un impact sur celle des dépôts ioniques dans les retombées atmosphériques humides et totales. En effet, les dépôts ioniques (SO_4^{2-} ou NH_4^+ etc.) sont estimés en multipliant les concentrations de l'ion dans les retombées atmosphériques par les hauteurs de précipitation associées.

Les séries temporelles de la pluviométrie sur les sites des observatoires, aux stations Météo-France et dans les mailles les plus proches issues de l'analyse Safran, montrent des tendances annuelles décroissantes majoritairement non significatives sur la période 1993-2008 (Figure 2-3). En ne considérant que les tendances significatives, des séries temporelles issues de Météo-France et des observatoires de retombées atmosphériques, des baisses de la pluviométrie sont localisées dans le Sud de la France sous une potentielle influence marine méditerranéenne ou atlantique. Ces tendances à la baisse, observées plutôt dans la partie Sud du territoire, sont difficilement comparables avec d'autres travaux réalisés sur les hauteurs des précipitations. En effet, la recherche de tendance sur ces mesures est le plus souvent réalisée sur des séries temporelles d'historiques plus importants. Brunetti et al. (2001) utilisent un jeu de données pluviométriques mesurées sur la période 1951-1996, démontrant avec la méthode de Mann-Kendall, les tendances annuelles sont significativement à la baisse en Italie. Buishand et al. (2012) rapportent que, sur la période 1951-2009, les hauteurs des précipitations annuelles moyennes ont augmenté au Pays-Bas. En revanche, Klein Tank and Konnen (2003) ont trouvé que, sur la période 1976-1999, les tendances en Europe, réalisées sur plus de 150 stations, sont en moyenne de $-1,6 \text{ mm an}^{-1}$, avec une distinction Nord-Sud de tendances significativement à la hausse dans le nord de l'Europe et en France. En France sur la période 1901-2000, Moisselin et al., (2002) indiquent que les hauteurs des précipitations présentent des tendances d'évolution très contrastées régionalement, mais généralement à la hausse.

Concernant les tendances effectuées sur la pluviométrie des saisons d'hiver et de printemps, les résultats ne montrent pas de tendance significative. En revanche, les tendances sur la pluviométrie (trois observatoires, Météo-France et SAFRAN), réalisées sur les saisons d'été et d'automne présentent des résultats homogènes et significatifs. Pour la période commune entre les trois séries temporelles des sites (1993-2008), des sites localisés dans la zone septentrionale du territoire présentent des augmentations significatives pour la saison estivale (Figure 2-3). Il existe quelques contradictions de tendances significatives entre les trois types de données de pluviométrie, potentiellement en raison de la différence d'altitude entre les sites de l'observatoire et les sites Météo-France ou la maille SAFRAN ou également liées aux incertitudes sur les mesures et données de simulations SAFRAN. Pour les tendances estivales, plusieurs auteurs ont avancé que les augmentations des hauteurs des précipitations au Pays-Bas, pourraient être le résultat d'un changement dans les températures de surface de la Mer du Nord (Lenderink et al. 2009; Buishand et al. 2012). A partir de modèles climatiques, les prévisionnistes pensent qu'il pourrait y avoir un lien entre le réchauffement des eaux de surface de la Manche et de la Mer du Nord et les augmentations estivales de pluviométrie (Haren et al. 2012). Dans le cas des hauteurs de précipitations sur la saison automnale, les tendances, sur la période commune 1993-2008, sont majoritairement à la baisse (Figure 2-3, colonne de droite). Une nouvelle fois, il est difficile de trouver dans la littérature au cours de la période récente des tendances sur les hauteurs des précipitations saisonnières. En outre, ces travaux sont souvent motivés par la mise en évidence de la variabilité climatique. Les indices les plus pertinents sur la variabilité du climat semblent être l'Oscillation Nord Atlantique pour les variabilités interannuelles et l'Oscillation Multidécennale Atlantique pour les plus longues périodes.

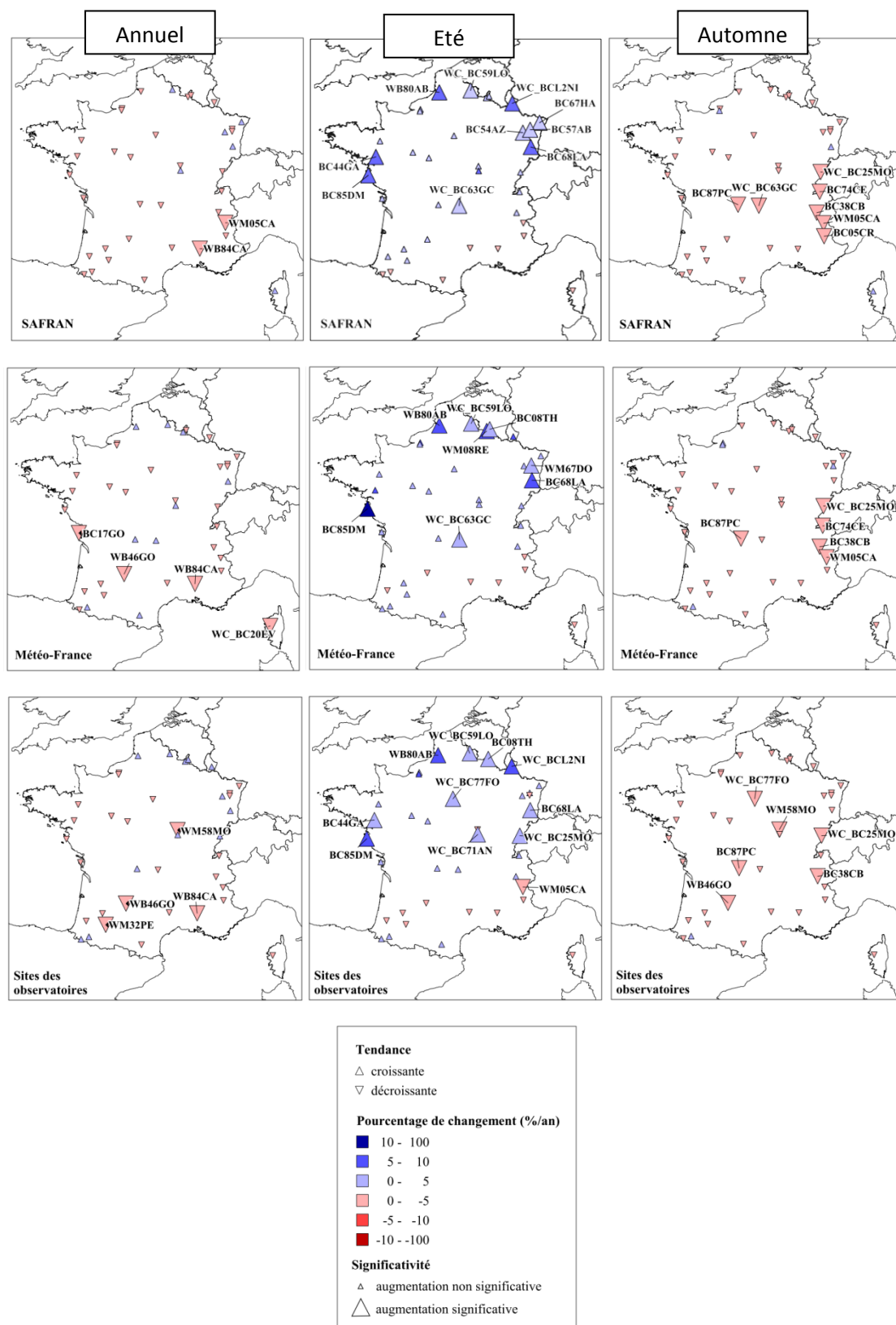


Figure 2-3 : Changements des hauteurs de précipitations annuelles (gauche) et saisonnières (été au milieu et automne à droite), sur la période 1993-2008, comparaison des résultats aux sites des observatoires (en bas), aux stations météorologiques de Météo-France (au milieu) et à la maille de la grille d'analyse Safran (en haut)

2.2. Simulations de l'évolution future possible

Les anomalies entre les hauteurs des précipitations annuelles et saisonnières observées entre 1990-2008 et prédites par les simulations entre 2020-2040 sont présentées en Figure 2-4. La représentation des anomalies de précipitation (ΔP) et de température (ΔT) permet de se rendre compte du comportement à court terme des simulations des quatre scénarios choisis, en comparaison avec d'autres scénarios climatiques (Pagé and Terray 2010).

Nous avons vu que globalement, les simulations multi-modèles ($n = 19$) projettent des décroissances faibles des pluviométries annuelles pour 2020-2040 à partir de la climatologie 1971-2000 (Figure 2-2). Sur la base des quatre scénarios choisis, la représentation cartographique des changements des hauteurs des précipitations permet de se rendre compte s'il existe des disparités régionales. Sur la moyenne annuelle de la période 2020-2040, les changements de pluviométrie par rapport à la période 1990-2008 montrent une distribution spatiale particulière (Figure 2-4, haut). La première caractéristique est un contraste Est-Ouest. Les hauteurs des précipitations annuelles augmentent dans la partie Est, où le changement positif est compris entre 0 et +20 % sur HADGEM2 et CNCN33. La deuxième caractéristique géographique, partagée par les scénarios et plus modérément par HADGEM2, implique des changements dans le Sud méditerranéen et le Sud-Ouest. Les hauteurs des précipitations annuelles diminuent sur le Sud méditerranéen et le Sud-Ouest du territoire pour 2020-2040. Les changements sont compris entre -10 % et -20 %.

Ces disparités s'accroissent dans les projections des changements de la pluviométrie saisonnière. En hiver, à l'exception d'un scénario, les scénarios s'accordent sur une augmentation de pluviométrie sur les reliefs des Alpes, du Massif Central, du Jura, des Vosges et des Ardennes (Figure 2-4, bas). Les changements sont parfois supérieurs à +20 %. Le quatrième scénario, ARPEGE 1, montre un assèchement généralisé pendant la période hivernale, de manière plus marquée sur les façades atlantique et méditerranéenne du territoire. Ces projections sont en accord avec les résultats de Boé et al. (2009) qui indiquent que sur la période 2046-2065 par rapport à la climatologie 1971-2000, les changements de pluviométrie sont marqués, en hiver, par un fort contraste spatial, entre le sud-est et le Sud-Ouest de la France. Ils ont supposé que les augmentations dans l'Est, accompagnées par des diminutions dans l'Ouest, seraient le résultat d'une intensification des flux de Sud sur le Sud de la France. En été, une diminution des hauteurs de précipitation sur les reliefs est modélisée par les scénarios ARPEGE A1B et ARPEGE 1 (Figure 2-4, bas). Les résultats des modèles HADGEM2 et CNCN33 montrent une augmentation des hauteurs de précipitations quasi-généralisée sur le territoire et de façon plus marquée sur la pointe bretonne. La majorité des simulations climatiques prévoit pour la fin du 21^{ème} siècle, une forte diminution des précipitations totales durant la période estivale en France (Boé 2007). Dans notre cas, pour la période considérée 2020-2040 par rapport à la climatologie 1990-2008, nos projections indiquent une augmentation estivale généralisée sur le territoire.

Dans les simulations climatiques, les sources d'incertitudes sont nombreuses (Boé 2007). A celles-ci s'ajoutent les incertitudes liées aux méthodes de descente d'échelle pour pouvoir utiliser les scénarios dans des études d'impacts. Pour les précipitations, Quintana-Segui et al. (2010) ont indiqué que les différentes méthodes de descente d'échelle produisent des tendances similaires sur le long terme mais que, spatialement, les différences peuvent être importantes, en particulier dans la zone méditerranéenne, d'autant plus, que ces différences dépendent des saisons.

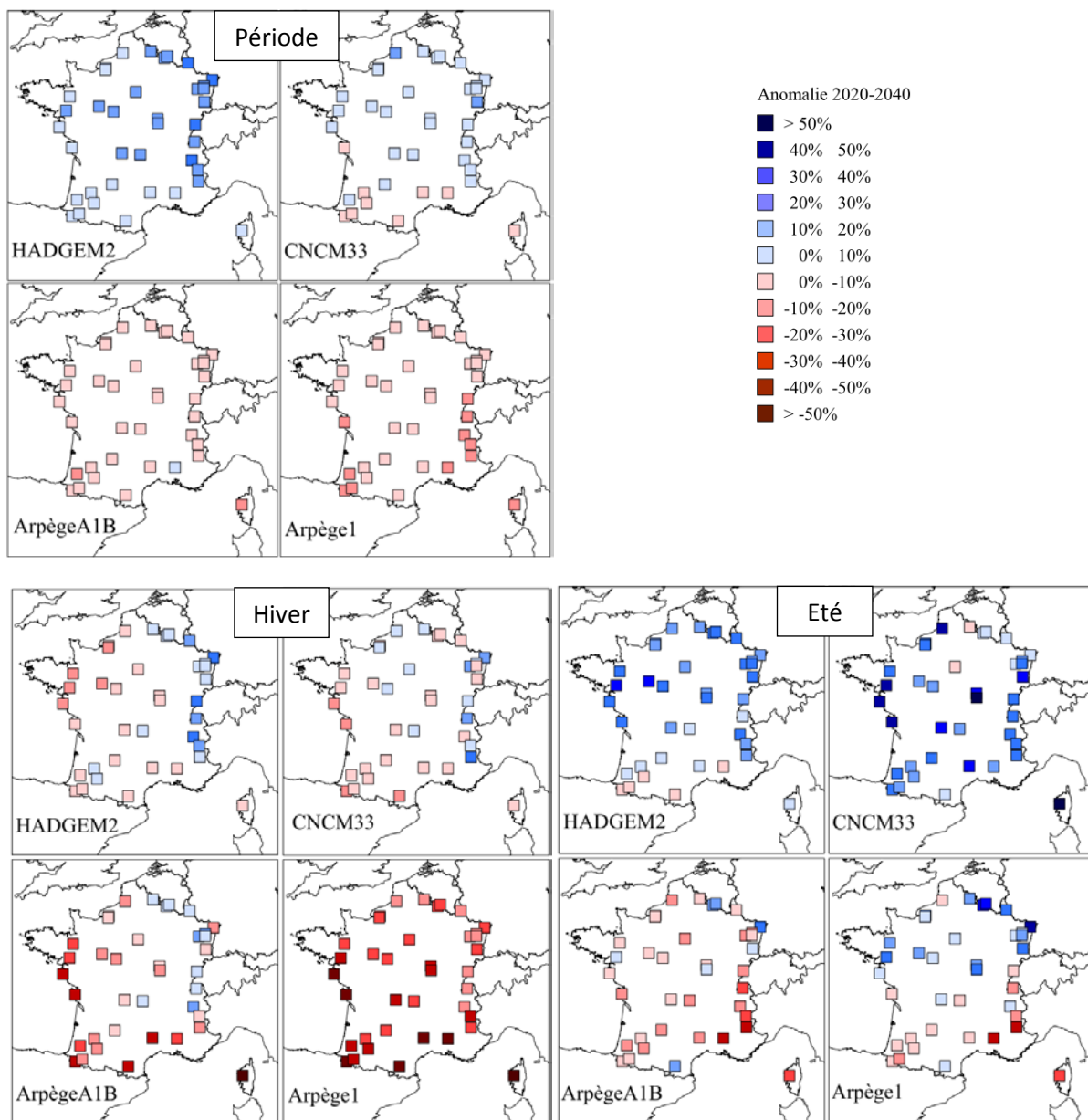


Figure 2-4 : Changements projetés (%) des hauteurs des précipitations (liquides+solides) moyennées sur la période 2020-2040, sur les mois d'hiver (DJF) et sur les mois d'été (JJA) pour la période 2020

3. Tendances et prévisions de la composition chimique

Les tendances à long terme de la composition chimique ont été réalisées sur les moyennes annuelles et les moyennes saisonnières des composés ioniques. Les cumuls annuels des pluviométries déterminés en début d'historique de l'observatoire MERA ont été sous-estimés en raison d'un manque de données hivernales. De plus, certains sites ont commencé leur surveillance des retombées atmosphériques plus tardivement ou arrêté définitivement leur surveillance en 2007. Ainsi, la période 1995-2007 est choisie pour évaluer les changements temporels.

3.1. Evolutions annuelles et saisonnières enregistrées

Acidité libre : le pH

Précédemment, le volet 0 nous a permis de montrer que le pH annuel des retombées atmosphériques était en moyenne souvent inférieur à 5 et que les plus basses valeurs étaient mesurées dans la partie nord et nord-est de la France.

Entre 1995 et 2007, il existe une augmentation significative, pour 15 sites sur les 38, des valeurs de pH mesurées dans les retombées atmosphériques en France (Figure 2-5). Les changements sont compris entre 0 et 1 % an⁻¹. L'augmentation moyenne significative est de 0,3 ± 0,1 unité pH sur 13 années (p < 0,10, n = 16). Ces augmentations significatives sont localisées dans le centre nord, sur toute la zone frontalière Est et une partie du Sud-Ouest de la France.

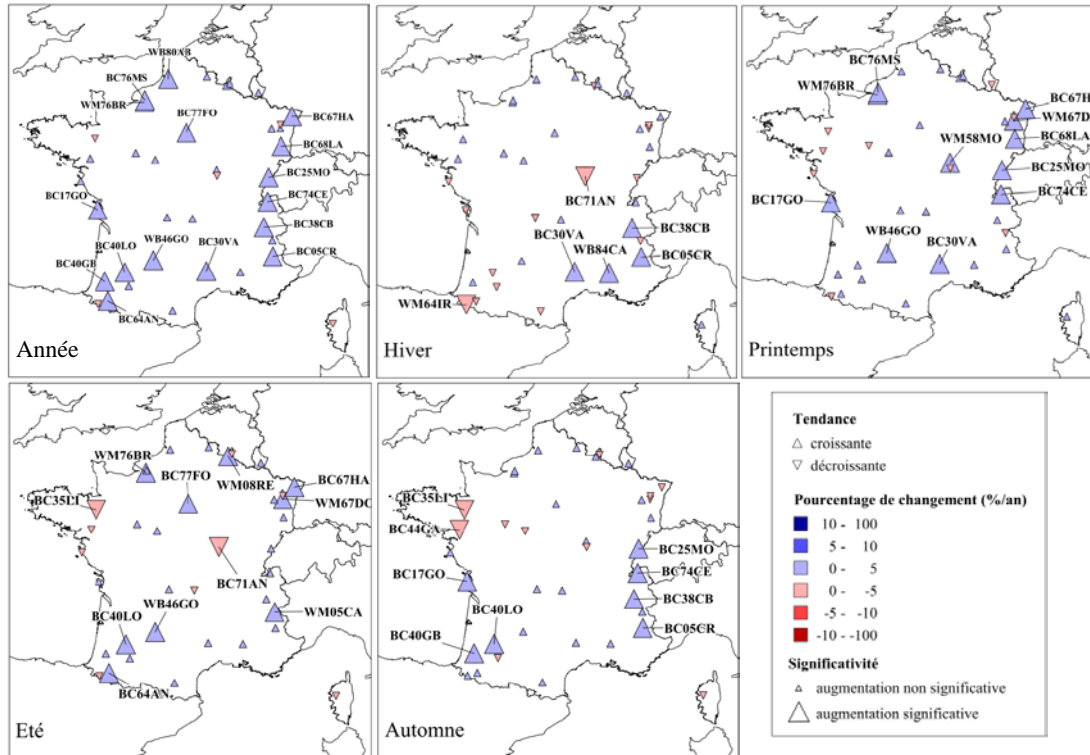


Figure 2-5 : Changements annuels et saisonniers des valeurs de pH sur les sites des observatoires (n=38) pour la période 1995-2007. Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance

Entre 1990 et 2003, de nombreux auteurs ont mis en évidence en Europe des augmentations de pH annuels qui seraient principalement dues aux diminutions de concentrations annuelles de SO_4^{2-} (Puxbaum et al. 2002; Zimmermann et al. 2003; Rogora et al. 2006; Sicard et al. 2007; Torseth et al. 2012). Cependant, certaines zones sont contrastées comme en Italie où le pH des retombées atmosphériques totales, sur la période 1998-2010, ne présente pas de changement homogène sur les sites de mesure et seulement deux sites enregistrent des valeurs en baisse à l'Ouest des Alpes italiennes et qui augmentent à l'Est des Alpes italiennes (Marchetto et al. 2013). Dans les zones identifiées comme les plus acides par notre étude, c'est-à-dire au Nord et une partie du Nord-Est, certains changements ne sont pas significatifs. Malgré la baisse des émissions de composés acidifiants dans les zones urbaines et industrielles de l'Europe du Nord, dans ces zones on ne peut pas conclure sur des tendances significatives. La partie centrale du territoire français, ne présente pas non plus de changement significatif (à 90% de niveau de confiance).

En hiver, les valeurs de pH augmentent significativement pour les sites du pourtour méditerranéen. On note qu'un site dans les Pyrénées (WM64IR) et un site près du Morvan (BC71AN) enregistrent des changements à la baisse pour les valeurs hivernales de pH. Au printemps, les valeurs de pH augmentent significativement pour les sites localisés des Alpes jusqu'aux Vosges. En été, les tendances de ces sites sont moins visibles alors qu'elles se réaffirment en automne sur la zone alpine. Dans le volet 0, nous avons vu que les valeurs de pH sont plus faibles en hiver et en automne, car les ions neutralisants sont moins disponibles qu'au printemps et en été. Les tendances à l'augmentation des valeurs de pH pourraient être le résultat d'une augmentation des apports neutralisants ou une baisse des apports acidifiants, ces évolutions étant étudiées ci-après.

Composés acidifiants : les ions nssSO_4^{2-} et NO_3^-

Les tendances annuelles des concentrations et des dépôts de nssSO_4^{2-} et de NO_3^- sont représentées Figure 2-6. Sur la base annuelle, les tendances détectées pour ces deux polluants acidifiants ne sont pas similaires. Les estimations pour les ions nssSO_4^{2-} sont plus à la baisse et de manière plus significative que pour les ions NO_3^- . En effet, de manière significative, les concentrations de nssSO_4^{2-} ont diminué en moyenne de $-2,6 \pm 0,8 \text{ \% an}^{-1}$ ($n=28$) sur les sites de mesure en France, soit de $-8,4 \pm 4,3 \text{ } \mu\text{eq l}^{-1}$ pour la période 1995-2007 ($p < 0,1$). Dans les dépôts de nssSO_4^{2-} , les baisses significatives sont en moyenne de $-3,3 \pm 0,8 \text{ \% an}^{-1}$ ($n=31$) sur les sites de mesure, soit de $-115 \pm 43 \text{ eq ha}^{-1}$ pour les 13 années ($p < 0,1$). Dans la littérature, ces résultats pour les ions nssSO_4^{2-} sont également été constatés pour les pays européens (Fowler et al. 2005; Sicard et al. 2007; Monks et al. 2009; Avila et al. 2010; Van Der Swaluw et al. 2011; Torseth et al. 2012) et pour les pays outre-Atlantique, Etats-Unis et Canada (Lynch et al. 1995; Lehmann et al. 2007; Zbieranowski and Aherne 2011). En revanche, les concentrations de NO_3^- ont, en moyenne, augmenté de $+2,5 \pm 0,7 \text{ \% an}^{-1}$ sur les sites aux tendances significatives ($n = 3$), soit de $+5,6 \pm 1,4 \text{ } \mu\text{eq l}^{-1}$ sur 13 années et les dépôts de NO_3^- ont, en moyenne, diminué de $-1,7 \pm 0,5 \text{ \% an}^{-1}$ sur les sites aux tendances significatives ($n = 4$), soit de $-49 \pm 25 \text{ eq ha}^{-1}$ sur les 13 années. L'influence de la pluviométrie sur les tendances des dépôts de NO_3^- apparaît nettement. Dans la littérature, à l'inverse des tendances à la baisse partagées pour les ions nssSO_4^{2-} , les tendances pour les ions NO_3^- sont contrastées selon les pays (Fowler et al. 2005; Lehmann et al. 2005; Rogora et al. 2006; Sicard et al. 2007; Avila et al. 2010; Van Der Swaluw et al. 2011; Zbieranowski and Aherne 2011; Torseth et al. 2012).

Les tendances à la baisse des concentrations de nssSO_4^{2-} mesurées dans les retombées atmosphériques en France sont vraisemblablement liées aux tendances dans les émissions de SO_x . Sur la même période, 1995-2007, les émissions anthropiques ont diminué de $-5,3 \text{ \% an}^{-1}$ ($p < 0,001$) pour la France et de $5,0 \text{ \% an}^{-1}$ ($p < 0,001$) pour l'UE27 (tendance Sen Mann Kendall sur données EMEP/CEIP 2012). En Europe, le lien entre les émissions de SO_x et les concentrations de nssSO_4^{2-} dans les retombées atmosphériques est relativement linéaire (Monks et al. 2009; Torseth et al. 2012). L'augmentation des émissions de SO_2 par le continent asiatique, associée au transport longue distance de composés soufrés pourraient être une source de non linéarité entre les changements dans les émissions et ceux dans les retombées atmosphériques. Cependant, la source asiatique est considérée comme non influente en Europe (Liu et al. 2008). Par ailleurs, les liens entre les émissions et les concentrations/dépôts pourraient être affectés par les augmentations de la source maritime de SO_x (Eyring et al. 2010). Fowler et al. (2007) ont mis en évidence que cette source perturbe les liens entre les émissions continentales de SO_x et les concentrations de nssSO_4^{2-} dans les retombées atmosphériques en Grande Bretagne. Par ailleurs, la réduction des émissions françaises de SO_x est plus importante que celles identifiées pour les concentrations de nssSO_4^{2-} dans les retombées atmosphériques (EMEP/CEIP 2012). Ce résultat est conforté par les travaux de Torseth et al. (2012) qui ont remarqué une diminution plus importante de SO_2 dans l'air ambiant que celle existante pour les mesures de SO_4^{2-} dans les retombées atmosphériques. Lovblad et al. (2004) proposent que l'écart entre les tendances des SO_2 et SO_4^{2-} est davantage déterminée par le maintien des voies d'oxydation du SO_2 en SO_4^{2-} que par les concentrations ambiantes de SO_2 disponibles.

Les réductions d'émissions de NO_x ne sont pas reflétées dans les mesures de retombées humides et totales sur le territoire français pour la période 1995-2007. Cette remarque est soutenue par Rogora et al., (2006) qui indiquent que les tendances dans les concentrations de NO_3^- ne sont pas uniformes en raison de l'absence de fortes baisses des émissions atmosphériques de NO_x en Europe. Une possible explication à cette absence de baisse dans les retombées a été avancée par Fowler et al., (2005). Les transports maritimes internationaux compenseraient la diminution des émissions continentales de NO_x des transports routiers. Fowler et al., (2005) n'ont pas trouvé de changement sur les concentrations de NO_3^- dans les retombées atmosphériques collectées en zone côtière au Royaume-Uni. De plus, bien que le transport routier soit le secteur principal déterminant les émissions de NO_x (Vestreng et al. 2009), les émissions par le transport maritime international sur les

eaux européennes ont augmenté au cours des années 2000 (Derwent et al. 2005). Par exemple en 2003, le transport maritime international a contribué à hauteur de 20 % aux émissions totales de NO_x dans le domaine EMEP (Fagerli and Aas 2008). Non pris en compte dans les inventaires d'émissions continentales, une part non négligeable de NO_x est émise par le transport maritime international. Colette et al (2011), par modélisation, ont montré que les émissions de NO_x en mer Méditerranée et dans la mer du Nord ont fortement augmenté sur les tracés des lignes maritimes sur la période 1995-2008, du fait de l'augmentation du trafic maritime (Endresen et al. 2007; Eyring et al. 2010). Malgré des diminutions, certains pays ont toujours des quantités d'émissions de NO_x supérieures aux réglementations du protocole de Göteborg. La réduction des émissions de NO_x est un sujet central dans les discussions européennes actuelles puisqu'une majorité des émissions, rapportées en 2009 dans le domaine EMEP, sont supérieures aux plafonds d'émissions de NO_x , fixés pour 2010. Des pays comme l'Espagne, la France, l'Allemagne et la Belgique restent concernés par le dépassement des objectifs du protocole de Göteborg, concernant les émissions de NO_x (EMEP, 2011).

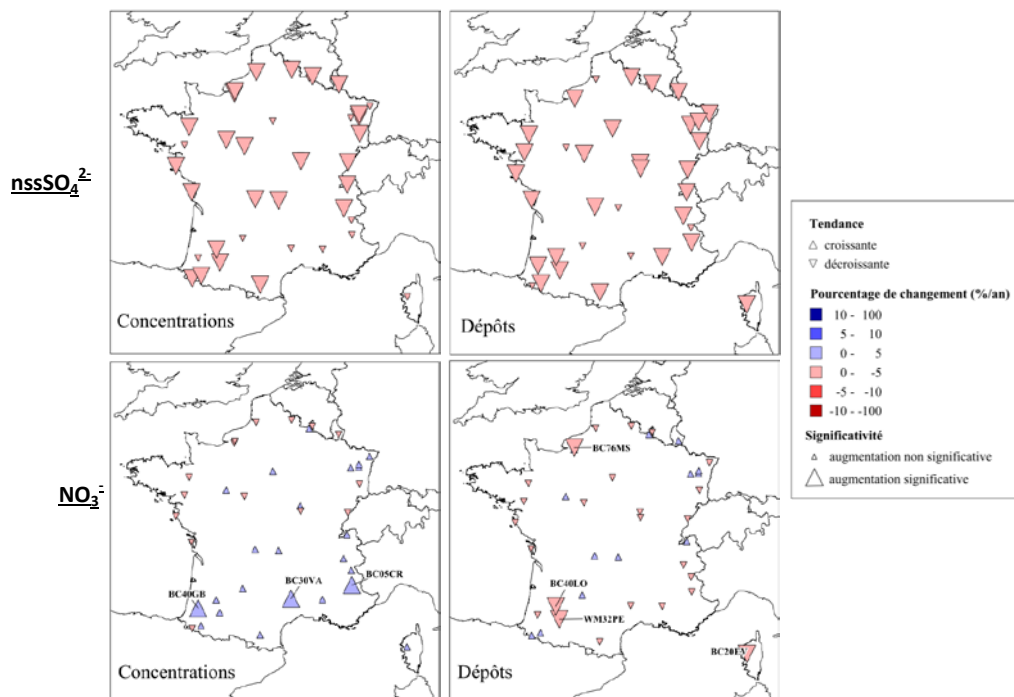


Figure 2-6 : Changements annuels des concentrations et des dépôts de nssSO_4^{2-} et de NO_3^- sur les sites des observatoires ($n=38$) pour la période 1995-2007. Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance

Les tendances saisonnières des concentrations et dépôts de nssSO_4^{2-} et de NO_3^- sont présentées en Figure 2-7. Les signes, l'intensité et le nombre de sites où les tendances des concentrations et des dépôts de nssSO_4^{2-} et de NO_3^- sont significatives varient fortement entre les saisons. Pour les concentrations de nssSO_4^{2-} , toutes les saisons sont marquées par des diminutions significatives mais plus intenses en été, avec des changements supérieurs à 5 \% an^{-1} , soit une baisse de $-29 \pm 8 \mu\text{eq l}^{-1}$ de nssSO_4^{2-} pour la période 1995-2007. Parallèlement, en été, les concentrations de NO_3^- diminuent significativement ($n=9$) sur des sites uniquement localisés dans le Nord. Au printemps, les concentrations de NO_3^- sont marquées par des changements de signe opposés, elles augmentent significativement dans le sud. C'est au printemps et en été que les concentrations de nssSO_4^{2-} et de NO_3^- dans les retombées atmosphériques humides et totales, sont les plus importantes. C'est également en été que le plus grand nombre de sites enregistrent les plus intenses baisses significatives. En revanche, même si les concentrations de nssSO_4^{2-} et NO_3^- sont fortes au printemps, les tendances ne sont pas homogènes entre les deux ions. Pour les dépôts de nssSO_4^{2-} et de NO_3^- , des disparités sont également identifiables. Les saisons du printemps et de l'été présentent une hétérogénéité spatiale des tendances significatives à la baisse dans les dépôts de nssSO_4^{2-} . Dans le

cas des dépôts de NO_3^- , quelques sites ponctuels enregistrent des tendances significatives à la baisse : en été, ils sont localisés majoritairement dans le Sud-Ouest.

Sicard (2006) indique que les maxima de concentration ambiante de SO_2 se trouvent en automne-hiver, lorsque la hauteur de la couche mélange est la plus faible. S'il existe une forte saisonnalité dans les émissions de SO_x , il est intéressant de remarquer que les émissions des NO_x sont relativement peu affectées par la saisonnalité. Par conséquent les principaux facteurs de la saisonnalité des concentrations et des dépôts de NO_3^- sont la capacité oxydante de l'atmosphère, la hauteur de la couche de mélange, l'occurrence et la fréquence de la pluviométrie. D'après leurs observations, Colette et al. (2011) ont détecté, sur la période 1998-2007, une tendance à l'augmentation de la capacité oxydante de l'atmosphère. Or le cycle annuel de l'ozone sur les sites de mesures ruraux est caractérisé par un pic printanier, maximal en Mai (Vingarzan 2004), qui correspond bien à nos résultats sur les augmentations des concentrations de NO_3^- à cette période de l'année. Selon l'influence climatique de la région, l'occurrence des maxima pluviométriques varie fortement mais se situe généralement en automne-hiver. Ainsi, la saisonnalité des hauteurs de précipitation a une forte influence sur la saisonnalité des dépôts.

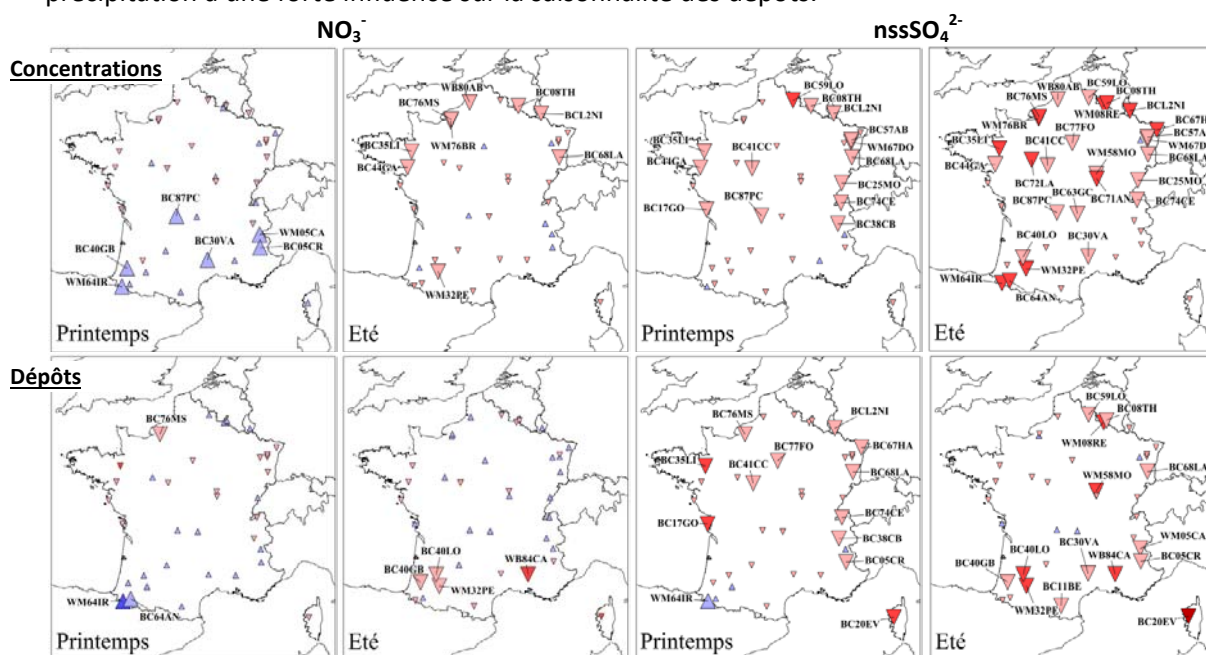


Figure 2-7 : Changements saisonniers des concentrations et des dépôts de nssSO_4^{2-} et de NO_3^- sur les sites des observatoires ($n=38$) pour la période 1995-2007 ($p < 0,1$) cf légende figure précédente

Composés neutralisants : les ions NH_4^+ et Ca^{2+}

Les changements sur les concentrations et les dépôts de NH_4^+ et de Ca^{2+} sont significativement à la baisse, en majorité sur certains sites du nord, du Nord-Est et du grand centre de la France (Figure 2-8). Les tendances significativement à la baisse des concentrations de NH_4^+ de ces sites sont en moyenne de $-2,7 \pm 1,1 \text{ \% an}^{-1}$, équivalentes à une diminution de $-11 \pm 6 \mu\text{eq l}^{-1}$, sur la période de 13 années. Les changements significatifs dans les dépôts de NH_4^+ , toujours sur ces mêmes sites, sont similairement en baisse et équivalents à des changements de $-146 \pm 72 \text{ eq ha}^{-1}$ sur 13 années ($p < 0,1$). Dans la zone méditerranéenne, les concentrations annuelles de Ca^{2+} augmentent significativement sur trois sites, en moyenne de $+4,8 \pm 1,9 \text{ \% an}^{-1}$, équivalant à une augmentation de $+13 \pm 7 \mu\text{eq l}^{-1}$ sur 13 années.

Les résultats mis en évidence dans les retombées atmosphériques des trois observatoires sont cohérents avec les changements de concentration de NH_4^+ en Europe (Sicard et al. 2007; Torseth et al. 2012). Fagerli and Aas (2008) indiquent que les concentrations de NH_4^+ , mesurées dans les retombées atmosphériques d'un site français EMEP (WM63CR), proviendraient en majorité

d'émissions autochtones et non de pollution transfrontalière. Les tendances à la baisse mises en évidence par nos travaux sont à relier plutôt avec les quantités de NH_3 émises par les surfaces agricoles françaises. En terme d'émissions, en France, 787 Gg de NH_3 ont été émis en 1990 (EMEP 2011). Entre 1995 et 2007, les émissions françaises de NH_3 ont été réduites de $1,5 \text{ \% an}^{-1}$ (tendance Sen Mann Kendall sur données EMEP/CEIP 2012). Il faut également considérer que les tendances sur les concentrations et les dépôts de NH_4^+ peuvent également être liées aux tendances décroissantes des émissions de SO_x (Fagerli and Aas 2008; Monks et al. 2009).

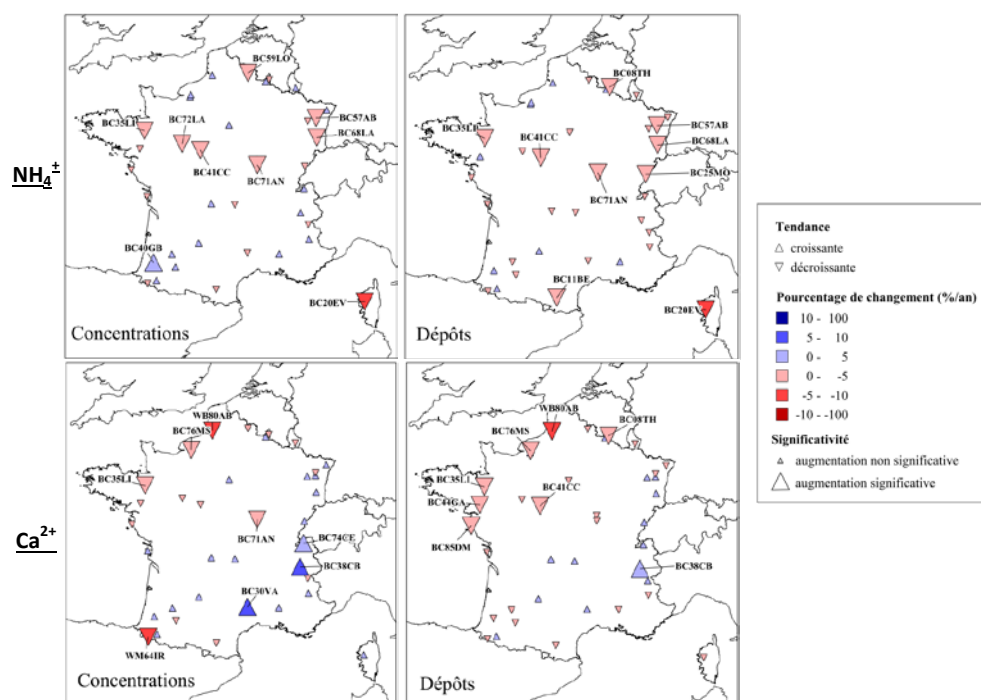


Figure 2-8 : Changements annuels des concentrations et des dépôts de NH_4^+ et de Ca^{2+} sur les sites des observatoires ($n=38$). Les tendances sont significatives à 90% de niveau de confiance.

Dans la zone méditerranéenne italienne, Rogora et al. (2004) ont indiqué que 70 % des dépôts de Ca^{2+} sont apportés par des évènements sahariens et que ces évènements, entre 0 et 8 évènements par année, sont plus fréquents ces 15-20 dernières années. L'hypothèse d'une augmentation du transport des poussières sahariennes, associée à un changement dans la circulation générale atmosphérique sur la zone Ouest-méditerranéenne pourrait influencer les tendances annuelles des dépôts et des concentrations de Ca^{2+} . Ces évènements d'advection de poussières, issues du désert du Sahara, atteignent les régions françaises sous l'influence de masses d'air d'origine méditerranéenne (Dulac et al. 1992 ; Moulin et al. 1998 ; Cros et al. 2004 ; Saha et al. 2008). La variabilité interannuelle de l'intensité du transport de poussières sahariennes serait contrôlée par l'oscillation nord-atlantique (Moulin et al. 1997) et les travaux de Avila et al. (1997) et de Rodriguez et al. (2001) indiquent que la situation synoptique spécifique qui déclenche des pluies issues des masses d'air en provenance des régions africaines se produirait quand une dépression est située sur le sud du Portugal ou sur l'Afrique du Nord et qu'un anticyclone est présent sur le centre ou le nord de l'Europe.

Les tendances saisonnières des concentrations et des dépôts de NH_4^+ et de Ca^{2+} sont présentées en Figure 2-9. Les changements dans les concentrations saisonnières de NH_4^+ et de Ca^{2+} peuvent être compris entre 5 et 10 \% an^{-1} . Dans le cas des concentrations de NH_4^+ , les changements les plus forts sont en été et ils indiquent des diminutions homogènes sur le territoire en moyenne de $-30 \pm 15 \mu\text{eq l}^{-1}$ ($n=14$). Les changements saisonniers dans les concentrations de Ca^{2+} sont généralement à la baisse. En hiver, la diminution significative des concentrations de Ca^{2+} ($n = 8$), est en moyenne de $-6,6 \pm 2,6 \text{ \% an}^{-1}$, soit équivalente à $-12 \pm 7 \mu\text{eq l}^{-1}$ sur 13 années. La saison d'été

présente quelques sites localisés au Nord-Ouest où les concentrations diminuent significativement. Pour les dépôts de NH_4^+ , les changements saisonniers sont fortement influencés par les pluviométries. En été, les nombreux changements significatifs des concentrations de NH_4^+ ne se retrouvent pas dans les dépôts de NH_4^+ . L'augmentation significative des pluviométries dans le nord de la France en période estivale, contrebalance les diminutions significatives des concentrations et les changements dans les dépôts ne sont pas significatifs. En été, les dépôts de Ca^{2+} augmentent significativement sur le Massif-Central et les Alpes, mais aucun changement significatif n'est identifiable dans les concentrations.

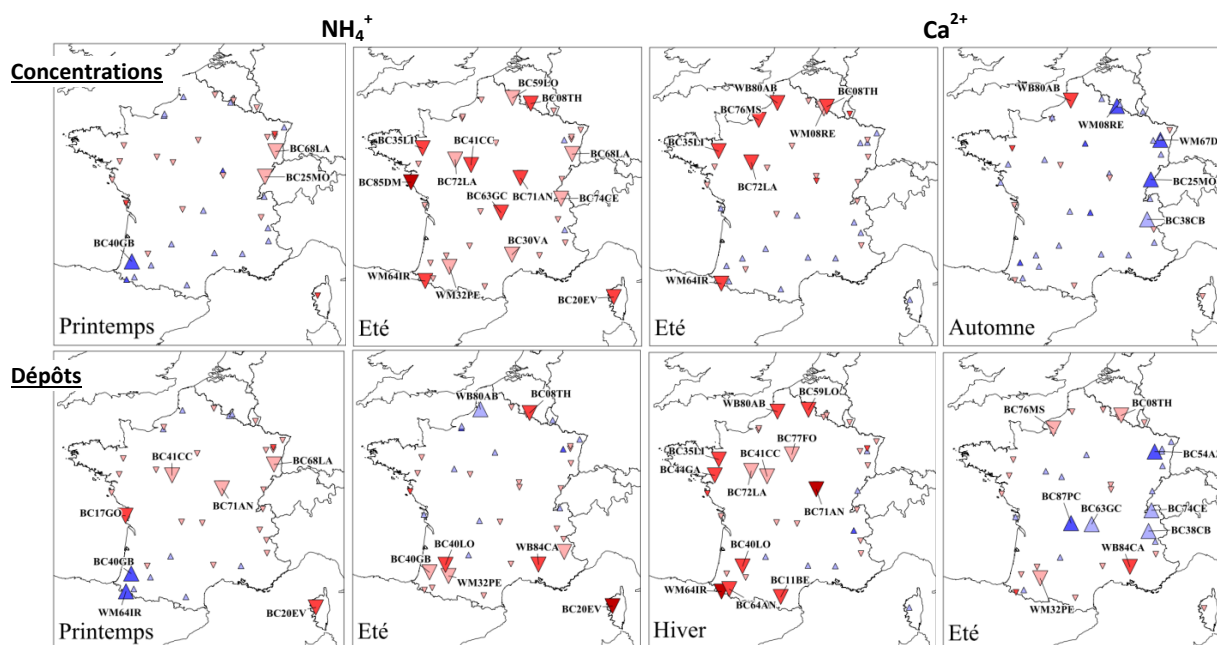


Figure 2-9 : Changements saisonniers des concentrations et des dépôts de NH_4^+ et de Ca^{2+} sur les sites des observatoires ($n=38$) pour la période 1995-2007 ($p < 0,1$) cf. légende figure précédente

L'ammonium réagit en phase aqueuse préférentiellement avec le sulfate (Seinfeld 1986). Les baisses des concentrations de NH_4^+ et de NSSO_4^{2-} dans les retombées atmosphériques, particulièrement observées l'été, peuvent notamment être associées à un changement significatif dans les équilibres de formation d'ammonium particulaire (Fagerli and Aas 2008). Les concentrations élevées de Ca^{2+} dans les retombées atmosphériques sont associées à des intrusions de poussières du Sahara généralement au cours du printemps et de l'été (Bergametti et al. 1989 ; Moulin et al. 1998 ; Calvo et al. 2012). Ce mécanisme pourrait être à l'origine des augmentations dans les dépôts estivaux de Ca^{2+} . Durant les saisons du printemps et de l'été, les Alpes peuvent agir comme une barrière orographique et les masses d'air issues du sud de la Méditerranée y sont lessivées et le transport des poussières du Sahara pourrait être arrêté. Moulin et al (1998) mettent en évidence que pendant l'hiver et l'automne, le transport de poussières est très faible en raison des fortes précipitations sur la Méditerranée et sur le Maghreb. Bergametti et al. (1989) ont conclu en première approximation que pendant la période humide en Corse (en hiver et en automne), l'intervalle moyen entre deux évènements pluvieux est plus court que l'intervalle moyen entre deux évènements de poussières, de sorte que l'atmosphère n'a pas le temps d'être à nouveau chargée avec des particules de poussières. Par ailleurs, Chiapello and Moulin (2002) ont mis en évidence que les charges maximales de poussières au cours de l'hiver se produisent lors des années caractérisées par les indices élevés de l'Oscillation Nord-Atlantique.

3.2. Simulations de l'évolution future possible

Avec un modèle statistique de régression linéaire, il est possible de reproduire les données passées de dépôts d'espèces chimiques des retombées atmosphériques en utilisant les émissions issues des activités anthropiques et les hauteurs de pluies modélisées à proximité des sites de mesure des

observatoires. Cette modélisation est aussi susceptible de décrire le futur, avec en données d'entrée une représentation du climat et des émissions de polluants, et en sortie la variable d'intérêt des dépôts. Ainsi, connaître le futur nécessite d'avoir un certain recul sur le passé et le présent et cela requiert d'entretenir les réseaux de mesure. Les résultats des évolutions possibles des dépôts de composés acidifiants et eutrophisants, sont présentés par une moyenne sur 20 années (2020-2040) correspondant à une évolution possible à court terme.

Quatre simulations de projections climatiques entre 2020-2040 ont été utilisées. Les scénarios plus ou moins secs et plus ou moins pluvieux donnent des résultats très similaires en matière de changements projetés sur les dépôts acidifiants et eutrophisants. La Figure 2-10 représente les changements annuels projetés, entre 2020-2040, par la moyenne multi-modèles (n = 4) des dépôts projetés de nssSO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ sur les sites des observatoires, en référence avec les dépôts modélisés sur 1990-2008. Une moyenne multi-modèle est souvent nécessaire dans les études climatiques pour rendre compte de l'incertitude sur l'évolution future des hauteurs de précipitation. La différence entre les quatre modélisations de dépôts à partir des quatre modèles climatiques n'est pas très marquée et serait potentiellement plus forte en utilisant différents scénarios d'émission.

Les changements annuels projetés pour les dépôts de nssSO_4^{2-} , de NH_4^+ et de NO_3^- sont des diminutions significatives quasi-généralisées pour la période 2020-2040 (Figure 2-10). Les diminutions projetées sont plus importantes et homogènes pour les dépôts de nssSO_4^{2-} . Dans une moindre mesure les dépôts de NO_3^- diminueraient mais sur certains sites, la présence d'une tendance à l'augmentation est partagée par les quatre modèles sur les dépôts de NO_3^- . Dans le passé, malgré une réduction des émissions, les dépôts de NO_3^- ont augmenté sur certains sites. La modélisation statistique prend en compte cette « structure » et la réduction des apports anthropiques de NO_x entraînerait une augmentation des dépôts de NO_3^- à l'horizon 2020-2040. Les changements projetés des dépôts de NH_4^+ sont faibles et sur de nombreux sites, ils sont prévus à l'augmentation. Sur les dépôts acidifiants et eutrophisants, le principal moteur des évolutions futures est dépendant du lien actuel plus ou moins linéaire entre les dépôts et les quantités émises de précurseurs. Ces dépôts prédictifs de nssSO_4^{2-} , de NO_3^- et de NH_4^+ issus des projections sont associés à des incertitudes de différentes provenances dont notamment les écarts existants entre la modélisation statistique et les mesures de dépôts. Par définition, ces écarts sont d'autant plus importants que la valeur modélisée est éloignée de la moyenne des valeurs mesurées. Cette incertitude est le résultat du choix des variables, dont certaines, très déterminantes, peuvent être manquantes. La température est une variable qui pourrait être utile au modèle statistique. L'humidité relative pourrait aussi être un facteur déterminant. Mais ces variables pourraient dégrader la modélisation statistique dans la mesure où elles pourraient être corrélées à d'autres variables explicatives. Une autre source d'incertitude, sur le dépôt à l'horizon 2020-2040, est le manque de corrélation entre les pluviométries issues des analyses Safran et celles mesurées sur les sites. A cette incertitude du modèle statistique, il faut y associer les nombreuses autres sources d'incertitudes, depuis la météorologie des retombées atmosphériques jusqu'aux représentations dans les modèles climatiques de la physique des phénomènes, auxquelles s'ajoutent l'incertitude due aux scénarios d'émissions de gaz à effet de serre, la prise en compte des facteurs socio-économiques et les éventuelles rétroactions. En matière d'incertitude climatique, l'utilisation de plusieurs modèles est, à ce jour, le meilleur moyen de pouvoir rendre compte des incertitudes sur les modèles. L'utilisation de plusieurs modèles d'émissions anthropiques serait aussi intéressante pour évaluer les incertitudes sur cette composante.

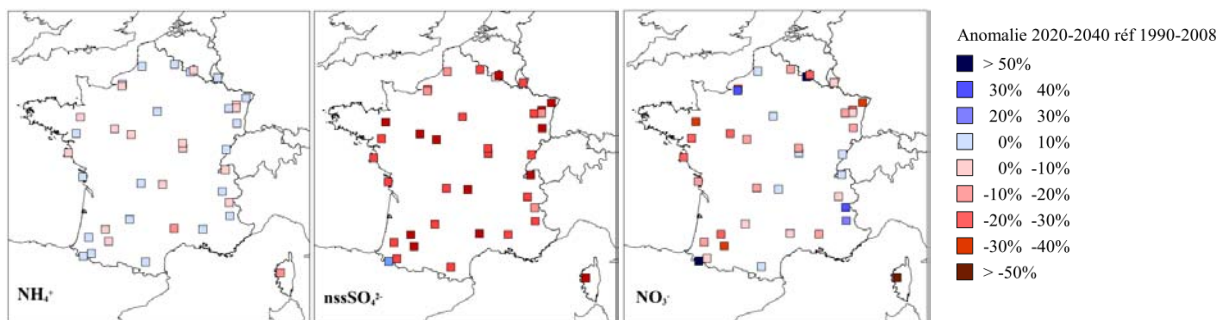


Figure 2-10 : Changements projetés des dépôts annuels de $nssSO_4^{2-}$, de NO_3^- et NH_4^+ selon la moyenne multi-modèles entre 2020-2040, par rapport à la période 1990-2008

De nombreuses études ont été réalisées sur le devenir des dépôts acidifiants et eutrophisants dans un contexte de changement climatique à une échelle locale et globale (Langner et al. 2005; Sanderson et al. 2006; Dayan and Lamb 2008; Hole and Engardt 2008; de Vries and Posch 2011). Ces études ont montré la nécessité de prendre en compte l'influence des tendances sur les hauteurs de précipitations, liées aux évolutions climatiques synoptiques, sur celles des dépôts de composés acidifiants et eutrophisants. En outre, il est important de coupler les évolutions sur la pluviométrie avec les changements de température et les changements d'émissions anthropiques de polluants. Skjoth et al (2013) indiquent que lors d'un changement climatique, les effets de la température sur les émissions d'ammoniac sont plus prononcés. Hole and Engardt (2008) ont montré que les dépôts secs d'ammonium augmenteraient sur la période 2021-2050, par rapport à la période 1961-1990, potentiellement sous l'effet d'une augmentation des surfaces humides et d'une augmentation de la volatilisation de l'ammoniac.

Les écarts saisonniers de dépôts de $nssSO_4^{2-}$, de NH_4^+ et de NO_3^- entre modèles de « temps présent » et simulations « futures » ont été analysés sur les sites des observatoires selon les quatre simulations. La Figure 2-11 représente la variation temporelle sur 28 jours des précipitations et des dépôts dans le temps présent et dans les simulations futures sur le site BC05CR, choisi pour son anomalie positive en dépôts de NO_3^- . Actuellement, les précipitations sur le site BC05CR, présentent une variation bimodale avec un pic de précipitation au printemps et un autre plus intense en automne, les maxima de dépôts interviennent du printemps et à la fin de l'été. Dans le cas futur de 2020-2040, les précipitations simulées par HADGEM2 et CNCM33 seraient plus intenses au printemps et en fin d'été. Une augmentation des hauteurs de précipitation forcerait nettement le dépôt à l'augmentation. La courbe bimodale des dépôts serait conservée sous simulation CNCM33 alors que la courbe bimodale des précipitations n'existerait pas sous simulation CNCM33. Ainsi, au printemps, le pic des dépôts ne serait pas contrôlé par les hauteurs de précipitations sous cette simulation. Dans ce cas précis, le changement dans les émissions anthropiques pourrait avoir une influence plus marquée que le changement climatique. Les résultats sur le site WM67DO sont présentés dans la Figure 2-11, choisi pour ces anomalies négatives de dépôts annuels de $nssSO_4^{2-}$ en 2020-2040 par rapport à 1990-2008. Les quatre modèles s'accordent sur une diminution en hiver et une augmentation des hauteurs de précipitations sur la fin de l'été. Les dépôts de $nssSO_4^{2-}$ qui actuellement peuvent varier du simple au double entre l'hiver et le printemps, sont simulés à la baisse sur cette période et présenteraient un pic, non plus printanier, mais estival, suivant celui des hauteurs de précipitation. L'influence de la tendance dans les émissions serait dans ce cas plus marquée.

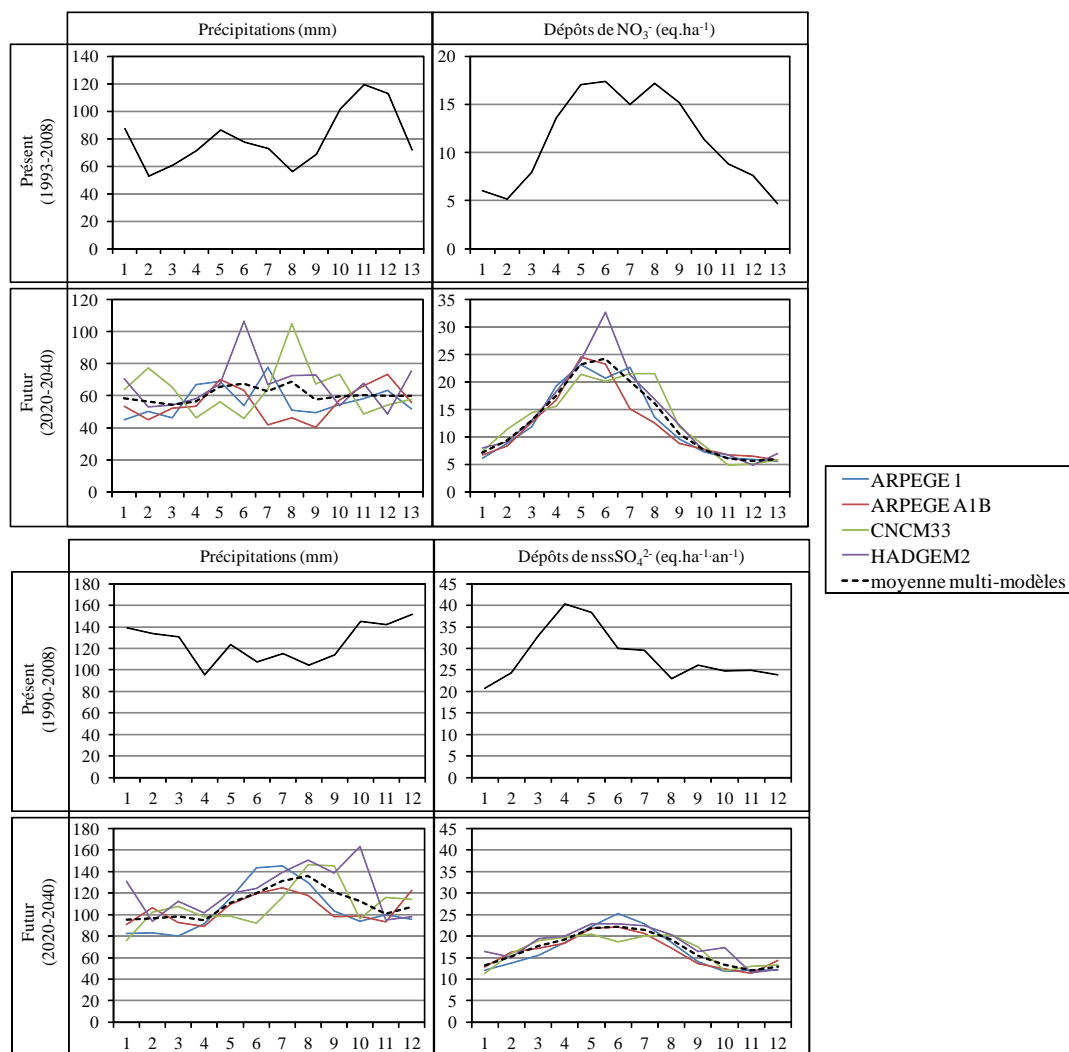


Figure 2-11 : Changements projetés sur BC05CR des hauteurs de précipitation et des dépôts de NO_3^- selon la moyenne multi-modèles entre 2020-2040 par rapport à la période 1990-2008

4. Conclusion

Dans ce volet, l'objectif principal était d'étudier les séries temporelles à partir de leurs évolutions à long-terme afin de pouvoir établir l'existence ou l'absence de liens avec les évolutions des déterminants de la chimie des retombées atmosphériques. L'évaluation qualitative et quantitative des dépôts ioniques de retombées atmosphériques est essentielle pour comprendre les variations régionales, pour déterminer si les charges critiques sont dépassées et pour démontrer, par l'analyse des tendances pluriannuelles, l'efficacité des politiques de réduction des émissions à l'échelle régionale.

Une première approche statistique a permis d'apprécier les évolutions temporelles des hauteurs de précipitations sur la base annuelle ou saisonnière. Les changements significatifs des hauteurs de précipitation ont été déterminés à la baisse sur la base annuelle. En hiver, les hauteurs de précipitation ont été évaluées à la hausse significativement dans le Nord du territoire et en automne, elles ont été déterminées à la baisse significativement dans l'Est de la France. Les tendances saisonnières sont à prendre avec précaution mais il est intéressant de noter que les trois types de données de pluviométrie (Météo-France, observatoires et Safran) donnent des résultats similaires en matière de tendances, et homogènes sur la répartition géographique.

La même approche de tendance a été appliquée aux concentrations et aux dépôts ioniques sur la période 1995-2007. Les changements sur les valeurs de pH annuels sont généralisés à la hausse, en moyenne de $0,3 \pm 0,1$ unité pH sur 13 années, à l'image des importantes baisses des concentrations et des dépôts de nssSO_4^{2-} , de l'ordre de $-115 \pm 43 \text{ eq.ha}^{-1}$ sur 13 ans dans les dépôts. Le lien entre les évolutions des quantités de soufre émises par les pays du domaine EMEP et dans les retombées atmosphériques, est défini comme relativement linéaire. Les tendances à long terme, sur les dépôts mesurés de 1995 à 2007, montrent que la forte diminution des émissions de SO_2 , provenant du domaine UE27 EMEP au cours de cette période, a entraîné une diminution significative des dépôts de soufre et des diminutions correspondantes des dépassements de charges critiques, pour les sites CATAENAT représentatifs d'écosystèmes forestiers. Nous avons observé que les réductions des dépôts d'azote total sont faibles au cours la période 1995-2007. Trois sites mesurent les concentrations de NO_3^- significativement à la hausse de $+ 5,6 \pm 1,4 \text{ eq.l}^{-1}$ et seulement neuf sites mesurent des dépôts en baisse de $-146 \pm 72 \text{ eq.ha}^{-1}$. Il semblerait que l'oxydation de SO_2 en SO_4^{2-} soit limitée par SO_2 et non par les oxydants, ce qui pourrait expliquer l'aspect linéaire de la relation entre SO_2 en SO_4^{2-} . Dans le cas des espèces azotés, l'implication de ces espèces dans de nombreux processus de chimie atmosphérique rend complexe la compréhension des liens entre émissions/retombées.

Afin d'influencer des changements dans la chimie des retombées atmosphériques, il faudrait que les politiques accentuent la réduction des émissions d'ammoniac provenant de sources agricoles. De plus, les tendances dans les dépôts ioniques des retombées atmosphériques ne reflètent pas seulement les tendances de la pollution atmosphérique, elles sont aussi les résultats de changements dans les hauteurs de précipitations. Les dépôts à la baisse, observés pour NO_3^- , en moyenne de $-49 \pm 25 \text{ eq.ha}^{-1}$ ($n=4$), reflète majoritairement la diminution des précipitations plutôt que les évolutions des concentrations dans les retombées atmosphériques.

Pour réaliser des réductions futures de dépassement des charges critiques et estimer les évolutions futures de la chimie des retombées atmosphériques, l'évaluation de politiques de réduction doit être réalisée en combinaison avec les projections climatiques. En effet, il a été reconnu que l'évaluation des effets à long terme des politiques de réductions sur les émissions, nécessite, non seulement de prendre en compte les scénarios d'émission, mais aussi de prendre en compte les effets du changement climatique, car l'évolution du climat a de nombreux impacts potentiels sur la qualité de l'air. Parmi d'autres impacts, l'évolution climatique peut avoir des effets directs comme les rayonnements UV et les taux de photolyse, la température et les vitesses de réactions chimiques, les précipitations et le comportement des aérosols, ou des effets indirects tels que la température et les émissions biogéniques, l'assèchement de l'atmosphère et la propagation des feux de biomasse (Isaksen et al., 2009). Un modèle statistique a été développé à partir de variables explicatives pour prédire les dépôts soufrés et azotés mesurés sur les observatoires. Sa construction a été consolidée sur l'historique des données pour pouvoir envisager des prévisions. En utilisant simultanément, les scénarios d'émissions, les effets du changement climatique et le modèle statistique prévisionnel, les changements projetés des dépôts acidifiants et eutrophisants ont été déterminés à l'horizon 2020-2040. Les dépôts de nssSO_4^{2-} et de NH_4^+ sont susceptibles de diminuer mais ceux de NO_3^- pourront augmenter pour certains sites. Par l'analyse des performances des modèles statistiques utilisant deux types de variables anthropiques et pluviométriques et en raison du poids dans les régressions de la variable pluviométrique, il apparaît que le signal le plus important, dans la modélisation statistique des dépôts ioniques de retombées atmosphériques, est la hauteur de précipitation. Cependant, l'influence des émissions n'est pas négligeable, comme le démontre les changements sur les dépôts de NH_4^+ , moins intenses que les changements sur les dépôts de nssSO_4^{2-} .

Volet 3. : Evolution spatiale – approche géostatistique

Connaître les évolutions et les répartitions géographiques des dépôts soufrés et azotés sont des thématiques importantes pour déterminer l'impact des retombées atmosphériques sur les écosystèmes. Pour cartographier les dépôts à partir de l'ensemble des sites des trois observatoires, il a été mis au point une procédure de calibration entre les dépôts totaux et les dépôts humides. Elle est détaillée en première partie du volet et permettra d'estimer les dépôts totaux sur les sites des observatoires BAPMoN et MERA. Les observatoires des retombées atmosphériques en France sont constitués, sur la période 1993-2008, par un grand nombre de sites de mesure de dépôts totaux, précisément 27 sites CATAENAT, et après la calibration, 16 sites BAPMoN et MERA qui pourront être considérés comme des sites de mesure de dépôts totaux. L'objectif de la deuxième partie de ce volet est de réaliser une représentation spatiale des retombées atmosphériques sur l'ensemble du territoire français, à partir des dépôts totaux des 43 sites de mesure, afin d'obtenir des cartographies comparables à celles issues de modèles déterministes et d'étudier ainsi la représentativité des sites de mesure. Trois périodes d'étude sont concernées 1993-1998, 1999-2004 et 2005-2008. La moyenne sur six et quatre années permet un lissage des valeurs moyennes annuelles. Ce fractionnement résulte des travaux précédemment réalisés par Croisé et al. (2005) et Jaquet (2006).

1. Méthodologie

1.1. Estimations des retombées totales à partir des retombées humides

Pour utiliser un nombre maximal de sites dans la spatialisation par l'approche géostatistique, une procédure, découpée ci-dessous en trois étapes, a été mise en place pour estimer des dépôts totaux à partir de dépôts humides. La procédure d'estimation des dépôts totaux s'appuie, premièrement, sur une classification des sites BAPMoN et MERA aux sites CATAENAT par leur profil chimique, suivant la méthodologie présentée dans le volet 0. Deuxièmement, des fonctions de transfert entre les dépôts humides et totaux, spécifiques à chaque espèce ionique, ont été calculées par classe à partir des sites à double mesure de CATAENAT. Finalement, les paramètres des fonctions de transfert ont été appliqués aux dépôts humides des sites BAPMoN et MERA, associés aux sites CATAENAT. Ainsi, les nouveaux profils chimiques des dépôts totaux estimés sur les observatoires BAPMoN et MERA peuvent être comparés aux dépôts humides mesurés.

1.1.3. Les sites CATAENAT de référence

Dans cette première étape, l'objectif est de créer des groupes qui associent les sites BAPMoN et MERA aux neuf sites CATAENAT possédant la double mesure en dépôt humide et dépôt total. Une classification hiérarchique ascendante a été exécutée sur les neuf sites de dépôts humides CATAENAT et les seize sites de dépôts humides BAPMoN et MERA. La méthode de classification hiérarchique ascendante est appliquée, plus spécifiquement, sur les dépôts moyens annuels des périodes 1993-1998, 1999-2004 et 2005-2008, à partir des caractéristiques chimiques H^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . La Figure 3-1 représente les dendrogrammes des dépôts humides moyens annuels, mesurés par les observatoires sur les trois périodes. À chaque dendrogramme est associée une représentation géographique des regroupements de sites. Chaque groupe est représenté par une couleur. Pour chaque période, trois groupes se distinguent spatialement et pour la dernière période un quatrième s'en détache : un **groupe centre bleu** dont les sites sont disséminés sur l'ensemble du territoire, un **groupe sud orange** comprenant un site excentré des autres, un **groupe du nord-est gris** et un **site Corse rouge** isolé. L'homogénéité spatiale regroupe les sites selon leurs caractéristiques chimiques et géographiquement proches.

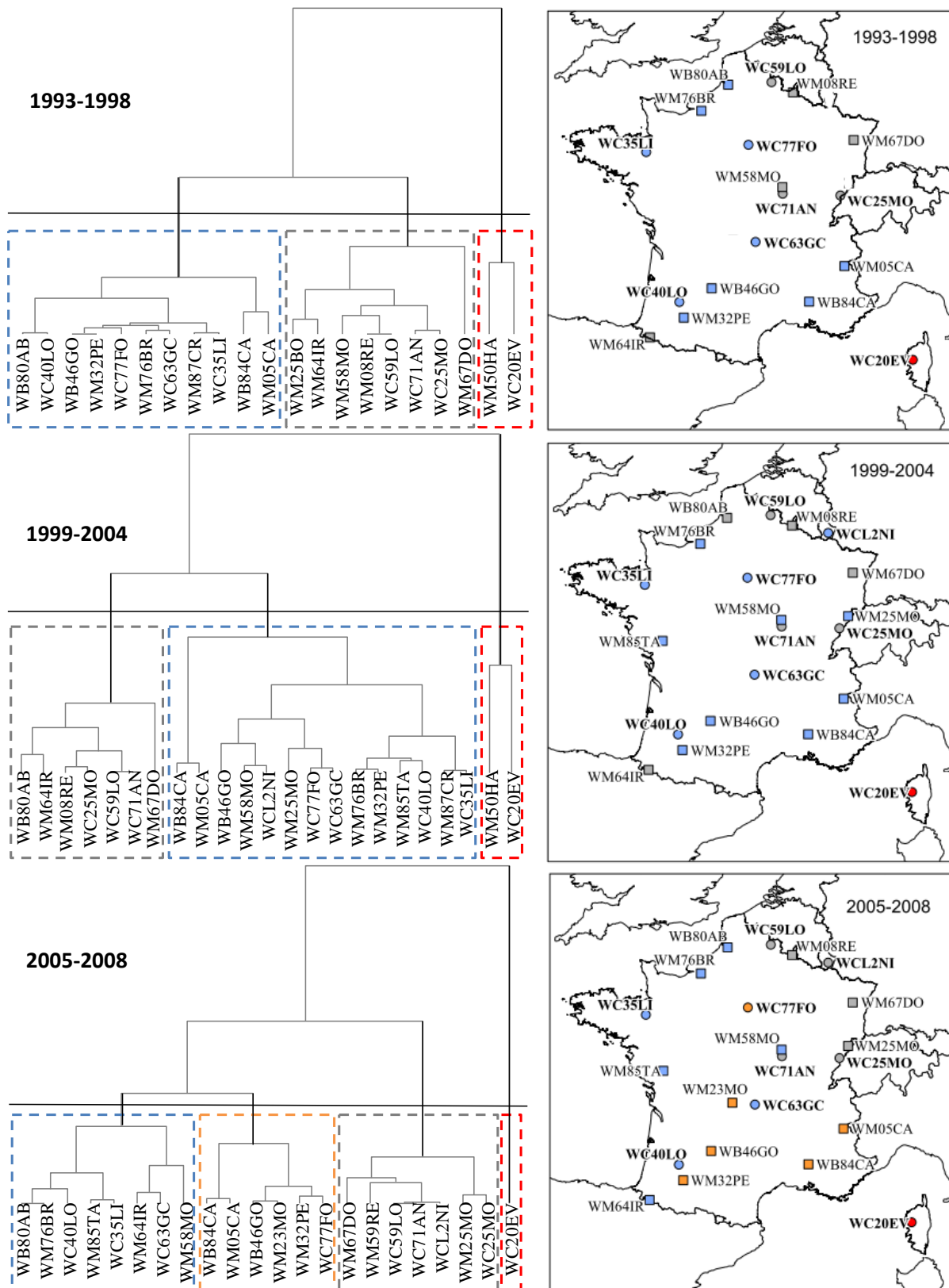


Figure 3-1 : Dendrogrammes des dépôts ioniques humides mesurés sur les sites des observatoires BAPMoN, CATAENAT et MERA et répartitions géographiques des groupes de sites, selon les trois périodes d'échantillonnage

Les profils chimiques moyens de chaque groupe ont été tracés pour étudier les caractéristiques chimiques (Figure 3-2). Le groupe centre bleu présente une composante neutralisante Ca^{2+} et NH_4^+ un peu plus forte que les composantes acidifiantes H^+ , NO_3^- et SO_4^{2-} . Il existe un écart important entre le

profil minimal et moyen de la composante Ca^{2+} . Le groupe sud orange possède des profils chimiques moyens dominés par les ions neutralisants Ca^{2+} . Ce groupe se distingue par une forte hétérogénéité dans les composantes moyennes et minimales de tous les ions. Le groupe nord-est gris présente des profils chimiques moyens qui sont caractérisés par d'importantes composantes acidifiantes H^+ , NO_3^- et SO_4^{2-} et neutralisants Ca^{2+} et NH_4^+ . Une variabilité importante, entre le profil minimal et moyen, est observée pour la composante Ca^{2+} . Les composantes chimiques du site Corse rouge sont fortes pour tous les ions. Bien qu'il y ait quelques hétérogénéités, les composantes chimiques de chacun des groupes sont facilement identifiables. Plus généralement, le groupe Nord-Est gris est identifié par la composante acidifiante anthropique, le groupe centre bleu par la composante neutralisante terrigène et anthropique plus présente que celle acidifiante anthropique, le groupe Sud orange par la composante neutralisante terrigène et le site Corse rouge par une composante terrigène et marine.

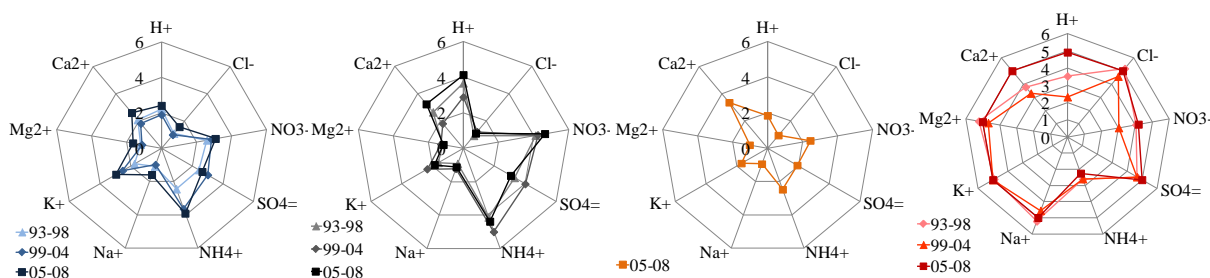


Figure 3-2 : Profils chimiques moyens les trois périodes des sites des quatre groupes identifiés suivant les classifications hiérarchiques ascendantes (couleur des groupes) sur les dépôts humides des sites des observatoires

Ce regroupement par profil chimique permet de relier les sites BAPMoN et MERA à des sites CATAENAT, partageant les mêmes caractéristiques marines, terrigènes et anthropiques qui ont des rôles neutralisants ou acidifiants. Afin de déterminer quels sont les sites CATAENAT référant pour les sites BAPMoN et MERA, une étude approfondie des dendrogrammes a été réalisée. Les associations ont été déterminées en partant du plus éloigné agrégat et en descendant chaque dendrogrammes. Le Tableau 3-1 résume quel(s) site(s) CATAENAT s'associe(nt) aux sites BAPMoN et MERA pour chacune des périodes. Les associations définies par les classifications hiérarchiques ont été réalisées sur les dépôts moyens annuels de chaque période.

Tableau 3-1 : Association des sites MERA et BAPMoN aux sites ou aux multisites CATAENAT sur les périodes

Sites MERA et BAPMoN	Sites ou multisites CATAENAT		
	1993-1998	1999-2004	2005-2008
WB46GO	WC77FO	WCL2NI	WC77FO
WB80AB	WC40LO	59+71+25	WC40LO
WB84CA	77+63+40+35	L2+77+63+35	WC77FO
WM05CA	77+63+40+35	L2+77+63+35	WC77FO
WM08RE	WC59LO	WC25MO	59+71+L2
WM23MO	-	-	WC77FO
WM25BO	59+71+25	-	-
WM25MO	-	77+63	WC25MO
WM32PE	WC77FO	WC40LO	WC77FO
WM50HA	WC20EV	WC20EV	-
WM58MO	WC59LO	WCL2NI	WC63GC
WM64IR	59+71+25	59+71+25	WC63GC
WM67DO	59+71+25	59+71+25	59+71+L2
WM76BR	WC63GC	WC40LO	WC40LO
WM85TA	-	WC40LO	WC35LI
WM87CR	WC35LI	WC35LI	-

1.1.4. Fonctions de transfert des dépôts humides en dépôts totaux

L'observatoire CATAENAT réalise des mesures de dépôts humides et de dépôts totaux sur neuf sites depuis 1993. Comparés dans le volet 0, les concentrations ioniques diffèrent en fonction de nombreux facteurs. Le facteur « pluviométrie » est potentiellement un des plus dominants selon les sites étudiés. La Figure 3-3 présente la dispersion des dépôts totaux en fonction des dépôts humides mesurés sur le site WC59LO, en fonction de la pluviométrie des échantillons. Pour les dépôts de SO_4^{2-}

et de NO_3^- , les liens entre les quantités déposées et les hauteurs de précipitation sont forts et il y a une faible dispersion autour de la ligne $y=x$. Plus les pluviométries sont importantes, plus les dépôts sont importants. En revanche, ce résultat est plus mitigé pour les dépôts de NH_4^+ et de Ca^{2+} . En effet, les dépôts les plus importants ne se trouvent pas dans les classes les plus fortes de hauteurs de précipitation. Comme évoqué au volet 0 pour ce site, les événements de fortes pluviométries ont lieu en fin d'année, lorsque les concentrations en NH_4^+ et en Ca^{2+} dans l'air ambiant et dans les gouttelettes des nuages sont faibles. Même si les liens entre les quantités des dépôts et les pluviométries sont plus faibles, l'utilisation d'une combinaison des dépôts humides et des hauteurs de précipitation est adaptée pour l'estimation des dépôts totaux.

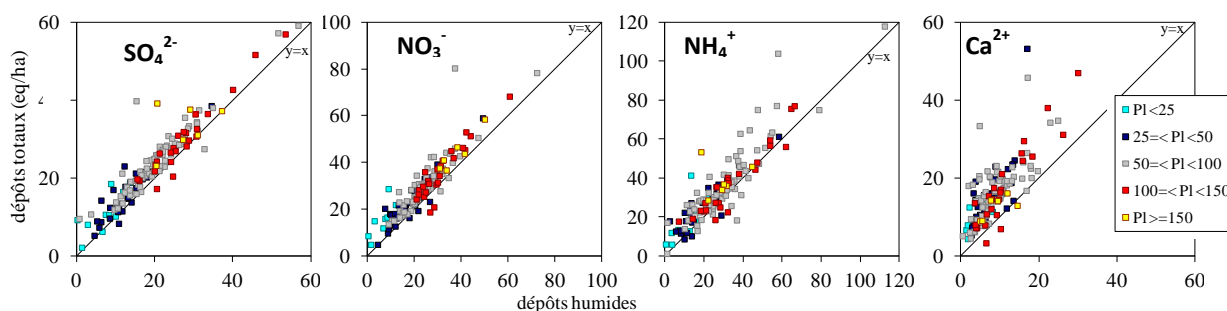


Figure 3-3 : Dispersion des mesures de dépôts totaux ($\text{eq ha}^{-1} \text{an}^{-1}$) en fonction des dépôts humides ($\text{eq ha}^{-1} \text{an}^{-1}$) selon les hauteurs de précipitation (mm) mesurées entre 1995-2007 sur le site WC59LO

Les liens entre les dépôts totaux et la combinaison des dépôts humides et des hauteurs de précipitation sont variables en fonction des espèces ioniques et des sites de mesure. Il peut être envisagé également plusieurs modèles selon les périodes. Les modèles utilisés sont de trois types :

- régression linéaire simple : $y = \beta_0 + \beta_1 x$
- régression linéaire multiple : $y = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 z$
- régression multiplicative simple : $y = \beta_0 * x^{\beta_1}$

où y est le dépôt total, x le dépôt humide, z la hauteur de précipitation β_0, β_1 et β_2 sont les coefficients des régressions.

Les dépôts totaux de chaque espèce ionique ont ainsi été modélisés par les dépôts humides et les hauteurs de précipitation selon les trois types de modèles ci-dessus pour chaque site ou combinaisons de sites CATAENAT. Le type de modèle le plus adapté pour estimer les dépôts totaux a été choisi à partir des valeurs des coefficients de détermination ajusté (R_{adj}^2).

La Figure 3-4 représente les valeurs moyennes de R_{adj}^2 des régressions réalisées pour chaque espèce ionique sur chaque site et multisites CATAENAT. Les dépôts totaux de K^+ ne sont pas fortement liés aux dépôts humides et les hauteurs de précipitation. Ce résultat était attendu car les concentrations de K^+ ont été identifiées dans le volet 0 comme les données les plus censurées. Par conséquent, de nombreuses valeurs censurées peuvent avoir une influence sur la qualité des régressions. De plus, elles sont difficilement modélisables car les dépôts de K^+ se font essentiellement par dépôts secs.

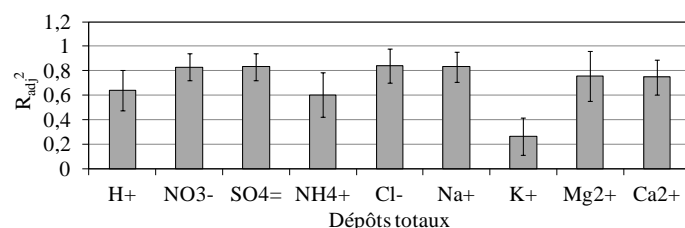


Figure 3-4 : Qualité d'ajustement (moyenne \pm écart-type) des modélisations des dépôts totaux à partir des dépôts humides et des hauteurs de précipitation sur les sites et multisites CATAENAT

Les modélisations sont moins précises pour NH_4^+ que pour Ca^{2+} . Or, il a été démontré que les apports particuliers de NH_4^+ sont inférieurs à ceux de Ca^{2+} (Staelens et al. 2005). Logiquement si le dépôt sec particulaire est le facteur limitant la qualité des ajustements, les modélisations de NH_4^+ devraient être plus précises que celles de Ca^{2+} . Pour expliquer cette particularité, il est possible de faire appel à un autre facteur influençant les dépôts, celui de la conservation des échantillons. En effet, nous avons estimé par l'approche d'incertitude dans le volet 0 que les modes de conservation influençaient les ions NH_4^+ et H^+ . Comme les conditions sur site de mesure des dépôts totaux ne sont pas optimales pour la conservation de NH_4^+ , une part significative des dépôts humides de NH_4^+ n'est potentiellement pas présente dans les dépôts totaux. Cette contrainte technique est une des explications de la faible qualité des régressions obtenues pour cette espèce. Comme le dépôt de H^+ est le résultat des combinaisons des espèces ioniques, les apports gazeux et particuliers d'ions basiques et acides influencent également la différence entre les dépôts totaux et les dépôts humides. Globalement, à l'exception des ions K^+ , les qualités des ajustements des régressions sont comprises entre 0,4 et 0,9. Le site de BC63GC présente un manque de corrélations sur plusieurs espèces potentiellement en raison de problèmes techniques ou de divers facteurs comme la conservation, la reproductibilité des mesures et la représentativité du site.

La Figure 3-5 représente les fréquences de l'utilisation des différents types de modèle, selon les espèces ioniques mesurées.

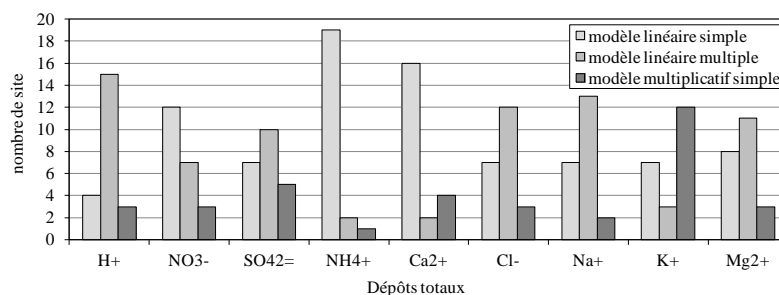


Figure 3-5 : Types de modèles utilisés dans les régressions pour estimer les dépôts totaux à partir des dépôts humides et des hauteurs de précipitation

Pour modéliser les dépôts totaux à partir des dépôts humides, les modèles linéaires simples sont plus utilisés que les deux autres (Figure 3-5). Dans ce cas, cela ne signifie pas que les dépôts totaux et humides sont indépendants de la pluviométrie mais que celle-ci n'est pas considérée utile pour ajuster les différences entre dépôts humides et totaux. Le modèle multiplicatif simple est en majorité utilisé pour modéliser les dépôts totaux du site BC63GC comme solution optimale avec une qualité d'ajustement de régression moyenne.

1.1.5. Calibration des dépôts totaux MERA et BAPMoN

Les transferts de dépôts ioniques humides en dépôts ioniques totaux sur les sites BAPMoN et MERA sont effectués sur les données moyennées sur une période de 4 semaines correspondant à la période CATAENAT. La calibration utilise les paramètres de régression des sites CATAENAT associés aux sites BAPMoN et MERA. L'obtention des dépôts totaux aux sites BAPMoN et MERA s'achève par le cumul des dépôts sur la période étudiée. De nouveaux acronymes apparaissent donc Wet-only BAPMoN (WB) devient Bulk BAPMoN (BB) et Wet-only MERA (WM) devient Bulk MERA (BM).

La Figure 3-6 représente les différences relatives moyennes, et leurs écart-types sur les sites BAPMoN et MERA, entre les dépôts totaux estimés et les dépôts humides des ions. Comme indiqué dans la littérature, à l'exception des ions H^+ , les dépôts totaux estimés sont supérieurs aux dépôts humides et la correction appliquée par les modélisations reproduit ces différences. Les différences sont variables en fonction des sites et des espèces. Les dépôts totaux estimés de K^+ sont très différents des dépôts humides, ils sont supérieurs d'environ 50 % à 200 % des dépôts humides. Les différences entre les dépôts totaux et humides de NH_4^+ et de Ca^{2+} sont aussi importantes et peuvent

atteindre 50 % sur certains sites. Les dépôts totaux estimés de NO_3^- et de SO_4^{2-} sont plus proches des dépôts humides.

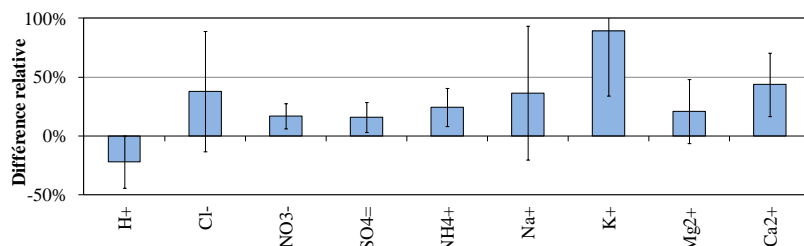


Figure 3-6 : Différences relatives moyennes et leur écart-type sur les sites BAPMoN et MERA (n=13), entre les dépôts totaux estimés et les dépôts humides des ions sur la période 2005-2008

Pour consolider la démarche, il est important de vérifier que les profils chimiques ne sont pas modifiés. Comme le montre la Figure 3-7 pour la période 2005-2008, les profils chimiques des sites sont constitués par des composantes similaires.

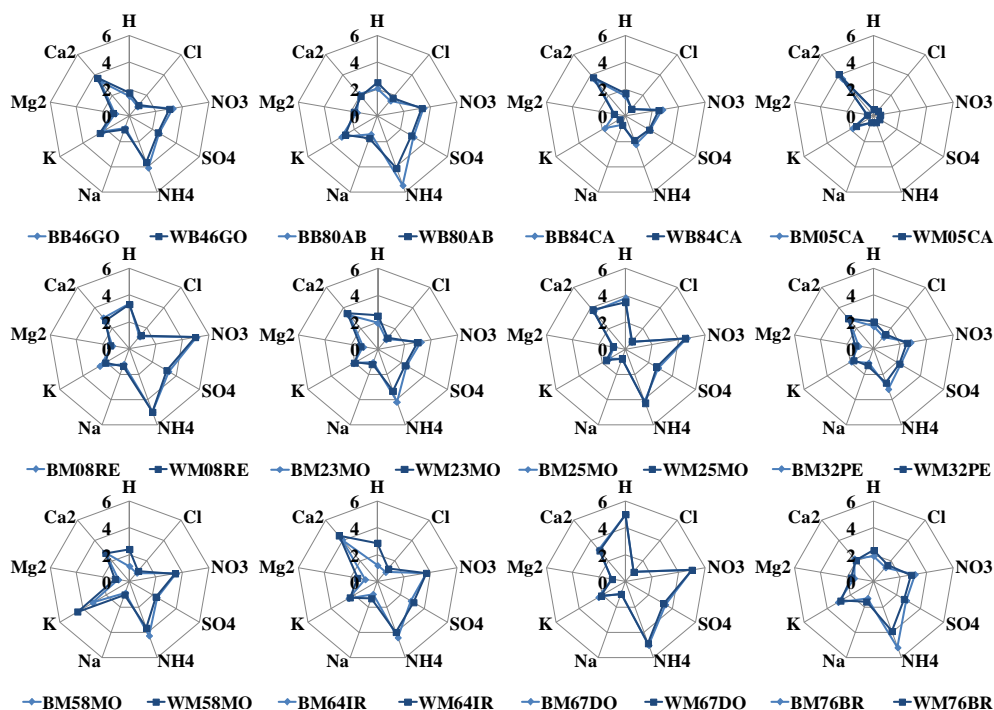


Figure 3-7 : Profils chimiques entre les dépôts totaux et humides sur les sites des observatoires BAPMoN et MERA entre 2005-2008

1.2. Techniques géostatistiques

Parmi les méthodes de représentation spatiale, telles que l'interpolation classique ou les approches purement déterministes, la méthode d'interpolation géostatistique permet de cartographier la qualité de l'air à partir des observations en mettant en œuvre des algorithmes probabilistes afin d'estimer les quantités de polluants entre les points d'échantillonnage dans des zones peu couvertes par les points de mesure (Rouil and Malherbe 2002). Ces techniques ont l'avantage de prendre en compte la variabilité spatiale et permettent de tenir compte du caractère aléatoire du phénomène considéré. Dans un contexte de détermination des impacts sur les écosystèmes à partir des charges critiques présentées dans le volet suivant, les spatialisations des retombées totales acidifiantes et eutrophisantes sur le territoire ont été limitées aux composés soufrés et azotés, à savoir nssSO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ . Les méthodes utilisées dans ces travaux proviennent de la géostatistique et reposent sur la théorie des variables régionalisées (Matheron 1971). Le terme de variable régionalisée se rapporte à un phénomène se déployant dans l'espace (et/ou dans le temps) en y manifestant une certaine structure (Delhomme 1976).

1.2.1. Variogrammes expérimental et modélisé

Du point de vue mathématique, la variable régionalisée est une réalisation d'une certaine fonction aléatoire $Z(x)$ donnant la valeur au point x (de l'espace à 1, 2, ou 3 dimensions) d'une caractéristique Z de phénomène naturel étudié. Ainsi, deux observations se trouvant à proximité devraient en moyenne se ressembler davantage que deux observations éloignées. La différence entre les valeurs prises par deux variables aléatoires $Z(x+h) - Z(x)$, est également une variable aléatoire dont on peut calculer la variance. Cette variance devrait être plus petite lorsque les points sont rapprochés (les valeurs se ressemblent plus en moyenne) et plus grande lorsque les points sont éloignés. On appelle variogramme, la demi-variance de cette différence. Un variogramme expérimental $\gamma(h)$ permet d'apprécier la ressemblance (ou non) de deux observations éloignées d'une distance h :

$$\gamma^*(h) = \frac{1}{2 \times N(h)} \sum_{i=1}^{Nh} [Z(x_i + h) - Z(x_i)]^2 \quad (\text{Eq. 11})$$

avec $Z(x_i)$: le dépôt ionique moyen annuel au point d'abscisse x

$Z(x_i + h)$: la dépôt ionique moyen annuel au point d'abscisse $(x+h)$

Nh : nombre de couples de points distants de h dans l'ensemble des données

1.2.2. Krigeage

L'ajustement à un modèle du variogramme expérimental via l'examen du comportement des couples de points permet de se doter d'un outil capable de caractériser la variabilité spatiale d'un phénomène. Dans le cadre d'un maillage s_i de surface s , centré au point x_i , l'estimation des quantités $Z^*(x_i)$, correspondantes à la valeur moyenne $Z(x)$ sur la maille, fait appel à la théorie du krigeage décrite en détail dans les ouvrages spécialisés (Warckernagel 1995; Armstrong 1998; Droesbeke et al. 2006). Parmi les différentes techniques de krigeage, celle du krigeage ordinaire (géostatistique monovariante) est l'une des plus employées (Wroblewski and Malherbe 2006). Lorsque l'on travaille en géostatistique multivariante (introduction d'informations secondaires) et que les variables auxiliaires sont connues sur la grille d'interpolation, il existe deux types de méthodologie pour y intégrer les variables auxiliaires : la géostatistique stationnaire ou non stationnaire. En géostatistique stationnaire, c'est-à-dire utilisant le cokrigeage, la variable auxiliaire prend le sens d'une autre variable stationnaire liée linéairement à la variable régionalisée. Le principe du cokrigeage est le même que celui du krigeage, mais il permet en plus d'effectuer une estimation simultanée de plusieurs variables régionalisées. En géostatistique non stationnaire, c'est-à-dire le krigeage avec dérive externe, la variable auxiliaire est censée représenter la dérive ou la tendance générale de la variable régionalisée. L'introduction d'informations secondaires par cokrigeage ou par krigeage avec dérive externe a prouvé son efficacité pour accroître la précision des cartographies des dépôts ioniques de retombées atmosphériques, notamment dans les zones où les mesures sont les plus éparpillées (Croisé et al. 2005; Latysh and Wetherbee 2012). La qualité de l'ajustement du modèle au variogramme expérimental est testée au moyen de validation croisée et consiste à retirer un point de mesure du jeu de données initial et à en estimer la quantité à l'aide des données restantes. Cette procédure est répétée à chaque point de mesure. De cette façon, on obtient un ensemble de valeurs mesurées $Z(x_i)$ et un ensemble de valeurs estimées $Z^*(x_i)$. Des erreurs d'estimation peuvent être calculées, ainsi que des statistiques sur ces erreurs (Malherbe and Rouil 2003).

1.2.3. Effet du type de krigeage

Plusieurs modèles de variogramme et types de krigeage ont été testés pour la cartographie des dépôts ioniques de retombées atmosphériques totales. Tout d'abord, la plus simple des approches a été réalisée par un krigeage ordinaire. Ensuite, le cokrigeage a été utilisé à partir des données de pluviométrie sur les sites de collecte. Enfin, le cokrigeage avec dérive externe et le krigeage avec dérive externe ont été appliqués à partir des données de pluviométrie sur les sites de collecte ($n=41$) et sur les sites de pluviométrie de Météo-France ($n=3526$), respectivement. La Figure 3-8 illustre l'influence des quatre techniques de krigeage sur la spatialisation des dépôts totaux annuels de NO_3^- .

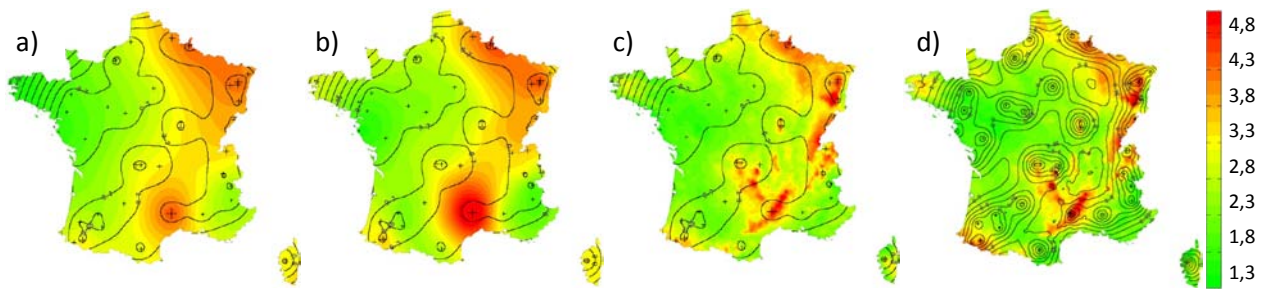


Figure 3-8 : Dépôts totaux annuels moyens de NO_3^- ($\text{kg ha}^{-1} \text{an}^{-1}$) entre 2005-2008 et écarts-types des krigeages selon différentes techniques : a) krigeage simple, b) cokrigeage, c) krigeage simple avec dérive externe, d) cokrigeage avec dérive externe

Wong et al. (2004) estiment que quelle que soit la méthode d'interpolation choisie, les estimations diffèrent peu lorsque le réseau de mesure est relativement peu dense. Les résultats obtenus dans cette étude entre le krigeage simple et le cokrigeage sont visuellement peu différents en matière de répartition spatiale. En revanche, les méthodes par krigeage simple avec dérive externe et cokrigeage avec dérive externe apportent une distinction intéressante dans la répartition des dépôts. Ces techniques affinent fortement les variations en fonction des hauteurs de précipitation. La technique du cokrigeage, avec une application des modèles suivant un ensemble de points alentours différencié pour les 2 variables de dépôt et de pluviométrie, est recommandée par Croisé et al. (2005). Latysh and Wetherbee (2012) ont également utilisé les données issues d'un réseau dense de pluviomètres, pour améliorer la spatialisation des dépôts ioniques dans les zones montagneuses Nord-américaines.

Dans cette démarche, les données de pluviométrie ont été utilisées comme variable auxiliaire en géostatistique multivariable. Deux choix se présentent dans cette méthodologie, la pluviométrie est incluse par un lien linéaire avec les dépôts et par une tendance générale sur les dépôts, dans le cas du cokrigeage avec dérive externe, ou représente une tendance générale des dépôts uniquement, dans le cas du krigeage avec dérive externe. Comme le démontre les variations des écart-types présentées Figure 3-8, le cokrigeage avec dérive externe apporte une faible précision supplémentaire aux abords des sites de mesure par rapport au krigeage simple avec dérive externe. En effet, les courbes d'isovaleur des écart-types de krigeage sont plus resserrées près des sites pour la méthode du cokrigeage avec dérive externe, mais sont plus fortes lorsque l'on s'en éloigne. L'approche choisie est par conséquent la plus facile à mettre en œuvre, elle utilise donc les données issues de Météo-France en krigeage simple avec dérive externe. En pratique, le variogramme est modélisé à partir du nuage des observations, appelé nuage variographique, qui est représenté par la valeur de $\frac{1}{2} [Z(x+h) - Z(x)]^2$ en fonction de h . Puis un réseau régulier de classes (pas) de distance est défini, dans chacune desquelles, la moyenne des écarts quadratiques est réalisée. A chaque classe correspond une valeur de γ dont l'ensemble constitue le variogramme expérimental. La présence « d'effet pépité » à l'origine du variogramme modélisé sous entend que la variable est très irrégulière et que deux points distincts, mais très proches, présentent encore un écart de variance au moins égal à l'effet pépité.

1.2.4. Krigeage avec dérive externe et validation croisée

La Figure 3-9 présente les variogrammes ajustés des dépôts moyens entre 2005 et 2008 des ions SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , sur la méthodologie choisie du krigeage avec dérive externe. Le modèle est représenté en ligne épaisse continue et le variogramme expérimental en ligne mince discontinue sur laquelle le nombre de paires de calcul est affiché pour chaque pas de calcul. Le modèle est ajusté manuellement afin d'obtenir le meilleur ajustement en lissant les fluctuations du variogramme expérimental. Les variogrammes expérimentaux pour ces dépôts ioniques sont obtenus après avoir enlevé certaines valeurs les plus fortes. Ces valeurs sont si élevées par rapport aux autres données que leur prise en compte lors du calcul de variogramme cache ou masque le comportement spatial sous-jacent. L'allure observée des variogrammes expérimentaux présente un comportement spatial structuré, avec l'augmentation de la distance et une stabilisation apparente à l'échelle de travail peut être considérée (entre 750 et 800 km). Le modèle est ajusté pour chaque dépôt ionique.

L'ajustement est satisfaisant pour tous les dépôts ioniques totaux même si les variogrammes expérimentaux fluctuent et que certains changements brusques de l'allure du variogramme ne sont pas reproduits par la structure sphérique du variogramme modélisé.

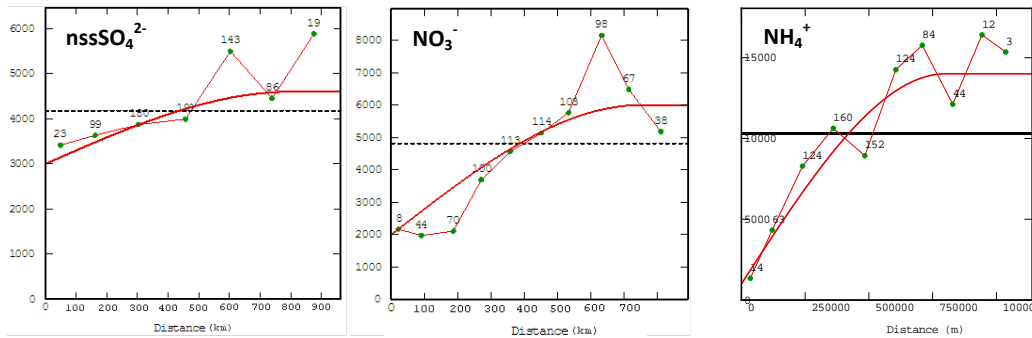


Figure 3-9 : Exemples de variogrammes expérimentaux et modèles de variogrammes pour les dépôts moyens entre 2005-2008 de SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+

La cohérence des résultats issus des variogrammes ajustés est testée par la méthode de validation croisée. Pour cela, une donnée de dépôt est écartée du jeu de données et la valeur à l'endroit où elle se trouvait est estimée à partir des données restantes et du modèle ajusté. La donnée est remise dans le jeu de données et la procédure est répétée pour toutes les données de dépôt. Ceci fournit des valeurs estimées aux sites de mesure et permet de tracer les données versus leurs valeurs estimées pour avoir un contrôle visuel sur la qualité de l'estimation. La Figure 3-10 représente la valeur réelle du dépôt ionique en fonction de la valeur estimée par krigeage simple avec dérive externe.

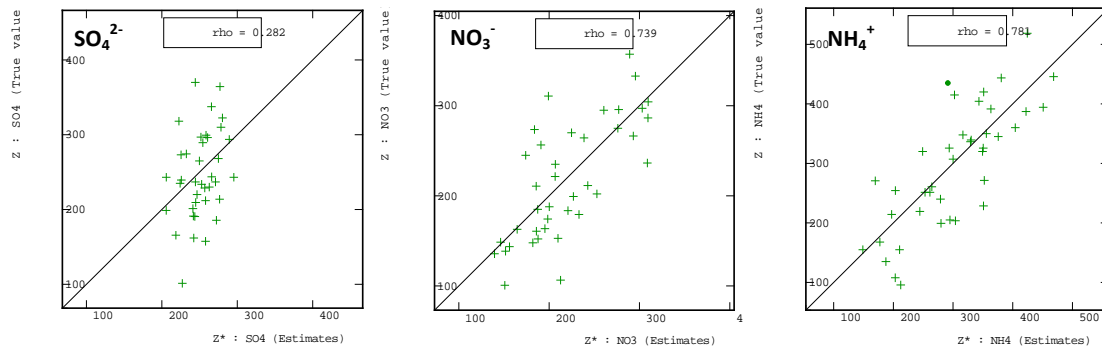


Figure 3-10 : Exemples de validations croisées pour les dépôts de SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ vraies valeurs en fonction des estimations ($eq\ ha^{-1}\ an^{-1}$) entre 2005 et 2008

Dans le cas des dépôts de SO_4^{2-} , les points expérimentaux sont assez mal estimés. Les faibles dépôts sont systématiquement surestimés et les dépôts les plus forts sont systématiquement sous-estimés, produisant ainsi une image trop lisse de la réalité. Pour les dépôts azotés, les estimations sont plus satisfaisantes, les corrélations entre les valeurs réelles et les valeurs estimées sont supérieures à 0,70.

2. Cartographie de la chimie des retombées atmosphériques

2.1. Evolution spatio-temporelle cartographiées

Les spatialisations des dépôts totaux de $nssSO_4^{2-}$, NH_4^+ et NO_3^- , mesurés sur les trois observatoires, ont été réalisées à partir de la moyenne des dépôts annuels sur trois périodes afin d'identifier les évolutions temporelles entre 1993-2008 et sont présentées Figure 3-11. A l'aide des modèles de variogrammes calculés, l'interpolation aux centres des mailles (de taille 10 km x 10 km) a été réalisée sur une grille régulière dont le périmètre correspond aux frontières du territoire français. Chaque carte représente les valeurs interpolées par krigeage avec dérive externe. Pour chaque maille de

cette grille, des estimations de la valeur des dépôts ioniques et de l'écart type de krigeage ont été obtenues.

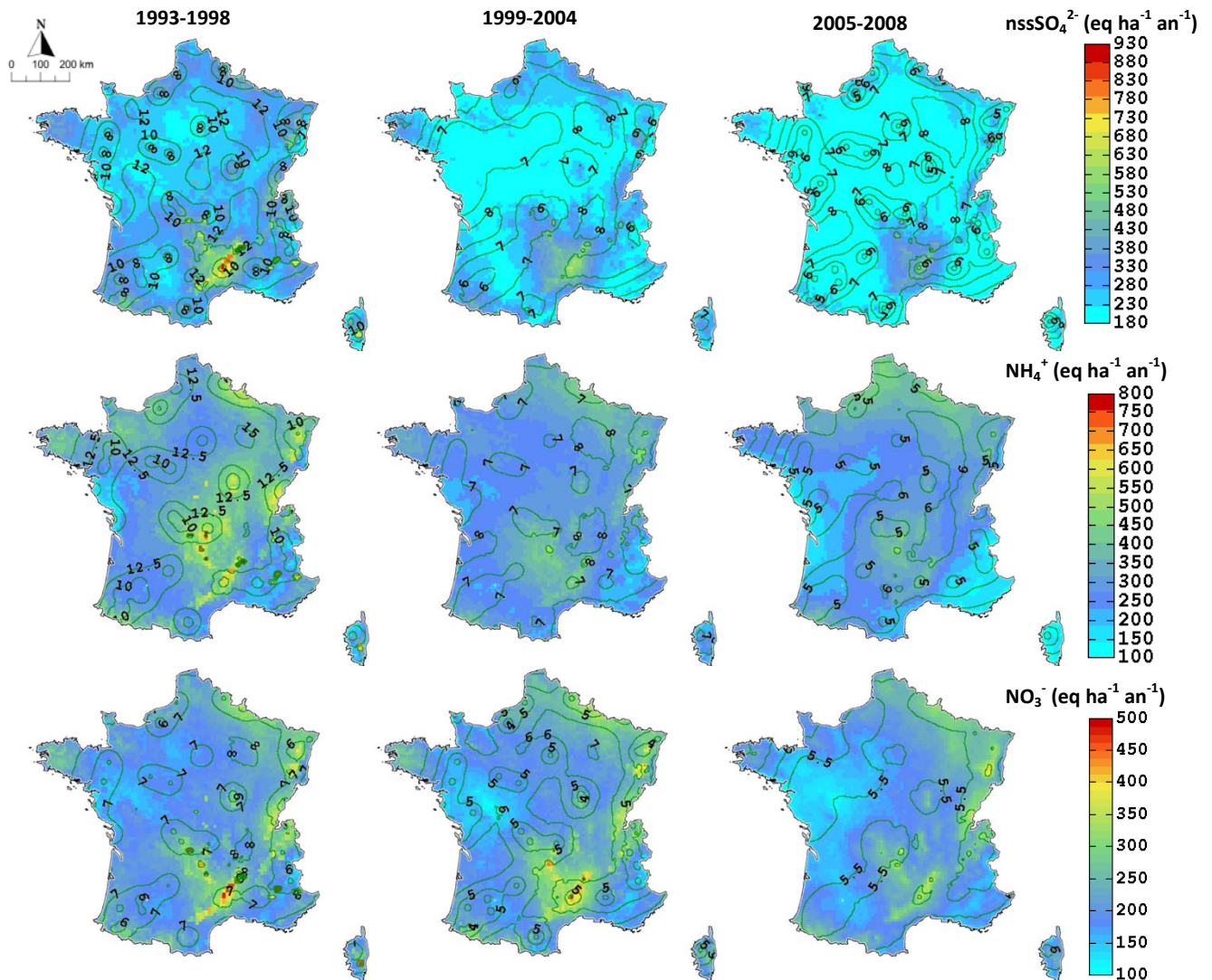


Figure 3-11 : Cartographies des dépôts totaux annuels moyens (coloration) et écart-type de krigeage (isolignes vertes) de $nssSO_4^{2-}$ (haut), NH_4^+ (milieu) et NO_3^- (bas) entre 1993 et 2008 selon la méthode de krigeage simple avec dérive externe

Les cartes obtenues montrent que dans la plupart des cas, les comportements spatiaux structurés identifient des zones de dépôts forts ou faibles. Sur les cartes de dépôts acidifiants soufrés et azotés, les dépôts les plus importants sont observés sur les reliefs (Vosges, Jura, Alpes, Massif Central et Pyrénées), en lien avec de fortes valeurs de pluviométrie et avec les origines des masses d'air affectant ces zones (flux d'est, de nord ou de sud). Les dépôts de $nssSO_4^{2-}$ sont importants dans les zones à forte pluviométrie. Croisé et al. (2005) ont remarqué les mêmes caractéristiques selon l'altitude et les hauteurs de précipitation. Néanmoins, les dépôts de $nssSO_4^{2-}$ spatialisés, à partir des dépôts moyens annuels de la période 1993-1998, présentent dans les régions du Nord de la France des dépôts autour de $400\ eq.ha^{-1}.an^{-1}$ et peuvent être supérieurs à $700\ eq.ha^{-1}.an^{-1}$ dans la zone cévenole. Les fortes tendances à la baisse observées sur les dépôts de $nssSO_4^{2-}$, dans le volet 2, sont visibles lorsque l'on compare la spatialisation sur territoire français des dépôts de la période 2005-2008 avec celle des dépôts de la période 1993-1998. Les dépôts de NH_4^+ sont importants au Nord et au centre du territoire. Les disparités régionales sur les dépôts de NH_4^+ sont en accord avec les résultats analysés précédemment. En France, les zones les plus émettrices d'ammoniac gazeux se

situent dans le centre et l'Ouest du territoire où l'activité agricole est importante sachant que l'agriculture contribue à plus de 90% des émissions de NH_3 en France (Wauquier 2005; CITEPA 2012). Les dépôts de NH_4^+ , associés au transport longue distance (Aneja et al. 2000), peuvent provenir des pays majoritairement émetteurs en Europe, tels que l'Allemagne, l'Italie ou l'Espagne (EMEP/CEIP 2012). Les tendances dans les dépôts de NH_4^+ sont moins fortement marquées que pour les dépôts de nssSO_4^{2-} , confirmant le lien difficile avec les baisses substantielles dans les émissions d'ammoniac en France et en Europe. Pour les dépôts de NO_3^- , la zone au nord du territoire présente les dépôts les plus importants, localement, ils peuvent être supérieurs à $400 \text{ eq.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$. Les dépôts de NO_3^- sont particulièrement plus forts en bordure frontalière avec la Belgique, le Luxembourg et l'Allemagne. Les régions au Nord et à l'Est de la France sont principalement soumises à des flux continentaux et peuvent être exposées aux fortes émissions polluantes, issues de l'urbanisation importante et des activités industrielles massives des pays transfrontaliers (Charron et al. 2000; Charron et al. 2001; Coddeville et al. 2002). L'étude des variations spatio-temporelles des dépôts de NO_3^- observés en France depuis 1993 ne permet pas de conclure sur une tendance caractéristique à l'échelle du territoire.

Les cartographies des dépôts sont soumises à plusieurs sources d'incertitude (Leeuwen et al. 1995). Tout d'abord, il existe une incertitude associée aux mesures et à la représentativité des sites des observatoires. Ensuite, il y a une incertitude associée à la méthode utilisée pour estimer les dépôts totaux à partir des dépôts humides. En dernier, l'incertitude causée par la procédure d'interpolation peut, dans le cas de zones peu renseignées, être relativement importante. C'est le cas des zones transfrontalières ou des bordures maritimes du territoire, où des sites supplémentaires permettraient de réaliser plus correctement l'interpolation. Dans ces zones, les écart-types de krigeage augmentent rapidement (Figure 3-11). Les écart-types de krigeage les plus faibles reflètent la localisation des points de mesure, en particulier pour les dépôts de nssSO_4^{2-} sur la période 2005-2008. Ces valeurs sont cohérentes car l'écart-type est plus important lorsque la valeur krigée est la plus incertaine. Le cas de la Corse est aussi problématique dans ce type de représentation.

La considération de davantage de sites avec une calibration humide/totale apporte une meilleure connaissance des dépôts totaux hors couvert ruraux dans la zone méditerranéenne, de la zone pyrénéenne et sous-pyrénéenne, de la zone du Massif Central et des zones Nord et Nord-Est transfrontalière du territoire. Toutefois, la répartition des sites des trois observatoires n'est pas optimale et des zones peu renseignées persistent, notamment la région Bretagne, le Nord de l'Aquitaine et le Poitou-Charentes, l'Ouest de la région Rhones-Alpes, la Picardie, la Champagne-Ardenne et la Lorraine. L'ajout des dépôts totaux des sites MERA et BAPMoN apportent seize sites répartis sur le territoire français qui mesurent la pollution transfrontalière avec un objectif différent de celui de l'observatoire CATAENAT. Alors que l'observatoire CATAENAT seul surreprésente les zones forestières, les sites des observatoires MERA et BAPMoN permettent de représenter les retombées atmosphériques déposées sur d'autres types d'écosystèmes.

2.2. Comparaison aux dépôts simulés issus des modèles déterministes

Parmi les modèles déterministes, les modèles eulériens de chimie-transport permettent de décrire les processus physico-chimiques et météorologiques responsables des évolutions de polluants dans les retombées atmosphériques (Jericevic et al. 2010). Actuellement, les dépôts peuvent être cartographiés à l'aide de la dernière version du modèle EMEP (EMEP / MSC-W, Simpson et al. 2012). La résolution spatiale de la grille EMEP est de $50 \text{ km} \times 50 \text{ km}$, c'est à dire qu'une valeur de dépôt est modélisée pour une cellule de grille. En 2010, les dépôts modélisés EMEP pour les années 2000-2008 ont été recalculés à partir du modèle Unified EMEP Model version rv3.6, intégrant le modèle météorologique ECMWF IFS⁹ Cycle 29 r2. La Figure 3-12 représente les différences relatives entre les dépôts totaux annuels modélisés par le modèle EMEP version rv3.6 et la spatialisation des dépôts totaux annuels moyens mesurés par les trois observatoires pour la période 2005-2008. Pour une

⁹ European Centre for Medium-Range Weather Forecasts Integrated Forecast System

comparaison qualitative des cartes modélisées et spatialisées à partir des mesures, les données issues du modèle EMEP ont été interpolées sur la grille de 10 km x10 km.

Le modèle EMEP présente généralement des valeurs plus importantes de dépôts soufrés et azotés que leurs dépôts spatialisés à partir des mesures. Les surestimations du modèle EMEP par rapport aux spatialisations des mesures sont très localisées. Pour les dépôts de soufre (SO_4^{2-}), il s'agit de la zone frontalière Benelux et Allemagne, additionnée des zones urbano-industrielles de la diagonale Paris-Rouen-Le Havre. Il peut y avoir une sous-estimation des dépôts totaux de SO_4^{2-} spatialisés à partir des mesures car lors de la validation croisée, présentée Figure 3-10, il a été observé que les dépôts importants sont systématiquement sous-estimés, produisant ainsi une image trop lisse de la réalité. Pour les dépôts de NO_3^- , les surestimations concernent en grande majorité la zone méditerranéenne et peuvent refléter les densités de population des villes françaises les plus importantes, comme Toulouse, Bordeaux, Lyon, Dijon, Tours ou Paris. Il faut remarquer que les cartographies à partir des dépôts totaux mesurés reflètent les dépôts estimés en dehors des zones urbaines denses et des zones industrielles.

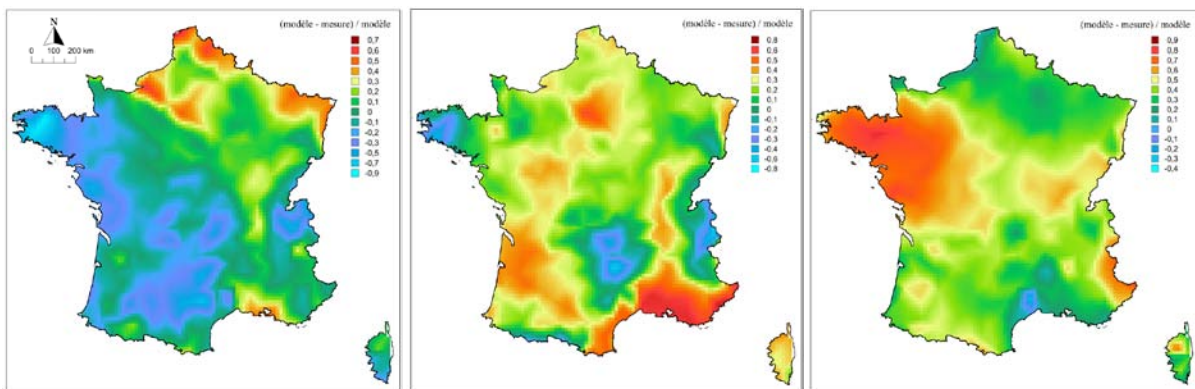


Figure 3-12 : Cartographies des différences relatives (modèle-mesure)/modèle entre les dépôts totaux annuels moyens modélisés par EMEP et les spatialisations des dépôts totaux annuels moyens de SO_4^{2-} (gauche), NO_3^- (droite) et NH_4^+ (bas), mesurés par les observatoires, pour la période 2005-2008

Pour les dépôts de NH_4^+ , les surestimations concernent la zone du grand Ouest du territoire français, où les surfaces agricoles, émettrices de NH_3 , sont les plus représentées (Wauquier 2005). En France sur la pointe bretonne, Hamaoui-Laguel et al (2012) ont identifié des différences entre les inventaires d'émissions EMEP et leurs travaux. Ainsi, dans cette zone, les dépôts totaux de NH_4^+ sont vraisemblablement fortement surévalués par le modèle EMEP.

2.2.1. Effet de la taille de la maille

Pour une approche plus quantitative, les dépôts modélisés sur la maille de 50 x50 km, vont être comparés aux dépôts mesurés sur les sites des observatoires contenus dans la maille EMEP toujours sur la période 2005-2008. Les deux valeurs de dépôts indiqués correspondent à des échelles géographiques différentes (mesure ponctuelle au niveau du site de mesure et maille de 50 km de coté pour les dépôts modélisés par EMEP). Ainsi, la correspondance des dépôts n'est pas directe mais elle est cohérente (Figure 3-13). A l'exception de certaines valeurs exceptionnelles, pour un grand nombre de mailles étudiées, les dépôts modélisés par EMEP sont supérieurs aux dépôts mesurés. Les coefficients de détermination associés aux comparaisons des dépôts mesurés et modélisés de SO_4^{2-} sont plus faibles que ceux associés aux dépôts de NO_3^- et NH_4^+ . Les dépôts totaux modélisés sur certaines mailles sont très différents des mesures aux sites, et ont été écartés pour calculer les courbes de tendance.

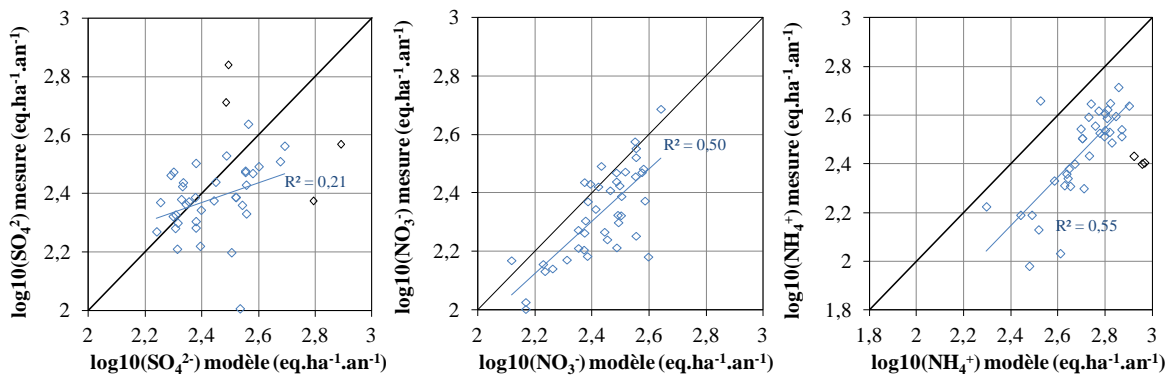


Figure 3-13 : Liens entre les dépôts totaux annuels moyens de SO_4^{2-} (gauche), NO_3^- (droite) et NH_4^+ (bas), mesurés sur les sites des observatoires et modélisés par le modèle EMEP pour la période 2005-2008 (la droite noire est $y=x$, la droite bleu est une courbe de tendance dont le coefficient de détermination est indiqué sur le graphique et elle ne prend pas en compte les points identifiés en noir)

Le modèle eulérien de chimie-transport EMEP permet de cartographier les dépôts à travers l'Europe avec une résolution grossière. Dans certains pays, des modèles de haute résolution sont utilisés (de Vos and Zhang 2012), voire même couplés aux modèles régionaux (Geels et al. 2012). Ces méthodes permettent des estimations plus fines des dépôts, par rapport aux mailles utilisées par les modèles régionaux.

2.2.2. Effet de la paramétrisation

Au delà de l'incertitude liée à la taille de la maille, il est aussi possible qu'une part plus importante de dépôts secs de sulfate d'ammonium ou de nitrate d'ammonium soit prise en compte par le modèle. La présence de dépôts additionnels dans les modélisations, via des processus chimiques et physiques paramétrés, pourrait expliquer la surestimation. Cette hypothèse peut être soutenue par la valeur du coefficient de détermination entre les dépôts modélisés et mesurés de NO_3^- , qui n'a pas nécessité un retrait de point pour être calculé. Il y a peu de dispersion des données et la surestimation est moins importante. Les apports de cet ion dans les retombées atmosphériques totales des mailles étudiées, pourraient se faire préférentiellement par voie humide. Le paramétrage de la formation, des évolutions et du devenir des aérosols dans les modèles déterministes est actuellement un défi pour les modélisateurs (Simpson et al. 2012).

L'amélioration de la prise en compte dans les paramétrisations des modèles déterministes de la chimie homogène ou hétérogène est essentielle et continuellement en développement. Depuis la version rv3.9 du modèle EMEP, le pH des gouttelettes des nuages est calculé à partir d'une équation de la balance ionique acide-base. Dans les versions précédentes, le pH des gouttelettes de nuage était considéré comme constant et égal à 4.3 (Simpson et al. 2012) alors que Aleksic et al. (2009) ont mesuré un pH moyen annuel dans les gouttelettes de nuage, collectées sur la montagne de Whiteface dans l'état de New York aux Etats-Unis, équivalent à 3,8 sur la période 1994-2006. Cette considération a des impacts potentiels sur une plus grande dissolution des gaz soufrés lorsque les valeurs de pH sont plus basses. Pour déterminer si le changement des paramétrisations entre deux versions du modèle EMEP a une quelconque incidence sur les dépôts soufrés et azotés, la version du modèle EMEP précédemment présentée, la version rv3,6 a été comparée à la version disponible rv4 décrite par Simpson et al. (2012) et aux valeurs issues des points de mesure, pour la période 2005-2008. La Figure 3-14 représente les liens entre les dépôts ioniques totaux de SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ mesurés sur les sites des observatoires, comparés à ceux modélisés par la version rv3.6 et la version rv4 du modèle EMEP sur les mailles correspondantes. Le lien existant dans les dépôts mesurés de SO_4^{2-} et NO_3^- semble bien reproduit par les deux versions du modèle EMEP. La version rv4 a amélioré la représentation du lien entre NO_3^- et NH_4^+ . L'amélioration concerne la prise en compte de la répartition entre la phase gazeuse et particulaire du système SO_4^{2-} - HNO_3 - NO_3^- - NH_3 - NH_4^+ (Simpson et al. 2012).

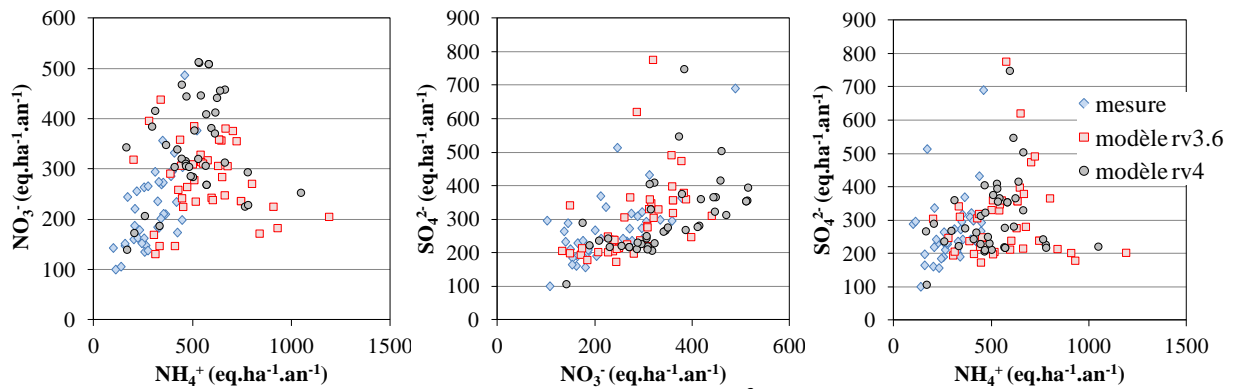


Figure 3-14 : Liens entre les dépôts totaux annuels moyens de SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ , mesurés sur les sites des observatoires et modélisés par les versions rv3.6 et rv4 du modèle EMEP pour la période 2005-2008

L'optimisation des paramétrisations, l'amélioration de la résolution du modèle influencent fortement la qualité des comparaisons entre les mesures et les modèles. Compte tenu de la complexité des modèles déterministes, il est difficile de définir si la principale source d'incertitude réside dans les modules météorologiques, les descriptions physiques et chimiques ou les processus de retombées atmosphériques. Toutefois, une très forte incertitude est portée par la précision des données d'émissions de polluants utilisées en entrée de modèle (Clarisse et al. 2009; Heald et al. 2012).

3. Conclusions

Ce volet propose l'élaboration d'une méthode de spatialisation des dépôts et d'évaluation des modèles déterministes, qui s'appuie sur des points de mesure des retombées atmosphériques issues des trois observatoires CATAENAT, BAPMoN et MERA.

Compte tenu des différents types de données disponibles pour les 3 observatoires, une méthode de détermination des dépôts totaux à partir des dépôts humides a été proposée. Elle a permis ensuite de procéder à une spatialisation des dépôts en prenant en compte 41 points de mesure sur l'ensemble du territoire français. Pour améliorer la qualité des cartographies, la méthode de spatialisation évaluée et choisie, intègre des données auxiliaires de pluviométrie sur 3000 points de mesures.

L'addition des observations de MERA et BAPMoN, calibrées en dépôts totaux par la procédure mise en place, apporte des points de validation aux travaux développés par Croisé et al. (2005) et Jaquet (2006). Des zones jusqu'alors faiblement renseignées, telles que le pourtour méditerranéen, le Sud-Ouest, la zone du Massif Central, ont été cartographiées plus précisément. Les cartes de dépôts obtenues pourront être utilisées pour l'amélioration des calculs de charges critiques et les calculs de dépassements de ces charges critiques.

Ces cartographie de dépôt sont également utiles pour l'évaluation des sorties de modèles déterministes. Le modèle de l'EMEP qui produit les cartographies des dépôts soufrés et azotés sur l'Europe. Les dépôts modélisés par les versions rv3,6 et rv4 sur des mailles de 50 x 50 km ont été comparés aux dépôts spatialisés à partir des points de mesure. Des incohérences notamment sur la zone bretonne mal renseignée pour les mesures de NH_4^+ ont été mises en évidence. Les résultats du modèle EMEP ne reflètent pas la variabilité intra-maille des dépôts qui peut être très élevée en raison de la variabilité des émissions, de l'utilisation des terres, des hauteurs de précipitation et des modèles de dépôts secs. Néanmoins, chaque approche de cartographie présente des incertitudes qui lui sont propres. En perspective, cette comparaison carte des dépôts spatialisés versus carte des dépôts modélisés pourrait être conduite avec de résultats du modèle EMEP sur une maille à résolution plus fine. D'autres modèles pourraient également être utilisés, tel que CHIMERE (Menut et al. 2013) par exemple.

Volet 4. : Impacts potentiels sur les écosystèmes de la chimie des retombées atmosphériques

L'étude des caractéristiques chimiques des dépôts atmosphériques a démontré l'équilibre mesuré par le pH entre les composés acidifiants et neutralisants. Couramment utilisé pour définir l'acidité, le pH n'est cependant pas un paramètre approprié pour déterminer l'effet acidifiant sur les écosystèmes (Brydges and Summers 1989). En effet, l'ion NH_4^+ , qui est considéré comme neutralisant dans les précipitations, peut être acidifiant une fois en interaction avec l'écosystème récepteur (Rodhe et al. 2002). Le potentiel acidifiant des retombées atmosphériques, défini par Sicard (2006), à partir de Brydges and Summers (1989), considère les fractions non négligeables d'ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et SO_4^{2-} , issues d'aérosols marins, et d'ions Cl^- et NO_3^- provenant d'activités anthropiques. Ces définitions combinent les caractéristiques chimiques intrinsèques aux retombées atmosphériques et le devenir des ions au sein des écosystèmes, dans le but de déterminer une évaluation de « l'acidification potentielle » des retombées atmosphériques. Cette acidité potentielle est définie comme la quantité réelle d'acide délivrée à un écosystème terrestre ou aquatique. Cet indicateur représente mieux au sein des dépôts l'intégration des composés acidifiants et les capacités tampons variables au niveau du pays. Cependant, cette définition ne prend pas en compte les ions NH_4^+ , délivrés par les retombées atmosphériques, qui après nitrification et lessivage du NO_3^- , peuvent contribuer à l'acidification. Une approche différente est utilisée pour définir le caractère acidifiant en termes d'effet sur les écosystèmes terrestres et aquatiques (Nilsson and Grennfelt 1988). La vulnérabilité des écosystèmes est établie en matière de charges critiques d'acidification. Cette vulnérabilité est fonction des caractéristiques du sol, de la végétation, du climat. Tous ces facteurs peuvent être aggravants ou améliorants.

Au regard des tendances spatio-temporelles des dépôts mises en évidence dans les volets précédents, ce volet vise à prévoir l'impact des dépôts atmosphériques et les dépassements des charges critiques¹⁰. Il s'agit (1) d'étudier le potentiel d'acidité des retombées atmosphériques par comparaison avec celui lié aux dépôts de protons sur toute la période d'étude; (2) de quantifier les dépassements de charges critiques d'acidité et (3) d'analyser leurs variations dans le temps selon l'évolution des dépôts, ponctuellement et spatialement, en utilisant différents scénarii de dépôts obtenus.

1. Méthodologie

1.1. Notion de potentiel d'acidité

Le potentiel d'acidité, noté P_{acid} est défini comme simulant le maximum de neutralisation des ions H^+ au sein des retombées atmosphériques, sans prendre en considération le devenir des ions dans les écosystèmes, dans le but de déterminer une évaluation de « l'acidité potentielle » des retombées atmosphériques, sans être en interaction avec les écosystèmes terrestres ou aquatiques. Ainsi le potentiel d'acidité P_{acid} - *stricto sensu* le dépôt estimé de H^+ - des retombées atmosphériques, issu des apports anthropiques et terrigènes mais non influencé par les sels marins, peut être évalué à partir des dépôts d'ions majeurs (en $\text{eq ha}^{-1} \text{an}^{-1}$) selon l'équation suivante :

$$H^+_{\text{estimé}} = P_{\text{acid}} = nss\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + nss\text{Cl}^- - nss\text{Ca}^{2+} - nss\text{K}^+ - nss\text{Mg}^{2+} - \text{NH}_4^+ \quad (\text{Eq. 12})$$

Dans ce cas, la part acidifiante est composée des anions anthropiques non marins $nss\text{SO}_4^{2-}$ et $nss\text{Cl}^-$, et pour NO_3^- , et la part neutralisante est composée des cations terrigènes non marins $nss\text{Ca}^{2+}$, $nss\text{Mg}^{2+}$, $nss\text{K}^+$ et terrigène NH_4^+ . Cette expression permet d'évaluer le dépôt de H^+ , puisqu'elle correspond à une balance ionique entre éléments acidifiants et neutralisants. Cependant, l'évaluation du dépôt de H^+ par cette approche du potentiel d'acidité néglige l'apport de H^+ lié aux

¹⁰ La charge critique est « une valeur d'exposition à un ou plusieurs contaminants en dessous de laquelle des effets significatifs indésirables sur des composantes sensibles de l'écosystème n'apparaissent pas, en l'état actuel des connaissances » (Nilsson and Grennfelt, 1988)

espèces non mesurées dans les retombées atmosphériques, notamment les ions HCO_3^- , les ions PO_4^{2-} et les acides organiques.

1.2. Estimation des dépôts sous couvert forestier

Les dépôts atmosphériques humides et totaux mesurés hors couvert sur les observatoires BAPMoN, MERA et CATAENAT) ne sont pas complètement représentatifs des dépôts totaux qui atteignent le sol après traversée du feuillage forestier, puisqu'il peut potentiellement manquer une part plus ou moins importante liée aux dépôts secs et occultes captés par ces feuillages. Les pluviollessivats¹¹ seraient - *a priori* - plus adaptés pour estimer cet apport au sol (Bonneau et al. 1992). Toutefois, la mesure des pluviollessivats est complexe et elle présente un défi en terme d'interprétation des données, car les caractéristiques chimiques des pluviollessivats peuvent être influencées en plus par le recyclage d'ions bio-assimilés : récrétion et/ou absorption par le feuillage (Balestrini et al. 2007). Pour s'affranchir de ces interactions, un coefficient de correction doit donc être appliqué sur la base d'un ratio d'éléments « inertes » biochimiquement (c'est-à-dire sans interaction connue avec l'activité biologique). L'utilisation du ratio des ions d'intérêt avec Cl^- (considéré comme relativement inertes), permet donc d'évaluer la part sous-estimée de dépôts secs par les collecteurs hors couvert forestier, et qui est retenue par le feuillage et lessivée au passage des précipitations (Probst et al. 1990; Bouya et al. 1999; Staelens et al. 2008). Les dépôts de Cl^- sur les feuillages des arbres, peuvent toutefois être partiellement influencés par des dépôts gazeux de HCl (Staelens et al. 2008) ou libérés par la canopée, notamment en automne et principalement dans les forêts d'arbres à feuilles caduques (Staelens et al. 2007). L'utilisation de Cl^- , comme élément de référence peut être discutable mais la contribution d'un apport gazeux de HCl dans des zones éloignées de toute source de pollution locale anthropique, peut cependant être considérée comme relativement faible. Des travaux ont montré dans les années 90, que Cl^- était un traceur inerte dans des bilans à l'échelle des bassins versants où sa seule source est atmosphérique, si on considère en entrée les apports de Cl^- par les pluviollessivats (Probst et al., 1995). Le ratio des dépôts d'éléments corrigés par le rapport au Cl^- a été calculé à partir des mesures dans les retombées totales (hors couvert) et dans les pluviollessivats (sous couvert) pour l'ensemble des 27 stations du réseau CATAENAT. Le ratio hors couvert/sous couvert est variable mais cette variabilité ne peut être expliquée uniquement par la localisation des stations et leurs caractéristiques géographiques (altitude, continentalité). Une analyse en composante principale a été réalisée dans le but de trouver des variables d'influence. Elle montre que les paramètres géographiques ne constituent pas les déterminants des échanges entre les dépôts hors couvert et sous couvert. La morphologie de la canopée semble constituer le principal facteur pour expliquer les variations des ratios de Cl^- des dépôts entre hors et sous couvert. Dans le volet 3, la spatialisation des dépôts soufrés, azotés réalisée a été complétée par la spatialisation des dépôts de cations basiques. Pour le volet 4, la détermination des apports sous couvert doit donc être également à dimension spatiale. A défaut de disposer des paramètres explicatifs de manière exhaustive sur une échelle spatiale, il est apparu plus cohérent d'utiliser un rapport Cl^- moyen de $2,1 \pm 2$. Ce rapport correspond en effet à la moyenne des ratios moyens obtenus après mesures sur les stations CATAENAT sur la période 1993-2008.

Les dépôts de cations basiques (somme des dépôts de Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ , Na^+ étant considéré entièrement issus des sels marins) et de sulfate et de nitrate hors couvert forestier, notés ci-dessous X, ont alors été corrigés selon la formule suivante à partir des sites à double mesure de l'observatoire CATAENAT :

$$X_{dep\text{ corrigés}} = \frac{Cl^-_{\text{ sous couvert}}}{Cl^-_{\text{ hors couvert}}} \times X_{dep\text{ hors-couvert}} \quad (\text{Eq. 13})$$

Comme il a déjà été défini dans le volet 0, les retombées totales hors couvert incluent une partie (fraction captée par les collecteurs à découvert) des dépôts secs. Or ces dépôts secs sont aussi

¹¹ La collecte de la pluie, après qu'elle ait traversé les feuillages est appelée pluviollessivat (Bonneau et al., 1992)

mesurés par les pluviollessivats (Balestrini et al. 2007). La prise en compte du ratio Cl^- hors couvert/sous couvert peut induire une légère surestimation des dépôts secs lorsqu'elle s'applique sur des mesures de retombées totales hors couvert forestier. Les dépôts de $nssSO_4^{2-}$ sont considérés comme relativement inertes lors du passage à travers la canopée. En revanche, les composés azotés sont notamment absorbés par les feuilles via une assimilation par les stomates ou une absorption par les cuticules (Geßler et al. 2002). De nombreuses méthodes d'évaluation des dépôts d'azote existent actuellement mais la complexité des conditions environnementales et les différences entre les peuplements forestiers requièrent que des recherches supplémentaires soient effectuées sur l'efficacité de l'absorption relative de H^+ , NH_4^+ et NO_3^- (Staelens et al. 2008). Ainsi, la méthode de ratio Cl^- pour calculer des dépôts de N_{tot} , n'est pas adaptée car elle ne prend pas en compte la bio-assimilation et les autres transformations des formes de l'azote.

1.3. Calcul des charges critiques et des dépassements : acidification et eutrophisation

L'acidification se produit lorsque les dépôts de composés acides soufrés ($nssSO_4^{2-}$) ou azotés ($N_{tot} = NO_3^- + NH_4^+$) sont supérieurs à la charge critique d'acidité (Reuss and Johnson 1986). La surveillance des dépôts atmosphériques permet de connaître, d'une part l'apport acidifiant lié aux dépôts soufrés et, d'autre part l'apport acidifiant lié aux dépôts azotés. Les charges critiques et leurs dépassements ont été évalués sur les écosystèmes forestiers. Le modèle SSMB (Steady State Mass Balance) a été appliqué sur la couche de surface du sol correspondant à l'horizon (0-20 cm) telles que décrites par Posch et al. (1995) et dans le Mapping Manual 2004 (UBA 2004). Cette approximation sur la hauteur de la couche de surface n'est pas anodine car sur certains sols, comme pour ceux du site BC77FO, les couches profondes diffèrent fortement. Les charges critiques de soufre ($CL_{max}S$), de nitrate acidifiant ($CL_{min}N$, $CL_{max}N$) et de nitrate eutrophisant ($CL_{nut}N$) ont été calculées à partir des équations suivantes :

$$CL_{max}(S) = nssBC_{dep} - nssCl^- + BC_w - BC_u - ANCl_{le(crit)} \quad (Eq. 14)$$

$$CL_{min}(N) = N_i + N_u \quad (Eq. 15)$$

$$CL_{max}(N) = CL_{min}(N) + CL_{max}(S)/(1 - f_{de}) \quad (Eq. 16)$$

$$CL_{nut}(N) = N_i + N_u + N_{le(acc)}/(1 - f_{de}) \quad (Eq. 17)$$

La capacité à neutraliser les acides d'un sol, $ANCl_{le(crit)}$ a été évaluée en utilisant des valeurs limites adaptées aux conditions du territoire français avec $[H]_{crit} = 25 \mu eq l^{-1}$ correspondant à $pH = 4,6$ (Party 1999) et en utilisant le rapport BC/Al_{crit} , les cations basiques (BC) étant considérés comme protégeant les végétaux de la toxicité aluminique, $[Al]_{crit}$ est alors calculé d'après la teneur en cations basiques drainés et le rapport BC/Al soit :

$$Al_{le(crit)} = 1,5 \times BC_{le}/(BC/Al)_{crit} \quad \text{avec } BC_{le} = BC_{dep} + BC_w - BC_u \quad (Eq. 18)$$

Pour le territoire français, le rapport molaire $(Al/BC)_{crit}$ est égal à 1 par défaut pour les régions où les hauteurs des précipitations sont < 1200 mm et à 0,8 pour celles où les précipitations sont > 1200 mm, soit $R_{crit} = 1,5$ ou $1,2$ (Party, 1999).

Il s'ensuit :

$$CL_{max}(S) = nssBC_{dep} - nssCl^- + BC_w - BC_u + Q \times [H]_{crit} + R_{crit} \times (BC_{dep} + BC_w + BC_u) \quad (Eq. 19)$$

avec : $R_{crit} = 1,5 \times (Al/BC)_{crit}$ et avec $(Al/BC)_{crit}$ choisi à 0,8

BC_{le} : somme des cations basiques drainés ($eq ha^{-1} an^{-1}$)

BC_w : somme des cations basiques issus de l'altération ($eq ha^{-1} an^{-1}$)

BC_{dep} : dépôt de cations basiques ($eq ha^{-1} an^{-1}$)

BC_u : assimilation par la biomasse de cations basiques ($eq ha^{-1} an^{-1}$)

Q : drainage annuel ($m an^{-1}$)

N_i : quantité totale d'azote immobilisée dans le sol ($eq ha^{-1} an^{-1}$)

N_u : quantité d'azote prélevée par la végétation ($eq ha^{-1} an^{-1}$)

$N_{le(acc)}$: quantité d'azote lessivée acceptable en dessous de l'horizon racinaire (eq ha⁻¹ an⁻¹)
 f_{de} : facteur de dénitrification extrapolé à partir du Manual and Mapping 2004 (UBA 2004) et adapté aux conditions du territoire français

Pour R_{crit} le coefficient 1,5 provient de la conversion des moles en équivalents.

Les parts non marines ont été évaluées à partir de l'ion de référence Na⁺ et selon la méthode décrite dans Mapping Manual 2004 (UBA 2004). Les valeurs de N_i , N_u , f_{de} , $N_{le(acc)}$, BC_w , BC_u sont issues du Point Focal National français pour l'établissement des charges critiques, reprises du « Call for data 2005 » pour le CCE status report (Probst et al. 2005).

Les calculs de dépassements ou d'excès de charge critique sont réalisés à partir d'une comparaison des charges critiques aux dépôts issus des retombées atmosphériques. L'excès d'azote nutritif $Ex_{nut}(N_{dep})$, indique une eutrophisation des sols forestiers :

$$Ex_{nut}(N_{dep}) = N_{dep} - CL_{nut}(N) \quad (Eq. 20)$$

L'excès $Ex(N_{dep}, S_{dep})$ indique une acidification. Pour calculer l'excès en matière d'acidification, un concept supplémentaire de fonction conditionnelle est nécessaire pour estimer les excès de charges critiques d'acidité qui provient des deux contaminants (soufre et azote) (Figure 4-1).

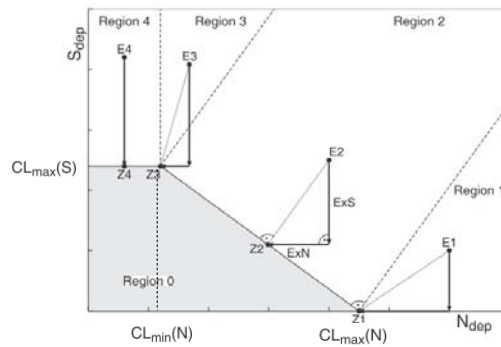


Figure 4-1 : Fonction de charges critiques (d'après UBA 2004; Posch et al. 2011; Posch et al. 2012)

La région d'appartenance est définie par le couple de dépôt (N_{dep}, S_{dep}) . Le point Z2 sur la fonction de charge critique obtenu en traçant la perpendiculaire au segment [Z3Z1] depuis le point E2 dans la région 2, est identifié par le couple de dépôt (N_0, S_0) .

L'excès est calculé selon :

$$Ex(N_{dep}, S_{dep}) = \begin{cases} 0 & \text{si } (N_{dep}, S_{dep}) \in \text{Region 0} \\ N_{dep} - CL_{max}(N) + S_{dep} & \text{si } (N_{dep}, S_{dep}) \in \text{Region 1} \\ N_{dep} - N_0 + S_{dep} - S_0 & \text{si } (N_{dep}, S_{dep}) \in \text{Region 2} \\ N_{dep} - CL_{min}(N) + S_{dep} - CL_{max}(S) & \text{si } (N_{dep}, S_{dep}) \in \text{Region 3} \\ S_{dep} - CL_{max}(S) & \text{si } (N_{dep}, S_{dep}) \in \text{Region 4} \end{cases} \quad (Eq. 21)$$

L'évaluation de la sensibilité des écosystèmes est effectuée à différentes échelles (Figure 4-2) :

- ponctuelle : sur les sites de l'observatoire CATAENAT ;
- écosystèmes : à partir de la carte des unités écosystémiques (croisement entre sols, matériaux parentaux, et la végétation potentielle (Party 1999) ;
- maille EMEP : maille de 50 x 50 km utilisée à l'échelle européenne pour la modélisation des dépôts atmosphériques, le calcul des charges critiques et des dépassements. Cette maille permet de calculer les excès d'acidification selon la méthode AAE (Average Accumulated Exceedances) du Mapping Manual 2004 (UBA 2004). Ils correspondent aux dépassements

moyens des charges critiques $Ex_i(N_{dep}, S_{dep})$ pondérés par les superficies (A_i) des écosystèmes considérés ($i=1, \dots, n$) au sein d'une maille tel que :

$$AAE = \frac{\sum_i^n A_i \times Ex_i(N_{dep}, S_{dep})}{\sum_i^n A_i} \quad (\text{Eq. 22})$$

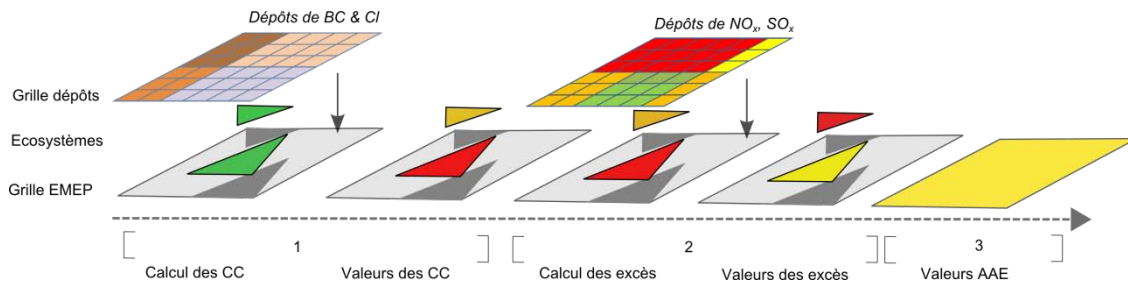


Figure 4-2 : Calcul des charges critiques des unités écosystémiques, de l'excès par écosystème et par maille

Pour calculer des dépôts moyens par unités écosystémiques et ainsi évaluer les excès, les dépôts (BC, nssBC, nssCl⁻, Cl⁻, N_{tot}=NO₃⁻ + NH₄⁺, nssSO₄²⁻) ont été sous-échantillonnés sur l'ensemble de la France métropolitaine selon une maille de 1 km à partir des dépôts modélisés selon une maille de 10 km (cf. Volet 3). Les valeurs de dépôts nssBC et Cl⁻ sont utilisées pour calculer les valeurs de charges critiques (Figure 4-2 [1]). La grille de dépôts NO_x et SO_x est superposée aux écosystèmes afin de calculer les dépassements (Figure 4-2 [2]). Enfin, la méthode de calcul AAE est utilisée afin de déterminer une valeur moyenne de dépassement par maille EMEP (Figure 4-2 [3]).

2. Résultats

2.1. Potentiel d'acidité : Comparaison des dépôts de H⁺ mesurés et simulés

Les dépôts P_{acid} , soit les dépôts de H⁺ estimés (Eq. 12), dépendent des caractères acides ou neutralisants des retombées atmosphériques. La comparaison des dépôts de H⁺ mesurés (évaluation à partir de la mesure du pH) aux dépôts de H⁺ estimés par P_{acid} , est présentée Figure 4-3. Les valeurs de P_{acid} inférieures à zéro indiquent que l'acidité résultante dans les dépôts a été neutralisée. Lorsque P_{acid} est positif, les apports de H⁺ par les ions acidifiants ne sont pas compensés par les ions neutralisants au sein des retombées atmosphériques.

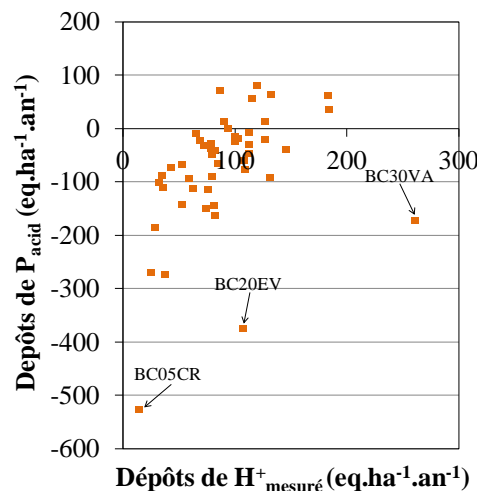


Figure 4-3 : Relation entre les dépôts moyens annuels de H⁺ estimés par P_{acid} et les dépôts moyens annuels de H⁺ (déterminés à partir de la mesure du pH) pour les sites des observatoires BAPMoN, MERA et CATAENAT entre 1993-2008

Dans la Figure 4-3, trois sites en particulier s'écartent du nuage de points, les sites BC30VA, BC05CR et BC20EV, localisés au Mont-Aigoual, dans les Alpes du Sud et en Corse. Sur ces trois sites, les dépôts de nssCa^{2+} représentent entre 30 et 50 % de la chimie des retombées atmosphériques sans prendre en compte les sels marins. Cette figure suggère que, lorsque les dépôts moyens annuels de H^+ mesurés sur les sites sont de l'ordre de $100 \text{ eq ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$, les valeurs de P_{acid} peuvent être positives ou négatives. Cependant, lorsque les valeurs de H^+ sont inférieures à $80 \text{ eq ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$, toutes les valeurs de P_{acid} sont négatives. Pour une même valeur de dépôts de H^+ mesurés, il existe des nuances dans les contributions des parts acides et neutralisantes, décelables avec le potentiel d'acidité mais non détectables avec la mesure du potentiel hydrogène. Cet indicateur montre que des espèces non mesurées comme les acides organiques et les ions HCO_3^- , les ions PO_4^{2-} peuvent avoir une contribution relative non négligeable dans la chimie des retombées atmosphériques en France et notamment dans le pouvoir tampon de l'acidité. Toutefois cette influence n'est pas linéaire et dépend de nombreuses conditions.

Quelques sites présentent des valeurs moyennes positives de dépôt de P_{acid} . Ils sont localisés en majorité dans le nord-est de la France où les forts dépôts d'ions acidifiants, nssSO_4^{2-} et NO_3^- ne sont pas équilibrés par l'ion majoritaire neutralisant NH_4^+ , quantitativement insuffisant. Comme montré dans les années 90 (Dambrine et al. 1995), ces stations sont sous l'influence d'ions acidifiants résultant de la dissolution de composés primaires, issus d'une pollution « de proximité » régionale (influence des zones industrielles du Nord-Est de la France, d'Allemagne, de la Grande-Bretagne, des pays de l'Est où les activités liées à la combustion des énergies fossiles est importante). Pour de nombreux sites ayant des dépôts de P_{acid} négatif, les dépôts d'ions neutralisants sont abondants et ceux des ions acidifiants ne sont pas suffisants pour induire des dépôts de P_{acid} positifs. 4 zones sont observées (Figure 4-4):

- Parts acidifiantes et neutralisantes fortes
- Part acidifiante importante / part neutralisante faible (P_{acid} élevé)
- Part acidifiante faible / part neutralisante importante (P_{acid} faible)
- Part acidifiantes et neutralisante faibles (P_{acid} intermédiaire)

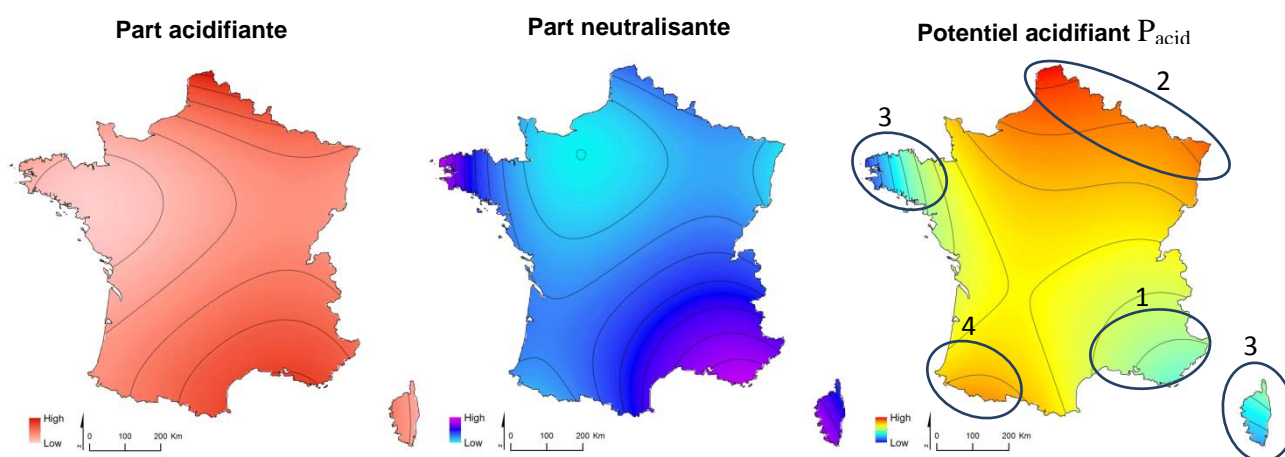
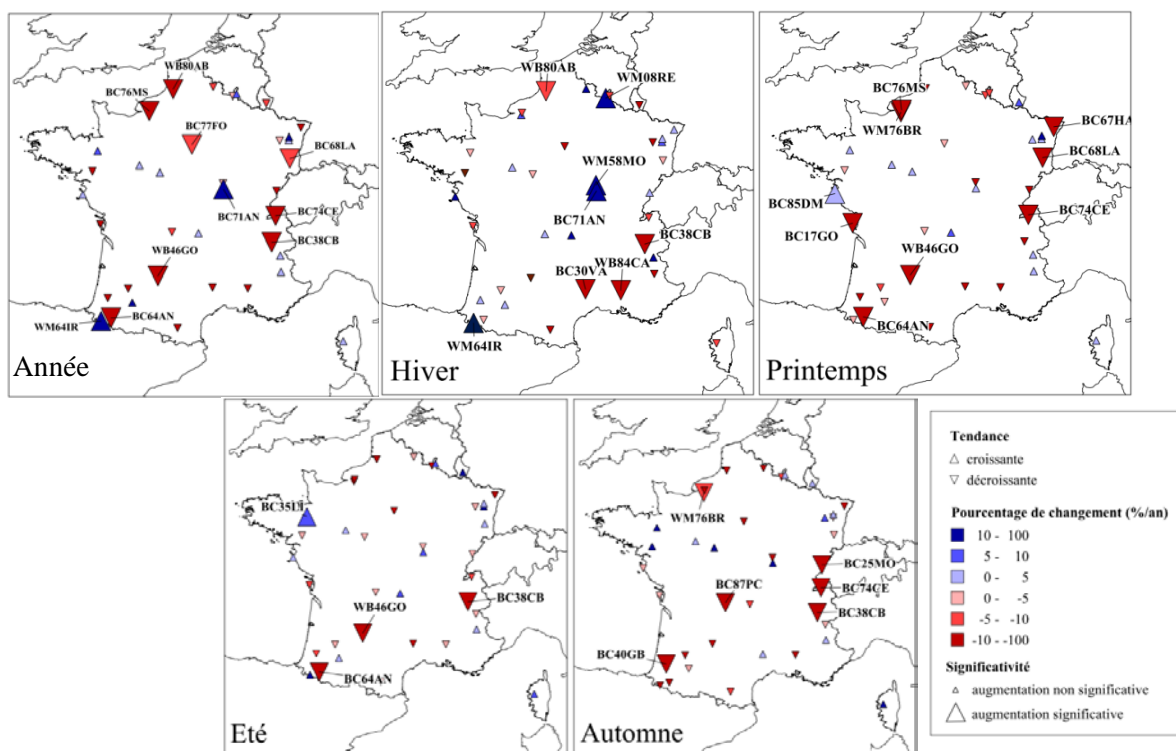


Figure 4-4 : Tendances spatiales moyennes 1993-2008 des dépôts obtenues par interpolation des valeurs des sites CATAENAT (interpolation polynomiale du 3^{ème} degré)

2.2. Potentiel d'acidité : Evolutions temporelles des dépôts de H^+ simulés

Il est intéressant de noter ici qu'alors que les changements annuels significatifs des valeurs de pH indiquent des augmentations quasi-généralisées sur le territoire français (Figure 2-5), les changements temporels des valeurs de P_{acid} au cours de la période 1995-2007 ne sont pas homogènes à l'échelle du territoire et des saisons (Figure 4-5). P_{acid} augmente sur deux sites WM64IR et BC71AN au cours de la période. Ces deux sites n'ont pas été identifiés comme ayant des valeurs de

P_{acid} positives ou proches de zéro. En effet, les balances entre ions neutralisants et ions acidifiants sont en moyenne encore réalisées. Mais cela signifie qu'il y a donc tendance à l'acidification des retombées atmosphériques et/ou à la perte de son potentiel neutralisant sans pour l'instant que l'acidité soit apparente. Il semble en effet que les apports d'ions acidifiants aient tendance à être moins neutralisés par l'ion Ca^{2+} au site WM64IR dans les Pyrénées, dont les concentrations sont significativement en baisse et par l'ion NH_4^+ , au site BC71AN dans le Morvan, où ses concentrations et dépôts sont significativement en diminution (Figure 2-8). La différence d'évolution de P_{acid} observées pour les sites proches de WM64IR et BC64AN qui pourrait apparaître comme une contradiction, est le résultat d'une diminution relativement plus forte à WM64IR de la part neutralisante liée à celle des ions Ca^{2+} . Cet exemple illustre la complexité des paramètres en jeu au sein des précipitations selon le contexte environnemental.



En matière de changements saisonniers de potentiel d'acidité, la saison hivernale indique que les changements significatifs d'augmentation des valeurs de P_{acid} ont lieu sur les sites cités précédemment, WM64IR et BC71AN, ainsi que sur deux autres sites, WM58MO qui est voisin de BC71AN dans le Morvan et, WM08RE dans les Ardennes (Figure 4-5). Sur les sites localisés dans le Morvan et les sites frontaliers belges et espagnols, ces augmentations significatives de P_{acid} en hiver sont en majorité à relier aux diminutions des parts neutralisantes (Figure 4-6). Seul le changement hivernal de la part neutralisante du site BC71AN est significatif à 90 % de niveau de confiance. Les changements significatifs à la baisse en hiver pour les valeurs de pH sur les sites BC71AN et WM64IR, viennent appuyer les résultats obtenus sur le potentiel d'acidité. Malgré des diminutions des dépôts de $nssSO_4^{2-}$ en hiver et en automne homogènes spatialement, au printemps dans le nord et en été dans le sud sur le territoire, les baisses des valeurs de P_{acid} ne sont pas homogènes. Ce résultat montre l'influence des tendances significatives saisonnières des dépôts des ions neutralisants généralisées à la diminution en hiver pour Ca^{2+} et ponctuelles lors de l'été et l'automne pour NH_4^+ .

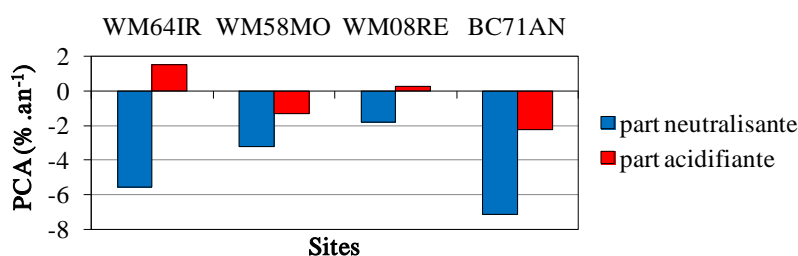


Figure 4-6 : Changements des moyennes hivernales des valeurs des parts acidifiantes et neutralisantes sur les sites des observatoires ayant des augmentations significatives de P_{acid} pour la période 1995-2007

De façon générale, le potentiel d'acidité a tendance à diminuer sur la majorité des sites entre 1995 et 2007. Toutefois, les retombées atmosphériques restent des sources d'apport de composés acidifiants sur 90 % des sites (potentiel d'acidité > 0) et la part des dépôts de NO_3^- dans les processus d'acidification est croissante. Cette part croissante est liée à une diminution relative plus rapide des dépôts de nssSO_4^{2-} . Les ions NH_4^+ ont un effet neutralisant au sein de la précipitation, mais contribuent en revanche parallèlement à l'acidification des sols.

L'évaluation du rôle de ces ions dans les processus d'acidification/neutralisation est donc variable selon que l'on observe celui-ci au sein des retombées atmosphériques ou dans les sols. L'analyse des tendances et des impacts de cette acidité doit être considérée au sein des retombées atmosphériques et lors de l'interaction avec le sol.

3. Résultats : Dépassements des charges critiques d'acidification

3.1. Variations spatio-temporelles des charges critiques et des dépassements ponctuels

Les charges critiques $CL_{max}(S)$ et $CL_{max}(N)$ calculées sur les sites de l'observatoire CATAENAT sont présentées Figure 4-7. L'examen de cette figure montre qu'il existe une grande variabilité spatiale des valeurs des charges critiques avec un intervalle de 156 à 78 891 $\text{eq ha}^{-1} \text{an}^{-1}$ pour $CL_{max}(S)$ et de 677 à 83 464 $\text{eq ha}^{-1} \text{an}^{-1}$ pour $CL_{max}(N)$. Ces valeurs sont conformes à celles calculées sur un certain nombre de ces sites par Moncoulon et al. (2004 ;2007).

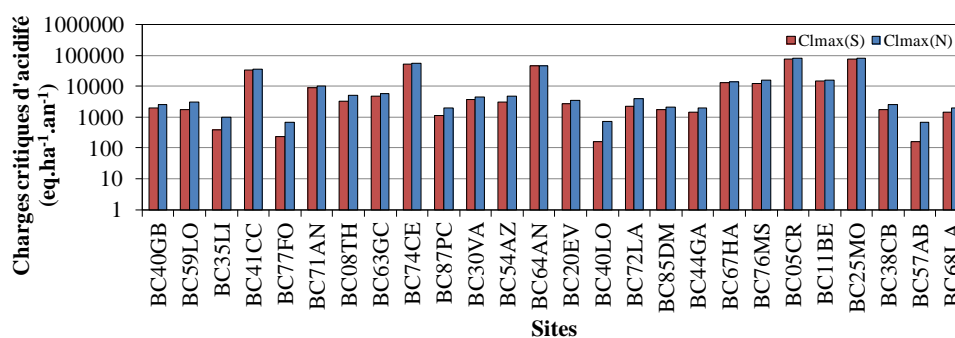


Figure 4-7 : Charges critiques $CL_{max}(S)$ et $CL_{max}(N)$ calculées sur les sites de l'observatoire CATAENAT

Une première hiérarchie des sites se distingue en fonction de la valeur de charge critique d'acidité liée au soufre :

1. $CL_{max}(S) < 600 \text{ eq ha}^{-1} \text{an}^{-1}$: BC35LI, BC40LO, BC57AB, BC77FO. Le pouvoir tampon des sols est limité en raison du faible potentiel d'altération des sols produisant un faible apport de cations basiques neutralisants ($30 \text{ eq ha}^{-1} \text{an}^{-1}$ et $350 \text{ eq ha}^{-1} \text{an}^{-1}$ pour BC35LI). Ces sites sont particulièrement sensibles à l'acidification liée au soufre. Les flux de drainage sont relativement faibles ($\text{BC77FO} = 0,13 \text{ m an}^{-1}$, $\text{BC40LO} = 0,18 \text{ m an}^{-1}$) et en revanche les prélèvements de cations basiques par la végétation sont relativement importants ($\text{BC40LO} = 500 \text{ eq ha}^{-1} \text{an}^{-1}$, $\text{BC57AB} = 429 \text{ eq ha}^{-1} \text{an}^{-1}$). En raison de la présence d'essence ligneuse à croissance rapide, la disponibilité des cations basiques sur le complexe d'échange

des sols est ainsi limitée et la production interne de protons alimentée (Moncoulon et al. 2004). Pour ces sols faiblement altérables, les dépôts atmosphériques non marins peuvent représenter jusqu'à 80% des apports de cations basiques ;

2. $600 < CL_{max}(S) < 2000 \text{ eq ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$: BC38CB, BC44GA, BC59LO, BC68LA, BC85DM, BC87PC. L'altération des cations basiques, comprise entre $350 \text{ eq ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ et $1200 \text{ eq ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$, est relativement faible mais contribue cependant à la capacité de neutralisation des acides arrivant au sol ;
3. $CL_{max}(S) > 2000 \text{ eq ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$: deux types de sites se dégagent. Les sites à fort pouvoir tampon sur sols calcaires (BC05CR, BC74CE, BC64AN, BC25MO). Les sites BC30VA et BC20EV disposent de faibles taux d'altération produisant des cations basiques. Cependant, leur valeur moyenne de charge critique reste élevée, en raison d'apports atmosphériques importants de ces éléments qui viennent compenser la neutralisation des charges acides qui serait limitée par le seul potentiel d'altération des sols.

Les valeurs de charge critique d'acidité liée à l'azote, $CL_{max}(N)$, sont directement corrélées aux valeurs de $CL_{max}(S)$ et à $CL_{min}(N)$. Les valeurs de $CL_{min}(N)$ sont déterminées d'après Party et al. (1999) à partir des valeurs d'immobilisation de l'azote dans les sols (N_i) et à partir des concentrations d'azote de l'espèce forestière et de sa production de biomasse (N_u). Vis-à-vis du comportement de l'azote dans les écosystèmes forestiers notamment en terme d'immobilisation de l'azote dans les sols (N_i), Party et al. (1999) ont défini deux cas : les écosystèmes de plaine immobilisant $150 \text{ eq ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$, et ceux d'altitude immobilisant $300 \text{ eq ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$. Les valeurs de $CL_{min}(N)$ varient sur les sites de 188 eq ha^{-1} à BC85DM, jusqu'à 723 eq ha^{-1} à BC87PC. Les sites de plaines BC85DM, BC11BE, BC64AN sont des écosystèmes pour lesquels l'immobilisation par les sols et le prélèvement par la végétation de l'azote sont faibles ($N_u < 200 \text{ eq ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$). A l'inverse, les sites BC72LA, BC71AN, BC87PC ont des valeurs de $CL_{min}(N)$ élevées, liées principalement à une capacité de prélèvement de l'azote important. Les sites d'altitudes dont les capacités d'immobilisation sont importantes ont des valeurs de $CL_{min}(N)$ élevées ($> 540 \text{ eq ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$) à l'exception de BC05CR du fait d'une faible capacité de prélèvement de l'azote ($120 \text{ eq ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$). Aucune corrélation entre N_i et N_u ne peut être établie. Dans les zones de plaines, c'est donc principalement les capacités de prélèvement d'azote par la végétation qui vont déterminer $CL_{min}(N)$. En zone de montagne ($>1000 \text{ m}$) les écosystèmes les plus sensibles sont ceux qui ont de faibles capacités de prélèvement d'azote bien que l'immobilisation soit importante.

Dans l'estimation de $CL_{max}N$, le facteur de dénitrification (f_{de}) joue un rôle. Plus le sol est considéré comme argileux, plus f_{de} sera élevé. A l'inverse, des sols drainants sont caractérisés par des valeurs de f_{de} proches de 0. Les sols les moins drainants sont trouvés pour les sites BC72LA, BC54AZ, BC08TH et BC59LO, leur potentiel de dénitrification sera donc accru. Ces sites ont par conséquent une charge critique plus élevée, et sont moins sensibles à l'acidification liée aux dépôts d'azote. Les valeurs de $CL_{max}(N)$ suivent celles de $CL_{max}(S)$. Les sites les plus sensibles à l'acidification liée aux dépôts d'azote sont BC57AB ($677 \text{ eq ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$), BC77FO ($678 \text{ eq ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$), BC40LO ($738 \text{ eq ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$). Ces sites ont des faibles valeurs d'immobilisation, des sols drainant et la végétation prélève peu d'azote.

Nous avons comparé les dépôts moyens annuels de $nssSO_4^2$, issus des retombées totales hors couvert, avec la charge critique du soufre acidifiant, $CL_{max}(S)$, et les dépôts moyens annuels de N_{tot} , issus des retombées totales hors couvert, avec la charge critique d'azote acidifiant (UBA 2004). Les dépassements des charges critiques d'acidification liées au soufre et à l'azote, pour les sols forestiers sur les sites CATAENAT ont ainsi pu être déterminés. Le calcul a été fait en utilisant les dépôts moyens pour la période 1993-2008. La fonction des charges critiques permet d'évaluer les dépassements et les scénarios de réduction des dépôts soufrés et azotés (Figure 4-8). Cette figure montre les dépassements des charges critiques d'acidité qui ne sont effectifs que sur le site BC57AB (site sensible à la fois aux dépôts soufrés et azotés) et sur le site BC40LO (sensible uniquement aux dépôts soufrés). D'autres sites se distinguent aussi comme relativement sensibles aux charges

critiques acides, mais les dépôts ne dépassent pas les charges critiques, c'est le cas en particulier de BC35LI et de BC77FO.

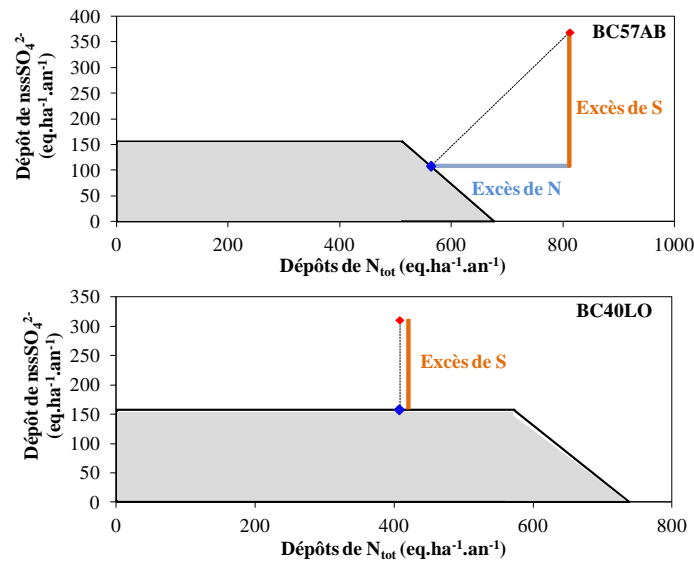


Figure 4-8 : Fonction de charges critiques d'acidité pour le soufre et l'azote sur deux sites de l'observatoire CATAENAT sur la période 1993-2008. La zone grisée définit des paires de dépôts (Sdep et Ndep) pour lesquelles il n'y a pas d'excès. Le point rouge représente les dépôts moyen annuel de nssSO₄²⁻ et N_{tot} et le point bleu indique le scénario de réduction le plus adéquat.

La position du point du site BC57AB (point rouge), défini par ces dépôts de soufre et d'azote, montre que l'acidification sur ce site est créée par les dépôts combinés de soufre et d'azote. En appliquant la méthode de la distance euclidienne, on peut remonter aux dépôts excédants de soufre et d'azote : Les excès de soufre et d'azote sont de 262 et 248 eq ha⁻¹ an⁻¹, respectivement. Ainsi, pour revenir à des dépôts de soufre et d'azote maximaux acceptables par cet écosystème, il faut limiter ces dépôts à des valeurs de 108 et 563 eq ha⁻¹ an⁻¹, respectivement. Sur le site BC40LO, les dépôts de soufre dépassent de 154 eq ha⁻¹ an⁻¹ la valeur de charge critique et devraient donc être ramenés à 157 eq ha⁻¹ an⁻¹ pour ne pas mettre l'écosystème en danger les dépôts d'azote n'étant pas considérés comme des dépôts acidifiants sur ce site.

Après examen des dépassements de charges critiques d'acidification, sur la période donnée de 1993-2008 et à partir des dépôts soufrés et azotés totaux hors couvert¹², seul un site est en dépassement selon les deux composantes.

A partir de l'historique de mesure de dépôts totaux (mesurés hors couvert forestier), les charges critiques d'acidité ont été dépassées sur trois sites (Figure 4-9) :

- Le site BC77FO a connu certaines années où les dépôts d'azote et de soufre ne dépassaient pas les charges critiques d'acidité relatives ;
- Le site BC40LO a toujours connu des dépassements depuis 1995 mais uniquement en matière de charge critique de soufre ;
- Le site BC57AB a connu des dépassements systématiques de charges critiques d'acidité liés à la fois aux dépôts de soufre et d'azote sur l'historique 1995-2007.

La combinaison des charges critiques d'acidité liées au soufre et à l'azote par l'utilisation de la fonction de charge critique permet de mettre en évidence que, depuis 1995, les dépôts de nssSO₄²⁻ et de NO₃⁻ ont toujours contribué à l'acidification du sol. Les dépassements des charges critiques d'acidité liées au soufre et à l'azote impliquent qu'à part exception des diminutions des deux composés acidifiants sont nécessaires pour atteindre un objectif de non acidification des sols. Le fait

¹² rappelons que ce dépôt total est un dépôt minimal vis-à-vis des intrants potentiels d'acidité au sol

que les charges critiques soient encore dépassées indique que le risque de dommages sur les écosystèmes forestiers par les dépôts atmosphériques est toujours présent.

Par ailleurs, il est aussi important de noter que le retour à un niveau de dépôt inférieur à la charge critique limite la menace de dégradation des écosystèmes, mais ceux pour laquelle la charge critique a été dépassée par le passé nécessitent un temps pour leur restauration (résilience) qui va bien au-delà du simple temps mis à réduire un dépôt. Certains mettront des décennies -voire ne pourront plus- retrouver leur état de fonctionnement écologique optimal initial.

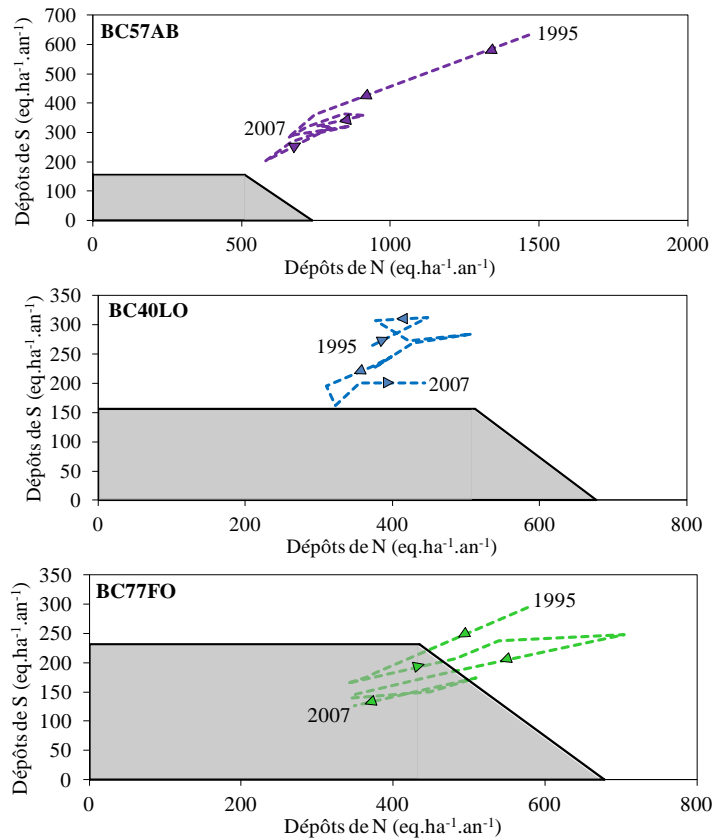


Figure 4-9 : Fonctions de charge critique d'acidité pour le soufre et l'azote sur six sites de l'observatoire CATAENAT. Le numéro 1 indique la première année de mesure des dépôts, 1995, les flèches permettent de suivre les évolutions des paires de dépôts jusqu'en 2007

3.2. Influence des changements attendus dans les dépôts sur les excès de charges critiques

D'après les résultats des évolutions de dépassements de charges critiques d'acidité au cours de la période 1995-2007, les dépôts de soufre et d'azote ont acidifié au moins une fois les sols forestiers pour trois sites parmi les 27 sites étudiés, en revanche, en moyenne sur 1993-2008, seulement deux sites ont été acidifiés. Si l'on compare la moyenne prévisionnelle 2020-2040 des dépôts hors couverts de nssSO_4^{2-} et N_{tot} aux charges critiques d'acidité, les dépassements persistent sur un site. Le Tableau représente la comparaison des dépôts moyens annuels de S et de N et des excès moyens annuels de S et de N, déterminés à partir des fonctions de charges critiques, sur les historiques 1993-2008 et 2020-2040.

Tableau 4-1 : Dépôts et excès de $nssSO_4^{2-}$ et de N_{tot} ($NO_3^- + NH_4^+$) hors couvert ($eq.ha^{-1}.an^{-1}$), au regard des fonctions de charges critiques d'acidité pour les périodes 1993-2008 et 2020-2040

Acronyme	1993-2008				2020-2040			
	$nssSO_4^{2-}$	N_{tot}	Excès de S	Excès de N	$nssSO_4^{2-}$	N_{tot}	Excès de S	Excès de N
BC40LO	311	408	154	0	125	272	0	0
BC57AB	369	812	108	563	179	562	37	35

Les dépassements en 2020-2040 sont toujours effectifs pour le site BC57AB malgré les baisses de dépôts de S et N, étudiées Figure 2-10. Les dépôts de S et de N, en 2020-2040, devraient être encore réduits de $30 eq.ha^{-1}.an^{-1}$ pour atteindre une valeur acceptable et un non dépassement au regard de la fonction de charge critique du site. Toutefois, les dépôts totaux mesurés hors couverts sont potentiellement différents des dépôts totaux sur la canopée. Ceci ne donne donc qu'une valeur minimale de dépassement s'il en est

3.3. Variations spatio-temporelles des dépassements spatialisés

1.1.6. Influence des dépôts sur les charges critiques

La sensibilité des charges critiques liées à la méthode d'estimation du dépôt sous couvert par l'utilisation du ratio Cl' a été testée à l'échelle des unités écosystémiques. La comparaison $CL_{max}S$ et $CL_{max}N$, calculés avec des dépôts bruts ou des dépôts corrigés, montre que l'utilisation du facteur de correction des dépôts (ici le ratio Cl') entraîne un changement non négligeable des valeurs de charges critiques, aussi bien pour l'azote que pour le soufre. (Figure 4-10).

Le résultat du calcul des charges critiques avec les valeurs de dépôts non corrigées montre une forte sensibilité générale des unités écosystémiques. L'application du facteur de correction des dépôts a pour conséquence de diminuer la sensibilité (augmenter les valeurs de charges critiques $CL_{max}N$ et $CL_{max}S$). En effet, la prise en compte des cations basiques ($nssBC$ corrigés) contribue à augmenter le pouvoir neutralisant des sols. Les différences de valeurs se situent principalement dans les secteurs où les sols ont un faible pouvoir tampon lié au processus d'altération (dans la forêt des Landes, par exemple). Les apports en cations basiques sur ces sols proviennent essentiellement des dépôts atmosphériques (Moncoulon et al. 2004).

L'utilisation du ratio Cl' a donc un impact important sur la capacité à neutraliser les acides et par conséquent la charge critique. La méthode de calcul des charges critiques préconise cependant d'utiliser les dépôts sous couvert afin d'évaluer les dépôts réels qui arrivent jusqu'au sol. Comme expliqué dans la partie méthodologie, à défaut de disposer de ces mesures sur l'ensemble du territoire, il a été considéré les dépôts hors couvert corrigés par le ratio Cl'.

L'évolution des charges critiques, en prenant en compte le dépôt $nssBC$ et BC corrigés, est évaluée sur les périodes 1993-1998, 1999-2004, 2005-2008 (périodes choisies pour réaliser des comparaisons cartographiques des dépôts avec le travail de Croisé et al. (2005)). A travers le nombre d'écosystèmes distribué par classe de charge critique ($CL_{max}N$ et $CL_{max}S$), il est montré ici une augmentation de la sensibilité des écosystèmes à l'acidification au cours de la période. Cette augmentation se traduit par un nombre croissant d'écosystèmes dans les classes les plus sensibles ($0-1500 eq ha^{-1} an^{-1}$) (Figure 4-11). Cette sensibilité accrue est directement liée à la réduction des dépôts de cations basiques sur la période 1993-2008 de façon concomitante à la réduction des dépôts acidifiants, entraînant une diminution paradoxale du pouvoir tampon des cations basiques apporté en association.

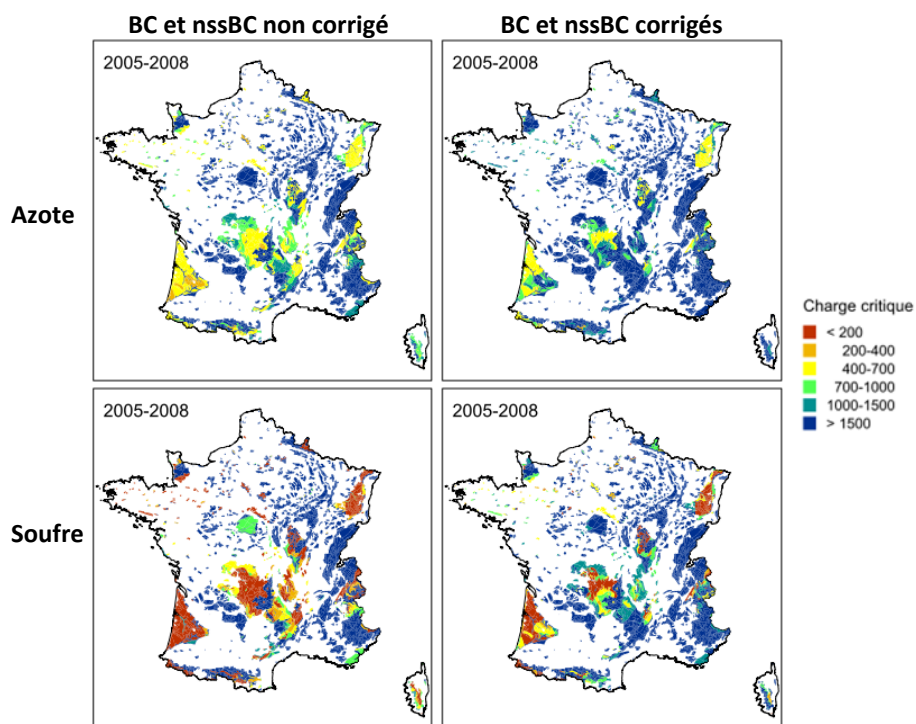


Figure 4-10 : Comparaison des charges critiques d'azote et de soufre en fonction des dépôts non corrigés (à gauche) et corrigés (à droite)

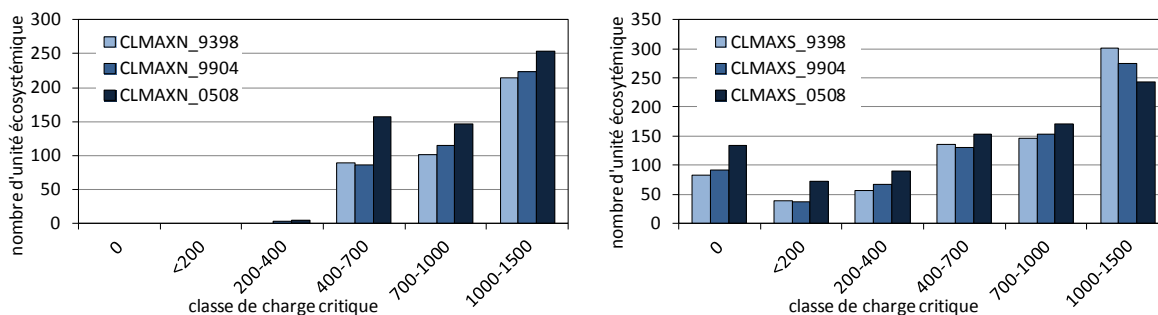


Figure 4-11 : Evolution de la distribution des charges critiques d'acidification liées à l'azote et au soufre calculées à partir des dépôts nssBC et BC corrigés sur les trois périodes entre 1993 et 2008

1.1.7. Influence des dépôts sur les dépassements de charges critiques

Le calcul des dépassements de charges critiques d'acidification par la méthode AAE (moyenne pondérée des dépassements $CL_{max,N}$ et $CL_{max,S}$ par unité écosystémique et par superficie) à l'échelle de la maille EMEP a été réalisé en considérant les dépôts bruts et les dépôts corrigés par le ratio CI^- . Ceci afin de mesurer l'influence des dépôts sur les dépassements. La correction par le ratio CI^- affecte de manière significative les charges critiques ainsi que les dépassements à l'échelle des mailles EMEP (Figure 4-12).

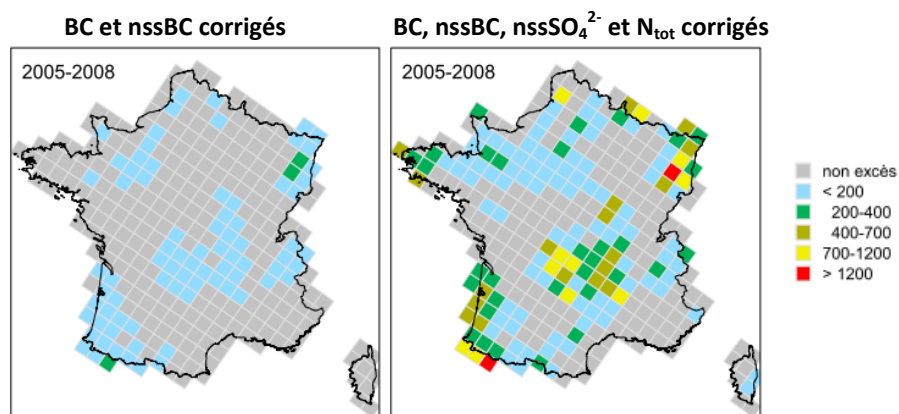


Figure 4-12 : Dépassements des charges critiques d'acidification ($\text{eq ha}^{-1} \text{an}^{-1}$) selon la méthode AAE

Nous avons considéré deux cas extrêmes présentant les valeurs de dépassement les plus faibles et les plus fortes (Figure 4-12). Dans le premier cas (carte de gauche), les dépôts de cations basiques ont été corrigés pour estimer le dépôt sous couvert et les dépassements sont calculés à partir des dépôts de soufre et azote non corrigés. Dans cette configuration, l'apport d'éléments neutralisants est important en comparaison à l'apport d'éléments acidifiants : les dépassements sont faibles, mais en contrepartie les dépôts d'éléments acidifiants au sol sont sous-estimés. Dans le second cas (carte de droite), tous les dépôts ont été corrigés, ainsi à la fois les éléments neutralisants et acidifiants sont augmentés. Le nombre de maille où les charges critiques d'acidification sont dépassées augmentent considérablement : de 28% (BC et nssBC corrigés, à gauche) à 51% (BC, nssBC, nssSO₄²⁻ et N_{tot} corrigés, à droite) des mailles sont marquées par des dépassements. De plus, les valeurs des dépassements augmentent clairement. Certaines mailles indiquent un non-excès lorsque BC et nssBC sont corrigés et manifester un excès supérieur à 700 $\text{eq ha}^{-1} \text{an}^{-1}$ lorsque s BC, nssBC, nssSO₄²⁻ et N_{tot} sont corrigés. La Bretagne, le Bassin Parisien, les Ardennes, les Vosges, le Massif Central, la façade atlantique d'Aquitaine sont les zones les plus marquées, là où l'acidité ajoutée ne peut pas être équilibrée par le pouvoir tampon. L'évaluation du dépôt sous couvert à partir de données hors couvert a donc un impact important sur les estimations du dépassement de charges critiques et les risques d'acidification des sols.

Un moyen d'explorer les effets environnementaux potentiels des dépôts de soufre et d'azote est d'utiliser la fonction des charges critiques pour définir des limitations dans les apports d'éléments acidifiants pour les récepteurs sélectionnés, ici les écosystèmes forestiers. Cette fonction indique les zones où les valeurs critiques sont dépassées (c'est à dire les écosystèmes non protégés), mais elle donne également une indication des types de contaminants à cibler dans le contrôle des émissions futures de polluants. La Figure 4-13 montre quelle réduction est à effectuer selon les éléments acidifiants en fonction des écosystèmes/des régions dans le cas où l'ensemble des dépôts ont été corrigés. La carte montre que dans le secteur des Vosges (Nord-Est), à la fois S et N doivent être réduits. Des réductions de S sont la première priorité dans la zone forestière landaise (Sud-Ouest) et la région du Mont-Aigoual (Sud Massif Central). Les dépôts de N sont à l'origine du dépassement de la charge critique d'acidification et constitue une priorité en matière de réduction des dépôts sur de nombreux écosystèmes forestiers, notamment localisés dans les Ardennes (Nord), les massifs des Vosges (NE) et du Morvan (Centre-Est), de l'Ouest et du Sud du Massif Central et de l'Ouest des Pyrénées.

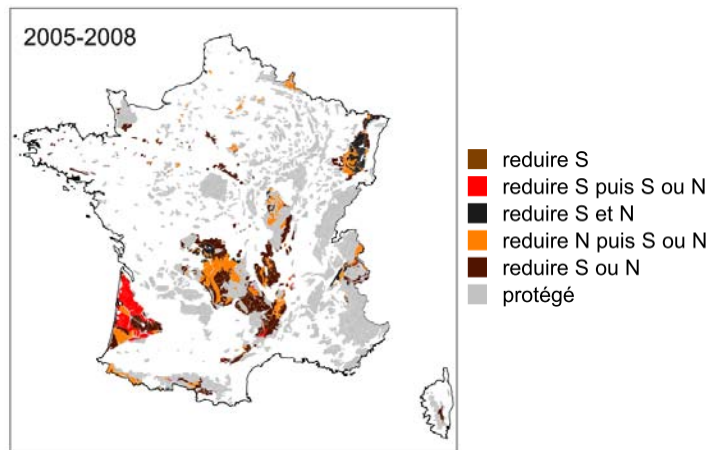


Figure 4-13 : Polluants à réduire selon les estimations de dépassement de charges critiques sur la période 2005-2008 pour la protection des unités écosystémiques dans le cas où les dépôts de BC, nssBC, nssSO₄²⁻ et N_{tot} ont été corrigés par le ratio Cl'

Avec l'ensemble des dépôts corrigés (BC, nssBC, N_{tot} et nssSO₄²⁻), environ 80 % des unités écosystémiques sont protégées. Quand seulement les dépôts de BC et nssBC sont corrigés, 95 % des unités écosystémiques sont protégées (Figure 4-14). Le choix de la méthode de correction des dépôts secs pour évaluer les intrants au sol est déterminant dans la protection des écosystèmes forestiers. De plus, les tendances sur les apports d'éléments acidifiants et neutralisants influencent la manière dont les écosystèmes doivent être protégés. Les dépôts de nssSO₄²⁻ ont significativement diminué entre 1993 et 2008, mais leur baisse et celle de l'acidité associée ne compense pas la baisse significative des dépôts de cations basiques et donc du pouvoir tampon relatif. Ainsi, dans le cas des dépôts de BC et nssBC corrigés, il y a une augmentation dans le temps du nombre d'écosystèmes sensibles aux dépôts de soufre à cause de la diminution de l'apport de pouvoir tampon via les dépôts atmosphériques (Figure 4-14, gauche). Ainsi, les réductions des émissions soufrées sont toujours une préoccupation importante pour la protection des écosystèmes. Dans le cas de l'ensemble des dépôts corrigés, il y a d'avantage d'écosystèmes où les dépôts de nssSO₄²⁻ et de N_{tot} acidifient le sol (Figure 4-14, droite).

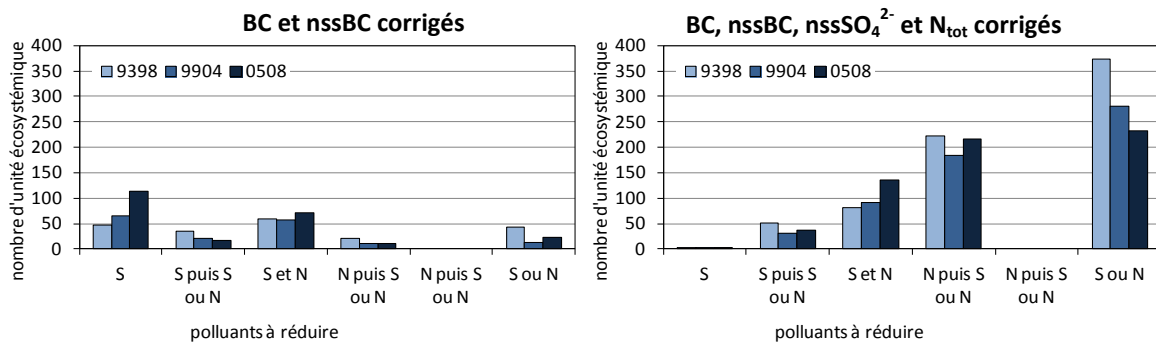


Figure 4-14 : Evolution du nombre d'écosystèmes sensibles selon la correction de BC et nssBC (à gauche) et la correction de BC, nssBC, nssSO₄²⁻ et N_{tot} (à droite), en relation avec les réductions de N et/ou de S sur les trois périodes entre 1993 et 2008

4. Conclusion

La quantification des dépôts de composés soufrés et azotés en France est importante dans l'évaluation des impacts environnementaux de l'acidification et de l'eutrophisation des écosystèmes. Des données fiables sont nécessaires pour quantifier le potentiel d'acidité et déterminer les dépassements des charges critiques, ces dernières jouant un rôle central dans les évaluations et les développements des stratégies politiques de gestion des polluants atmosphériques à travers l'Europe. Au sein des dépôts, la distinction entre les composés acidifiants et les capacités tampon a permis de mettre en évidence via le potentiel d'acidité, l'intérêt des mesures d'acides organiques et des ions bicarbonate HCO_3^- , éléments manquants actuellement dans les analyses des retombées atmosphériques. Le potentiel d'acidité, légèrement différent de l'évaluation simple des quantités de H^+ , montre un gradient Nord-Sud des propriétés acidifiantes et neutralisantes des retombées atmosphériques. L'estimation du potentiel d'acidité n'est toutefois pas adaptée pour déterminer un impact sur les écosystèmes et souligne l'intérêt de l'approche des charges critiques comme un indicateur maximal admissible par le sol.

L'approche mécanistique des charges critiques, constituée par un bilan des éléments en condition d'équilibre, détermine les impacts potentiels de la chimie des précipitations sur l'acidification des écosystèmes forestiers. La prise en compte des premiers vingt centimètres du sol n'est pas une hypothèse anodine et le calcul des charges critiques se réfère à un état statique des écosystèmes et n'intègre pas les dégradations déjà encourues, ni les délais de régénération. S'il n'y a en apparence pas de problème, à partir d'une donnée moyenne sur 20 années, certains travaux issus d'observations de solutions de sol dans les Ardennes montrent une divergence entre les mesures et les modèles de charges critiques. De plus une évolution possible des différents déterminants et de leur combinaison augmenterait ou diminuerait les dépôts, les dépassements de charges critiques et les risques d'effets « nocifs ».

Compte tenu des modes de calcul des charges critiques d'acidification et des dépassements à l'échelle des unités écosystémiques et des mailles de la grille EMEP, la prise en compte conjointe des dépôts de cations basiques et des dépôts de N et de S est un élément déterminant dans les résultats et leurs interprétations. Les modèles numériques de dépôts à grande échelle habituellement utilisés par le CCE pour calculer les excès de charges critiques, souffrent de nombreuses incertitudes (Dore et al. 2012) et la comparaison avec des cartographies de dépôts permet de mettre en évidence les lacunes de ces modèles (volet 3). Le choix des paramétrages chimiques, le calcul des dépôts totaux spatialisés et l'estimation de précipitations sont tous des facteurs qui peuvent conduire à une divergence entre les modèles dans leur estimation des dépôts d'azote et de soufre. Ces travaux ont eu pour objectif de prendre en compte les dépôts observés pour la détermination des charges critiques, d'une part, et les calculs d'excès, d'autre part. Pour simuler les dépôts sous couvert forestier une méthode de correction des dépôts a été proposée et la sensibilité de cette méthode a été discutée. Les résultats montrent qu'en dépit de la diminution des dépôts d'éléments acidifiants, la diminution des dépôts de cations basiques conduit parallèlement à une baisse du pouvoir tampon des apports acides dans les sols forestiers et donc à une augmentation de la sensibilité de certains écosystèmes.

Bien qu'ayant diminués, les dépôts atmosphériques de soufre sont encore à l'origine de l'acidification des sols dans certaines régions et constituent une priorité (forêt Landaise, sud du Massif Central). Les composés azotés ont un impact important dans les régions du nord-est de la France. Pour d'autres régions, ces composés contribuent conjointement à l'acidification. L'évaluation multi-contaminants de l'approche charges critiques a mis en évidence l'hétérogénéité des sources d'acidification. Pour certains écosystèmes, les composés soufrés sont toujours un problème et pour d'autres écosystèmes, les composés azotés et soufrés sont problématiques, avec une plus large contribution parfois du composé azoté. Avec l'ensemble des dépôts corrigés (BC , nssBC , N_{tot} et nssSO_4^{2-}), environ 80 % des unités écosystémiques sont protégés.

Malgré les changements projetés des dépôts de soufre et d'azote, les changements attendus sur les dépassements de charges critiques sont mitigés selon les sites étudiés. Plusieurs sites seront toujours acidifiés sous les contraintes climatiques et de projections d'émissions anthropiques utilisées dans ce travail. Dans notre cas, les scénarios de projections utilisés sont des scénarios d'atténuation, impliquant un constat amoindri par rapport à d'autres types de scénarios d'émissions anthropiques. Dans leur article, Posch et al. (2002) ont calculé l'impact du changement climatique sur les calculs de la sensibilité des écosystèmes forestiers aux dépôts de soufre et d'azote, à partir des charges critiques d'acidité. D'après leurs résultats, l'augmentation de la température, les modifications des régimes de précipitations et de la production primaire nette influenceraient des augmentations de charges critiques globalement en Europe. Mais ponctuellement dans certaines zones arides et montagneuses, les charges critiques diminueraient en particulier dans la zone méditerranéenne française. Cependant, en comparaison aux dépôts de soufre et d'azote, les excès de charges critiques diminueraient sous tous les scénarios utilisés par Posch et al. (2002).

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'évolution des retombées atmosphériques générées par les activités anthropiques et leurs conséquences écologiques sont, depuis ces trente dernières années, un des problèmes environnementaux majeurs. Les retombées atmosphériques peuvent constituer des puits définitifs pour les polluants atmosphériques. Leur caractérisation chimique est un indicateur des nombreux processus physico-chimiques se produisant dans l'atmosphère : les processus d'émission, le transport à longue distance des polluants, les transformations physico-chimiques, les mécanismes de dépôts humide et/ou sèche. L'étude des retombées atmosphériques permet donc d'appréhender l'évolution spatiale et temporelle de la chimie atmosphérique et la caractérisation des sources qu'elles soient anthropiques ou non. La mesure à long-terme des retombées atmosphériques est en ce sens une ressource précieuse pour examiner les changements et évaluer l'efficacité des stratégies de contrôle des émissions.

A partir d'une base de données conséquente de près de vingt ans de mesures des retombées atmosphériques acquises sur les observatoires nationaux complémentaires BAPMoN, MERA et CATAENAT, le projet de recherche SESAME du programme PRIMEQUAL « Pollution longue distance » a eu pour objectifs 1) d'étudier les liens entre les stratégies de réduction des émissions et l'évolution de la chimie des retombées atmosphériques à l'échelle du territoire national et 2) de proposer des projections en matière de dépôts atmosphériques et de risque de dépassement des charges critiques au regard de l'évolution des politiques de réduction des émissions.

Compte tenu de la différenciation des modes de fonctionnements des observatoires, une première analyse descriptive et comparative a été nécessaire pour garantir la représentativité des données exploitées ultérieurement. L'utilisation des approches de modélisation sources-récepteur et récepteur-orienté a permis d'identifier et de localiser des principales typologies de sources à l'origine des retombées atmosphériques. Des méthodes statistiques non-paramétriques ont été appliquées aux longues séries de données pour étudier les tendances sur les espèces mesurées. En vue de proposer des prévisions de retombées atmosphériques à l'horizon des années 2020-2040, un modèle statistique a été construit, pas à pas, après identification des déterminants et en combinant différents scénarios prédictifs des émissions anthropiques de polluants et des hauteurs de précipitation. Pour simuler les dépôts sous couvert forestier, une méthode de correction des dépôts a été proposée et la sensibilité de cette méthode a été discutée. Une approche géostatistique a permis d'obtenir des cartes d'observations comparables aux cartographies issues d'un modèle déterministe. De manière originale, les calculs de dépassements ont ainsi pu être réalisés à partir de cartes de dépôts mesurés.

L'analyse des mesures de retombées atmosphériques issues des observatoires a permis de différencier les influences climatiques agissant sur les sites de mesure selon leur situation géographique et altimétrique. L'influence anthropique liée à leurs émissions crée des contrastes régionaux et saisonniers dans la composition chimique des retombées atmosphériques. Les sites localisés dans la partie nord du territoire présentent des composantes anthropiques fortes (NSSO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ et H^+). Les retombées atmosphériques acides en France, sont principalement liées aux émissions anthropiques du Nord de l'Europe et des zones à fort trafic maritime. Les contrastes saisonniers importants ont été mis en lien avec les variations d'intensité des différentes sources et la capacité oxydante de l'atmosphère plus importante en période chaude. Les retombées atmosphériques sont aussi sous l'influence de la matière particulaire d'origine terrigène et des aérosols anthropiques qui neutralisent les ions participant à l'acidité.

Les réglementations issues de la Convention sur la Pollution Atmosphérique Transfrontière à Longue Distance, révisées courant 2011, en matière de réduction des quantités d'émission de SO_2 et de NO_x ont eu un impact quantifiable sur la composition chimique des retombées atmosphériques de la

période 1995-2007. Le lien entre la forte diminution des émissions de SO_2 émises par les pays du domaine EMEP et la diminution significative des dépôts de nssSO_4^{2-} dans les retombées atmosphériques mesurées de 1995 à 2007, apparaît comme relativement linéaire. Bien qu'ayant diminués, les dépôts atmosphériques de soufre sont encore à l'origine de l'acidification des sols dans certaines régions et constituent une priorité (forêt Landaise, sud du Massif Central). Ces travaux mettent en évidence le lien non linéaire entre la baisse des quantités d'émission de NO_x et l'absence d'évolution significative des ions NO_3^- dans la composition chimique des retombées atmosphériques sur la période 1995-2007. L'application des réglementations en matière de diminution des quantités d'émission de NH_3 semble avoir un lien avec les tendances observées en France. Des baisses significatives sont observées dans les concentrations de NH_4^+ à l'ouest, dans le nord et le nord-est du territoire. Ces diminutions sont gouvernées par les baisses significatives dans les concentrations estivales. En dépit de la diminution des dépôts d'éléments acidifiants, la diminution des dépôts de cations basiques conduit parallèlement à une baisse du pouvoir tampon des apports acides dans les sols forestiers et donc à une augmentation de la sensibilité de certains écosystèmes.

A l'horizon 2020-2040, les changements projetés des dépôts de nssSO_4^{2-} indiquent une baisse de 50% par rapport aux dépôts mesurés sur la période 1990-2008. Ces travaux mettent en évidence l'absence d'évolution significative des ions NO_3^- dans la composition chimique des retombées atmosphériques sur la période 1995-2007. L'ion acidifiant NO_3^- , coresponsable des dépassements actuels de charges critiques d'acidité, serait susceptible d'être en augmentation dans le futur, à l'horizon 2020-2040. L'augmentation des quantités d'émission de NH_3 projetées à l'horizon 2020-2040 est supposée faire augmenter les dépôts de NH_4^+ , jouant un rôle ambiguë car il neutralise effectivement le pH en solution et constitue un ion acidifiant pour les écosystèmes terrestres, qu'il soit absorbé par la végétation ou lixivié après nitrification dans les couches superficielles.

L'évaluation multi-contaminants de l'approche charges critiques a permis de mettre en évidence l'hétérogénéité des sources d'acidification. Les modèles numériques de dépôts à grande échelle habituellement utilisés par le CCE pour calculer les excès de charges critiques, souffrent de nombreuses incertitudes et la comparaison avec des cartographies de dépôts permet de mettre en évidence des lacunes dans ces modèles et de discuter de la représentativité des sites de mesure. Dans les régions méditerranéennes, les dépôts acidifiants de NO_3^- estimés par le modèle EMEP manquent de cohérence avec ceux observés sur les sites ruraux. Les résultats démontrent aussi un faible accord entre les dépôts d'azote réduit modélisés par EMEP et la spatialisation des dépôts de NH_4^+ observés, en particulier sur la zone ouest du territoire.

Au regard des résultats, la plupart des objectifs ont été atteints. Toutefois, il reste un travail de valorisation scientifique essentiel qui est en cours de réalisation avec la rédaction d'articles suivant la stratégie présentée en Annexe 1.

La démarche suivie dans ce projet collaboratif et les résultats obtenus permettent à ce stade de dégager des perspectives de travail prometteuses :

► L'amélioration de la méthode de détection et d'estimation des tendances avec la méthode Sen Mann-Kendall. Dans le cas des hauteurs de précipitation, cette méthodologie souffre de la période restreinte de mesure, ne permettant pas de conclure sur un lien avec le changement climatique. Par ailleurs, il serait intéressant de pouvoir détecter et estimer des tendances homogènes spatialement et de connaître l'influence des évolutions des hauteurs de précipitation sur ces tendances.

► Le choix optimal de la structure de base (linéaire vs non linéaire) des modèles de prévisions pourrait être également envisagé afin de comparer les résultats à ceux obtenus avec la structure linéaire.

- ▶ L'application des scénarios de dépôts obtenus par le modèle statistique prévisionnel aux calculs de dépassements des charges critiques d'acidité est novateur dans le domaine de l'estimation de l'impact sur les écosystèmes des composés soufrés et azotés. Cependant, les dégradations déjà encourues ou les délais de régénération ne sont pas identifiés par l'approche mécanistique du calcul des charges critiques d'acidité. Il serait donc d'autant plus intéressant de pouvoir comparer nos résultats prédictifs aux charges cibles calculées par Moncoulon et al. (2007).
- ▶ S'agissant de la modélisation source-récepteur, une meilleure spéciation de la chimie des retombées atmosphériques (métaux lourds, espèces organiques, concentrations de HCO_3^- , analyse isotopique) permettrait sans doute d'affiner l'identification des sources. La méthode récepteur-orienté pourrait être optimisée avec, par exemple, la prise en compte des événements pluvieux et des émissions sur le trajet de la masse d'air.
- ▶ L'identification des liens entre les phénomènes de pollution et météorologiques exceptionnels et extrêmes comme les occurrences d'évènements sahariens ou de fortes pollutions, les pluies intenses ou l'absence de pluies, ainsi que les variations NAO apporterait aussi des informations essentielles à la compréhension des processus impliquant les retombées atmosphériques et leurs effets sur les écosystèmes.

BIBLIOGRAPHIE

- Aherne, J. and E. P. Farrell (2002). "Deposition of sulphur, nitrogen and acidity in precipitation over Ireland: chemistry, spatial distribution and long-term trends." Atmospheric Environment **36**(8): 1379-1389.
- Akbal, F., L. Gurel, T. Bahadir, I. Guler, G. Bakan and H. Buyukgungor (2011). "Multivariate statistical techniques for the assessment of surface water quality at the Mid-Black sea coast of Turkey." Water Air and Soil Pollution **216**(1-4): 21-37.
- Aleksic, N., K. Roy, G. Sistla, J. Dukett, N. Houck and P. Casson (2009). "Analysis of cloud and precipitation chemistry at Whiteface Mountain, NY." Atmospheric Environment **43**(17): 2709-2716.
- Amann, M., J. Borcken-Kleefeld, J. Cofala, C. J. Heyes, Z. Klimont, P. Rafaj, P. Purohit, W. Schopp and W. Winiwarter (2012). Future emissions of air pollutants in Europe - Current Legislation baseline and the scope for further reductions. Service Contract on Monitoring and Assessment of Sectorial Implementation Actions. TSAP Report 1, International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA), Laxenburg, Austria.
- Anderson, K. and J. Downing (2006). "Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen, phosphorus and silicon in an agricultural region." Water, Air, and Soil Pollution **176**(1-4): 351-374.
- André, F., M. Jonard and Q. Ponette (2007). "Influence of meteorological factors and polluting environment on rain chemistry and wet deposition in a rural area near Chimay, Belgium." Atmospheric Environment **41**(7): 1426-1439.
- Andreae, M. O. and D. Rosenfeld (2008). "Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols." Earth-Science Reviews **89**(1-2): 13-41.
- Aneja, V. P., J. P. Chauhan and J. T. Walker (2000). "Characterization of atmospheric ammonia emissions from swine waste storage and treatment lagoons." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **105**(D9): 11535-11545.
- Angeli, N., E. Dambrine, J. P. Boudot, T. Nedeltcheva, F. Guérold, G. Tixier, A. Probst, J. P. Party, B. Pollier and G. Bourrié (2009). "Evaluation of streamwater composition changes in the Vosges Mountains (NE France): 1955-2005." Science of The Total Environment **407**(14): 4378-4386.
- Anttila, P., P. Paatero, U. Tapper and O. Järvinen (1995). "Source identification of bulk wet deposition in Finland by positive matrix factorization." Atmospheric Environment **29**(14): 1705-1718.
- Antweiler, R. C. and H. E. Taylor (2008). "Evaluation of statistical treatments of left-censored environmental data using coincident uncensored data sets: I. Summary statistics." Environmental Science & Technology **42**(10): 3732-3738.
- Armstrong, M. (1998). Basic linear geostatistics. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag.
- Avila, A. and M. Alarcon (1999). "Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in NE Spain." Atmospheric Environment **33**(11): 1663-1677.
- Avila, A., M. Alarcon and I. Queralt (1998). "The chemical composition of dust transported in red rains - its contribution to the biogeochemical cycle of a holm oak forest in Catalonia (Spain)." Atmospheric Environment **32**(2): 179-191.
- Avila, A., R. Molowny-Horas, B. S. Gimeno and J. Penuelas (2010). "Analysis of decadal time series in wet N concentrations at five rural sites in NE Spain." Water Air and Soil Pollution **207**(1-4): 123-138.
- Avila, A., I. Queralt-Mitjans and M. Alarcón (1997). "Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **102**(D18): 21977-21996.
- Balestrini, R., S. Arisci, M. C. Brizzio, R. Mosello, M. Rogora and A. Tagliaferri (2007). "Dry deposition of particles and canopy exchange: comparison of wet, bulk and throughfall deposition at five forest sites in Italy." Atmospheric Environment **41**(4): 745-756.

- Barmpadimos, I., J. K. Keller, J., D. Oderbolz, C. Hueglin and A. S. H. Prévôt (2012). "One decade of parallel fine (PM_{2.5}) and coarse (PM₁₀-PM_{2.5}) particulate matter measurements in Europe: trends and variability." Atmospheric Chemistry and Physics **12**(7): 3189-3203.
- Barnett, V. and T. Lewis (1994). Outliers in statistical data. New York, Wiley.
- Barrett, K. (1998). "Oceanic ammonia emissions in Europe and their transboundary fluxes." Atmospheric Environment **32**(3): 381-391.
- Becker, R. A., J. M. Chambers and A. R. Wilks (1988). The new S language, Wadsworth & Brooks/Cole.
- Bergametti, G., A.-L. Dutot, P. Buat-Ménard, R. Losno and E. Remoudaki (1989). "Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the northwestern Mediterranean." Tellus B **41B**(3): 353-361.
- Bergametti, G., L. Gomes, G. Coudé-Gaussen, P. Rognon and M.-N. Le Coustumer (1989). "African dust observed over Canary Islands: Source-regions identification and transport pattern for some summer situations." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **94**(D12): 14855-14864.
- Boé, J. (2007). Changement global et cycle hydrologique: une étude de régionalisation sur la France, Université Paul Sabatier Toulouse III. **Thèse de Doctorat**.
- Boé, J., L. Terray, E. Martin and F. Habets (2009). "Projected changes in components of the hydrological cycle in French river basins during the 21st century." Water Resource Research **45**(8): W08426.
- Bonneau, A., Dambrine E, C. Aschan and G. Nourrisson (1992). "Apport de pollution et de nutriments aux peuplements forestiers par l'atmosphère: intensité et variations dans le Massif vosgien." Courrier de la Cellule Environnement **16**: 27-34.
- Bourcier, L., K. Sellegri, P. Chausse, J. Pichon and P. Laj (2012). "Seasonal variation of water-soluble inorganic components in aerosol size-segregated at the puy de Dôme station (1,465 m a.s.l.), France." Journal of Atmospheric Chemistry **69**(1): 47-66.
- Bouwman, A., D. Van Vuuren, R. Derwent and M. Posch (2002). "A Global Analysis of Acidification and Eutrophication of Terrestrial Ecosystems." Water, Air, & Soil Pollution **141**(1): 349-382.
- Bouya, D., C. Myttenaere, F. Weissen and H. J. Van Praag (1999). "Needle permeability of Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) as influenced by magnesium nutrition." Belgian Journal of Botany **132**(2): 105-118.
- Box, G. E. P. and G. M. Jenkins (1976). Time series analysis: forecasting and control. San Francisco, Holden-day Inc.
- Brands, S., S. Herrera, D. San-Martín and J. Gutiérrez (2011). "Validation of the ENSEMBLES global climate models over southwestern Europe using probability density functions, from a downscaling perspective." Climate Research **48**(2-3): 145-161.
- Brunetti, M., M. Colacino, M. Maugeri and T. Nanni (2001). "Trends in the daily intensity of precipitation in Italy from 1951 to 1996." International Journal of Climatology **21**(3): 299-316.
- Brydges, T. G. and P. W. Summers (1989). "The acidifying potential of atmospheric deposition in Canada." Water, Air, & Soil Pollution **43**(3): 249-263.
- Buishand, T. A., G. De Martino, J. N. Spreeuw and T. Brandsma (2012). "Homogeneity of precipitation series in the Netherlands and their trends in the past century." International Journal of Climatology: n/a-n/a.
- Calvert, J. G. and W. R. Stockwell (1984). Mechanism and rates of the gas-phase oxidations of sulfur dioxide and nitrogen oxides in the atmosphere, Las Vegas, NV, USA.
- Calvo, A. I., F. J. Olmo, H. Lyamani, L. Alados-Arboledas, A. Castro, M. Fernandez-Raga and R. Fraile (2010). "Chemical composition of wet precipitation at the background EMEP station in Viznar (Granada, Spain) (2002-2006)." Atmospheric Research **96**(2-3): 408-420.
- Calvo, A. I., V. Pont, F. J. Olmo, A. Castro, L. Alados-Arboledas, A. M. Vicente, M. Fernandez-Raga and R. Fraile (2012). "Air masses and weather types: a useful tool for characterizing precipitation chemistry and wet deposition." Aerosol and Air Quality Research **12**: 856-878.
- Caseiro, A., H. Bauer, C. Schmidl, C. A. Pio and H. Puxbaum (2009). "Wood burning impact on PM₁₀ in three Austrian regions." Atmospheric Environment **43**(13): 2186-2195.

- Celle-Jeanton, H., Y. Travi, M. D. Loye-Pilot, F. Huneau and G. Bertrand (2009). "Rainwater chemistry at a Mediterranean inland station (Avignon, France): local contribution versus long-range supply." Atmospheric Research **91**(1): 118-126.
- Cénac, N. and M. Zéphoris (1992). Une décennie de surveillance de l'acidité des précipitations en France, Ministère de l'Équipement, du Logement et des Transports, Direction de la Météorologie nationale, Trappes. **Note technique n° 29**: 39 p.
- Cess, R. D., G. L. Potter, J. P. Blanchet, G. J. Boer, A. D. Del Genio, M. Déqué, V. Dymnikov, V. Galin, W. L. Gates, S. J. Ghan, J. T. Kiehl, A. A. Lacis, H. Le Treut, Z. X. Li, X. Z. Liang, B. J. McAvaney, V. P. Meleshko, J. F. B. Mitchell, J. J. Morcrette, D. A. Randall, L. Rikus, E. Roeckner, J. F. Royer, U. Schlese, D. A. Sheinin, A. Slingo, A. P. Sokolov, K. E. Taylor, W. M. Washington, R. T. Wetherald, I. Yagai and M. H. Zhang (1990). "Intercomparison and Interpretation of Climate Feedback Processes in 19 Atmospheric General Circulation Models." Journal of Geophysical Research **95**(D10): 16601-16615.
- Chandra Mouli, P., S. Venkata Mohan and S. J. Reddy (2005). "Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition." Atmospheric Environment **39**(6): 999-1008.
- Charlson, R. J. and H. Rodhe (1982). "Factors controlling the acidity of natural rainwater." Nature **295**(5851): 683-685.
- Charron, A., P. Coddeville, S. Sauvage, J. C. Galloo and R. Guillermo (2001). "Possible source areas and influential factors for sulphur compounds in Morvan, France." Atmospheric Environment **35**(8): 1387-1393.
- Charron, A., C. Degrendele, B. Laongsri and R. M. Harrison (2013). "Receptor modelling of secondary and carbonaceous particulate matter at a southern UK site." Atmospheric Chemistry and Physics **13**: 1879-1894.
- Charron, A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J. C. Galloo and R. Guillermo (1998). "Intercomparison between three receptor-oriented models applied to acidic species in precipitation." Science of The Total Environment **223**(1): 53-63.
- Charron, A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J. C. Galloo and R. Guillermo (2000). "A study of the source-receptor relationships influencing the acidity of precipitation collected at a rural site in France." Atmospheric Environment **34**(22): 3665-3674.
- Chattopadhyay, G., S. Chattopadhyay and P. Chakraborty (2012). "Principal component analysis and neurocomputing-based models for total ozone concentration over different urban regions of India." Theoretical and Applied Climatology **109**(1): 221-231.
- Chiapello, I. and C. Moulin (2002). "TOMS and METEOSAT satellite records of the variability of Saharan dust transport over the Atlantic during the last two decades (1979–1997)." Geophysical Research Letters **29**(8): 17-11-17-14.
- CITEPA (2012). Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France - séries sectorielles et analyses étendues, Rapport National d'Inventaire, CITEPA: mise à jour avril 2012, 2336 p.
- Clarisse, L., C. Clerbaux, F. Dentener, D. Hurtmans and P.-F. Coheur (2009). "Global ammonia distribution derived from infrared satellite observations." Nature Geosci **2**(7): 479-483.
- Coddeville, P., A. Charron, H. Plaisance and J. C. Galloo (2002). "Détermination à l'aide d'un modèle récepteur des zones sources à l'origine des concentrations mesurées dans les précipitations collectées en trois sites du réseau MERA (France). ." Revue des Sciences de l'Eau **15** (Spécial): 205-227.
- Colette, A., C. Granier, Ø. Hodnebrog, H. Jakobs, A. Maurizi, A. Nyiri, B. Bessagnet, A. D'Angiola, M. D'Isidoro, M. Gauss, F. Meleux, M. Memmesheimer, A. Mieville, L. Rouil, F. Russo, S. Solberg, F. Stordal and F. Tampieri (2011). "Air quality trends in Europe over the past decade: a first multi-model assessment." Atmospheric Chemistry and Physics **11**(11657-11678).
- Croisé, L., E. Ulrich, P. Duplat and O. Jaquet (2005). "Two independent methods for mapping bulk deposition in France." Atmospheric Environment **39**(21): 3923-3941.

- Cros, B., P. Durand, H. Cachier, P. Drobinski, E. Frejafon, C. Kottmeier, P. E. Perros, V. H. Peuch, J. L. Ponche, D. Robin, F. Said, G. Toupance and H. Wortham (2004). "The ESCOMPTE program: an overview." Atmospheric Research **69**(3-4): 241-279.
- Dambrine, E., E. Ulrich, N. Cénac, P. Durand, T. Gauquelin, P. Mirabel, C. Nys, A. Probst, J. Ranger and M. Zéphoris (1995). Atmospheric deposition in France and possible relation with forest decline. Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains, Springer Berlin Heidelberg: 177-200.
- Dayan, U. and D. Lamb (2008). "Influences of atmospheric circulation on the variability of wet sulfate deposition." International Journal of Climatology **28**(10): 1315-1324.
- de Meij, A., M. Krol, F. Dentener, E. Vignati, C. Cuvelier and P. Thunis (2006). "The sensitivity of aerosol in Europe to two different emission inventories and temporal distribution of emissions." Atmospheric Chemistry and Physics **6**(12).
- de Vos, T. and L. Zhang (2012). "High resolution mapping of total deposition of acidifying pollutants." Atmospheric Environment **57**(0): 80-90.
- de Vries, W. and M. Posch (2011). "Modelling the impact of nitrogen deposition, climate change and nutrient limitations on tree carbon sequestration in Europe for the period 1900-2050." Environmental Pollution **159**(10): 2289-2299.
- Delhomme, J. P. (1976). Applications de la théorie des variables régionalisées dans les sciences de l'eau (variabilité spatiale des grandeurs hydroclimatiques et hydrogéologiques et précision de leur connaissance). Ecole des Mines de Paris, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 **Thèse de Doctorat**.
- Déqué, M. (2007). "Frequency of precipitation and temperature extremes over France in an anthropogenic scenario: Model results and statistical correction according to observed values." Global and Planetary Change **57**(1-2): 16-26.
- Derexel, M. P. (1991). Etude des caractéristiques physico-chimiques des hydrométéores dans le massif Vosgien, Université Louis Pasteur. **Thèse de Doctorat**.
- Derwent, R., D. S. Stevenson, R. M. Doherty, W. J. Collins, M. G. Sanderson, C. E. Johnson, J. Cofala, R. Mechler, M. Amann and F. Dentener (2005). "The contribution from shipping emissions to air quality and acid deposition in Europe." Ambio **34**(1): 54-59.
- Dore, A. J., M. Kryza, S. Hallsworth, V. J. D. Keller, M. Vieno and M. A. Sutton (2012). "The influence of model grid resolution on estimation of national scale nitrogen deposition and exceedance of critical loads." Biogeosciences **9**: 1597-1609.
- Driscoll, C. T., G. B. Lawrence, A. J. Bulger, T. J. Butler, C. S. Cronan, C. Eagar, K. F. Lambert, G. E. Likens, J. L. Stoddard and K. C. Weathers (2001). "Acidic Deposition in the Northeastern United States: Sources and Inputs, Ecosystem Effects, and Management Strategies." Bioscience **51**(3): 180-198.
- Droesbeke, J. J., M. Lejeune and G. Saporta (2006). Analyse statistique des données spatiales, Editions TECHNIP.
- Dulac, F., D. Tanré, G. Bergametti, P. Buat-Ménard, M. Desbois and D. Sutton (1992). "Assessment of the African airborne dust mass over the western Mediterranean Sea using Meteosat data." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **97**(D2): 2489-2506.
- Dupuy, D. and C. Helbert (2011). "DiceEval: Construction and evaluation of metamodels." R package version 1.1.1: <http://CRAN.R-project.org/package=DiceEval>.
- EMEP (1996). EMEP manual for sampling and chemical analysis. **EMEP/CCC-Report 1/95 O-7726**: 303 p.
- EMEP (2011). Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe in 2009. EMEP Status Report 1/2011.
- EMEP/CEIP (2012). Emission data reported to CLRTAP in 2012.
- Endresen, O., E. Sorgard, H. L. Behrens, P. O. Brett and I. S. A. Isaksen (2007). "A historical reconstruction of ships' fuel consumption and emissions." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **112**(D12301): 1-17.

- Erisman, J. W. and G. P. J. Draaijers (1995). Atmospheric deposition in relation to acidification and eutrophication, Studies in Environmental Science, Elsevier.
- EURACHEM (2000). Guide EURACHEM/CITAC, Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques. Guide CITAC, 4: 121.
- Eyring, V., I. S. A. Isaksen, T. Berntsen, W. J. Collins, J. J. Corbett, O. Endresen, R. G. Grainger, J. Moldanova, H. Schlager and D. S. Stevenson (2010). "Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping." Atmospheric Environment **44**(37): 4735-4771.
- Fagerli, H. and W. Aas (2008). "Trends of nitrogen in air and precipitation: Model results and observations at EMEP sites in Europe, 1980-2003." Environmental Pollution **154**(3): 448-461.
- Fowler, D., R. Smith, J. Muller, J. N. Cape, M. Sutton, J. Erisman and H. Fagerli (2007). "Long Term Trends in Sulphur and Nitrogen Deposition in Europe and the Cause of Non-linearities." Water, Air, & Soil Pollution: Focus **7**(1): 41-47.
- Fowler, D., R. I. Smith, J. B. A. Muller, G. Hayman and K. J. Vincent (2005). "Changes in the atmospheric deposition of acidifying compounds in the UK between 1986 and 2001." Environmental Pollution **137**(1): 15-25.
- Frei, C. and C. Schär (1998). "A precipitation climatology of the Alps from high-resolution rain-gauge observations." International Journal of Climatology **18**(8): 873-900.
- Freney, E. J., K. Sellegri, F. Canonaco, J. Boulon, M. Hervo, R. Weigel, J. M. Pichon, A. Colomb, A. S. H. Prevot and P. Laj (2011). "Seasonal variations in aerosol particle composition at the puy-de-Dome research station in France." Atmospheric Chemistry and Physics **11**(24): 13047-13059.
- Galloway, J. N. and G. E. Likens (1976). "Calibration of collection procedures for the determination of precipitation chemistry." Water, Air, & Soil Pollution **6**(2): 241-258.
- Galloway, J. N., G. E. Likens and E. S. Edgerton (1976). "Acid Precipitation in the Northeastern United States: pH and Acidity." Science (New York, N.Y.) **194**(4266): 722-724.
- Galloway, J. N., G. E. Likens, W. C. Keene and J. M. Miller (1982). "The composition of precipitation in remote areas of the world." Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres **87**(NC11): 8771-8786.
- Galy-Lacaux, C., D. Laouali, L. Descroix, N. Gobron and C. Lioussé (2009). "Long term precipitation chemistry and wet deposition in a remote dry savanna site in Africa (Niger)." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(5): 1579-1595.
- Geels, C., H. V. Andersen, C. A. Skjoth, J. H. Christensen, T. Ellermann, P. Lofstrom, S. Gyldenkaerne, J. Brandt, K. M. Hansen and L. Frohn (2012). "Improved modelling of atmospheric ammonia over Denmark using the coupled modelling system DAMOS." Biogeosciences **9**: 2625-2647.
- Geßler, A., M. Rienks and H. Rennenberg (2002). "Stomatal uptake and cuticular adsorption contribute to dry deposition of NH₃ and NO₂ to needles of adult spruce (*Picea abies*) trees." New Phytologist **156**(2): 179-194.
- Gilbert, R. O. (1987). Statistical methods for environmental pollution monitoring. New-York, John Wiley & Sons, Inc.
- Hamaoui-Laguel, L., F. Meleux, M. Beekmann, B. Bessagnet, S. Genermont, P. Cellier and L. Letinois (2012). "Improving ammonia emissions in air quality modelling for France." Atmospheric Environment In Press(<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.08.002>).
- Hao, J., S. Wang, B. Liu and K. He (2000). Designation of acid rain and SO₂ control zones and control policies in China. Journal of Environmental Science and Health, Part A, Taylor & Francis. **35**: 1901-1914.
- Haren, R., G. Oldenborgh, G. Lenderink, M. Collins and W. Hazeleger (2012). "SST and circulation trend biases cause an underestimation of European precipitation trends." Climate Dynamics **40**(1-2): 1-20.
- Heald, C. L., J. L. Collett Jr, T. Lee, K. B. Benedict, F. M. Schwandner, Y. Li, L. Clarisse, D. R. Hurtmans, M. Van Damme, C. Clerbaux, P. F. Coheur, S. Philip, R. V. Martin and H. O. T. Pye (2012). "Atmospheric ammonia and particulate inorganic nitrogen over the United States." Atmospheric Chemistry and Physics **12**(21): 10295-10312.

- Helsel, D. R. (2005). Nondetects and data analysis: Statistics for censored environmental data. New Jersey, Wiley.
- Hettelingh, J. P., M. Posch, P. A. M. De Smet and R. J. Downing (1995). "The use of critical loads in emission reduction agreements in Europe." Water, Air, & Soil Pollution **85**(4): 2381-2388.
- Hettelingh, J. P., M. Posch, J. Slootweg and A. C. Le Gall (2011). Revision of the Gothenburg protocol: environmental effects of GAINS scenarios developed during summer 2011. Modelling critical thresholds and temporal changes of geochemistry and vegetation diversity - CCE Status Report 2011. M. Posch, Slootweg, J., Hettelingh, J.P., : 13-27.
- Hole, L. and M. Engardt (2008). "Climate change impact on atmospheric nitrogen deposition in northwestern Europe: a model study." AMBIO: A Journal of the Human Environment **37**(1): 9-17.
- Honoré, C., L. Rouïl, R. Vautard, M. Beekmann, B. Bessagnet, A. Dufour, C. Elichegaray, J.-M. Flaud, L. Malherbe, F. Meleux, L. Menut, D. Martin, A. Peuch, V.-H. Peuch and N. Poisson (2008). "Predictability of European air quality: Assessment of 3 years of operational forecasts and analyses by the PREV'AIR system." Journal of Geophysical Research **113**(D4): D04301.
- Hopke, P. K. (2003). "Recent developments in receptor modeling." Journal of Chemometrics **17**(5): 255-265.
- ICPF (2010). Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests.
- IPCC (2007). Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change P. Forster, Ramaswamy, V., Artaxo, P., Bernsten, T. K., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., Van Dorland, R. [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Izquierdo, R., A. Avila and M. Alarcon (2012). "Trajectory statistical analysis of atmospheric transport patterns and trends in precipitation chemistry of a rural site in NE Spain in 1984-2009." Atmospheric Environment **61**(0): 400-408.
- Jaquet, O. (2006). Cartographie géostatistique multivariable : dépôts atmosphériques 1999-2004, AF-Consult Switzerland Ltd. **Report 3826/001**: 43 p.
- Jericevic, A., L. Kraljevic, B. Grisogono, H. Fagerli and Z. Vecenaj (2010). "Parameterization of vertical diffusion and the atmospheric boundary layer height determination in the EMEP model." Atmospheric Chemistry and Physics **10**(2): 341-364.
- Johns, T., J. F. Royer, I. Höschel, H. Huebener, E. Roeckner, E. Manzini, W. May, J. L. Dufresne, O. Otterå, D. van Vuuren, D. Salas y Melia, M. Giorgetta, S. Denvil, S. Yang, P. Fogli, J. Körper, J. Tjiputra, E. Stehfest and C. Hewitt (2011). "Climate change under aggressive mitigation: the ENSEMBLES multi-model experiment." Climate Dynamics **37**(9): 1975-2003.
- Joly, D., T. Brossard, H. Cardot, J. Cavailles, M. Hilal and P. Wavresky (2010). "Les types de climats en France, une construction spatiale." Cybergeo : European Journal of Geography, Cartographie, Imagerie, SIG(article 501).
- Keene, W. C., A. A. P. Pszeny, J. N. Galloway and M. E. Hawley (1986). "Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation." Journal of Geophysical Research **91**(D6): 6647-6658.
- Klein Tank, A. M. G. and G. P. Konnen (2003). "Trends in indices of daily temperature and precipitation extremes in Europe 1946-1999." Journal of Climate **16**(22): 3665-3680.
- Konovalov, I. B., M. Beekmann, F. Meleux, A. Dutot and G. Foret (2009). "Combining deterministic and statistical approaches for PM10 forecasting in Europe." Atmospheric Environment **43**(40): 6425-6434.
- Kulshrestha, U. C., A. K. Sarkar, S. S. Srivastava and D. C. Parashar (1995). "Wet-only and bulk deposition studies at New Delhi (India)." Water, Air, and Soil Pollution **85**(4): 2137-2142.

- Lahaye de Micheaux, P., R. Drouilhet and B. Lique (2011). Le logiciel R : maîtriser le langage : effectuer des analyses statistiques, Springer Paris.
- Langner, J., R. Bergstrom and V. Foltescu (2005). "Impact of climate change on surface ozone and deposition of sulphur and nitrogen in Europe." Atmospheric Environment **39**(6): 1129-1141.
- Latysh, N. and G. Wetherbee (2012). "Improved mapping of National Atmospheric Deposition Program wet-deposition in complex terrain using PRISM-gridded data sets." Environmental Monitoring and Assessment **184**(2): 913-928.
- Lebart, L., M. Piron and A. Morineau (2006). Statistique exploratoire multidimensionnelle (visualisation et inférence en fouille de données), Dunod.
- Leeuwen, E. P. v., C. Potma, G. P. J. Draaijers, J. W. Erisman and W. A. J. v. Pul (1995). European deposition maps based on measurements. N. I. o. P. H. a. t. Environmnet. Bilthoven, The Netherlands: 73.
- Lehmann, C. M. B., V. C. Bowersox, R. S. Larson, S. M. Larson, P. Brimblecombe, H. Hara, D. Houle and M. Novak (2007). Monitoring long-term trends in sulfate and ammonium in US precipitation: results from the National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network. Acid Rain - Deposition to Recovery. P. Brimblecombe, H. Hara, D. Houle and M. Novak, Springer Netherlands: 59-66.
- Lehmann, C. M. B., V. C. Bowersox and S. M. Larson (2005). "Spatial and temporal trends of precipitation chemistry in the United States, 1985-2002." Environmental Pollution **135**(3): 347-361.
- Lenderink, G., E. Meijgaard and F. Selten (2009). "Intense coastal rainfall in the Netherlands in response to high sea surface temperatures: analysis of the event of August 2006 from the perspective of a changing climate." Climate Dynamics **32**(1): 19-33.
- Lenhart, L. and R. Friedrich (1995). "European emission data with high temporal and spatial resolution." Water, Air, and Soil Pollution **85**(4): 1897-1902.
- Leroy, M. and P. Gregoire (2005). "Mesures en météorologie." Techniques de l'ingénieur : Caractérisation des fluides(rbase documentaire : TIB540DUO, ref. article : r3050).
- Li, Y., Y. Wang, A. Ding, X. Liu, J. Guo, P. Li, M. Sun, F. Ge and W. Wang (2011). "Impact of long-range transport and under-cloud scavenging on precipitation chemistry in East China." Environmental Science and Pollution Research **18**(9): 1544-1554.
- Liu, J., D. L. Mauzerall and L. W. Horowitz (2008). "Source-receptor relationships between East Asian sulfur dioxide emissions and Northern Hemisphere sulfate concentrations." Atmospheric Chemistry and Physics **8**(13): 3721-3733.
- Liu, S. H., J. C. Lu, D. W. Kolpin and W. Q. Meeker (1997). "Analysis of environmental data with censored observations." Environmental Science & Technology **31**(12): 3358-3362.
- Loubet, B., W. A. H. Asman, M. R. Theobald, O. Hertel, Y. S. Tang, P. Robin, M. Hassouna, U. Dammgén, S. Genermont, P. Cellier, M. A. Sutton, S. Reis and S. M. H. Baker (2009). Ammonia Deposition Near Hot Spots: Processes, Models and Monitoring Methods. Atmospheric ammonia: detecting emission changes and environmental impacts. R. S. Sutton MA, Baker M (Eds.), Springer Netherlands: 205-267.
- Lovblad, G., L. Tarrason, K. Torseth and S. Dutchak (2004). **EMEP Assessment, Part I, European Perspective. e. met.no**. Oslo.
- Loye-Pilot, M. D., J. M. Martin and J. Morelli (1990). "Atmospheric input of inorganic nitrogen to the Western Mediterranean." Biogeochemistry **9**(2): 117-134.
- Loye-Pilot, M. D. and J. Morelli (1988). "Fluctuations of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming aerosols." Journal of Aerosol Science **19**(5): 577-585.
- Lynch, J. A., J. W. Grimm and V. C. Bowersox (1995). "Trends in precipitation chemistry in the United States: A national perspective, 1980-1992." Atmospheric Environment **29**(11): 1231-1246.
- Ma, Q., H. He, Y. Liu, C. Liu and V. H. Grassian (2013). "Heterogeneous and multiphase formation pathways of gypsum in the atmosphere." Physical Chemistry Chemical Physics **15**(44): 19196-19204.

- Maitat, O., J.-P. Boudot, D. Merlet and J. Rouiller (2000). "Aluminium chemistry in two contrasted acid forest soils and headwater streams impacted by acid deposition, Vosges mountains, N.E. France." Water, Air, and Soil Pollution **117**(1-4): 217-243.
- Makridakis, S., S. C. Wheelwright and R. J. Hyndman (1998). Forecasting : methods and applications, John Wiley & Sons, Inc.
- Malherbe, L. and L. Rouïl (2003). Méthodes de représentation de la qualité de l'air. Rapport de l'INERIS dans le cadre du LCSQA, Convention 115/2003. INERIS DRC-03-45597-LR1-LMa-LCSQA-n°140_v1.
- Mann, H. B. (1945). "Nonparametric tests against trend." Econometrica **13**(3): 245-259.
- Marchetto, A., M. Rogora and S. Arisci (2013). "Trend analysis of atmospheric deposition data: A comparison of statistical approaches." Atmospheric Environment **64**(0): 95-102.
- Massabuau, J. C., A. Probst and F. Guerold (1995). Critical loads of acidity to stream waters in the Vosges mountains: biological criteria. Forest decline and atmospheric deposition effects in the french mountain. Berlin, Germany, Springer-Verlag, G. Landmann and M. Bonneau eds.: 387-393.
- Matheron, G. (1971). "The theory of regionalized variables and its applications." Cahiers du Centre de Morphologie Mathématique de Fontainebleau **5**(Fontainebleau, France).
- McCollister, G. M. and K. R. Wilson (1975). "Linear stochastic models for forecasting daily maxima and hourly concentrations of air pollutants." Atmospheric Environment (1967) **9**(4): 417-423.
- Menut, L., B. Bessagnet, D. Khvorostyanov, M. Beekmann, A. Colette, I. Coll, G. Curci, G. Foret, A. Hodzic, S. Mailler, F. Meleux, J.-L. Monge, I. Pison, S. Turquety, M. Valari, R. Vautard and M. G. Vivanco (2013). "Regional atmospheric composition modeling with CHIMERE." Atmospheric Chemistry and Physics Discussions **6**: 203-329.
- Merz, P. H., L. J. Painter and P. R. Ryason (1972). "Aerometric data analysis: time series analysis and forecast and an atmospheric smog diagram." Atmospheric Environment (1967) **6**(5): 319-342.
- Moisselin, J.-M., M. Schneider, C. Canellas and O. Mestre (2002). "Les changements climatiques en France au XX^{ème} siècle. Etude des longues séries homogénéisées de données de température et de précipitations." La Météorologie **38**: 45-56.
- Moncoulon, D., A. Probst and L. Martinson (2007). "Modeling acidification recovery on threatened ecosystems: application to the evaluation of the Gothenburg Protocol in France." Water, Air, & Soil Pollution: Focus **7**(1): 307-316.
- Moncoulon, D., A. Probst and J. P. Party (2004). "Weathering, atmospheric deposition and vegetation uptake: role for ecosystem sensitivity to acid deposition and critical load." Comptes Rendus Geosciences **336**(16): 1417-1426.
- Mongeon, A., J. Aherne and S. A. Watmough (2010). "Steady-state critical loads of acidity for forest soils in the Georgia Basin, British Columbia." Journal of Limnology; Vol 69, No 1s (2010): Impacts of sulphur and nitrogen deposition in western Canada.
- Monks, P. S., C. Granier, S. Fuzzi, A. Stohl, M. L. Williams, H. Akimoto, M. Amann, A. Baklanov, U. Baltensperger, I. Bey, N. Blake, R. S. Blake, K. Carslaw, O. R. Cooper, F. Dentener, D. Fowler, E. Fragkou, G. J. Frost, S. Generoso, P. Ginoux, V. Grewe, A. Guenther, H. C. Hansson, S. Henne, J. Hjorth, A. Hofzumahaus, H. Huntrieser, I. S. A. Isaksen, M. E. Jenkin, J. Kaiser, M. Kanakidou, Z. Klimont, M. Kulmala, P. Laj, M. G. Lawrence, J. D. Lee, C. Liousse, M. Maione, G. McFiggans, A. Metzger, A. Mieville, N. Moussiopoulos, J. J. Orlando, C. D. O'Dowd, P. I. Palmer, D. D. Parrish, A. Petzold, U. Platt, U. Poschl, A. S. H. Prevot, C. E. Reeves, S. Reimann, Y. Rudich, K. Sellegri, R. Steinbrecher, D. Simpson, H. ten Brink, J. Theloke, G. R. van der Werf, R. Vautard, V. Vestreng, C. Vlachokostas and R. von Glasow (2009). "Atmospheric composition change - global and regional air quality." Atmospheric Environment **43**(33): 5268-5350.
- Mosello, R., M. C. Brizzio, D. Kotzias, A. Marchetto, D. Rembges and G. Tartari (2002). "The chemistry of atmospheric deposition in Italy in the framework of the National Programme for Forest Ecosystems Control (CONECOFOR)." Journal of Limnology **61**(No 1S): 77-92.

- Moss, R. H., J. A. Edmonds, K. A. Hibbard, M. R. Manning, S. K. Rose, D. P. van Vuuren, T. R. Carter, S. Emori, M. Kainuma, T. Kram, G. A. Meehl, J. F. B. Mitchell, N. Nakicenovic, K. Riahi, S. J. Smith, R. J. Stouffer, A. M. Thomson, J. P. Weyant and T. J. Wilbanks (2010). "The next generation of scenarios for climate change research and assessment." Nature **463**(7282): 747-756.
- Moulin, C., C. E. Lambert, U. Dayan, V. Masson, M. Ramonet, P. Bousquet, M. Legrand, Y. J. Balkanski, W. Guelle, B. Marticorena, G. Bergametti and F. Dulac (1998). "Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere." Journal of Geophysical Research **103**(D11): 13137-13144.
- Moulin, C., C. E. Lambert, F. Dulac and U. Dayan (1997). "Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic Oscillation." Nature **387**(6634): 691-694.
- Mozurkewich, M. (1993). "The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity and particle size." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **27**(2): 261-270.
- Muller, M. (1984). Livre blanc sur les pluies acides: première approche scientifique du problème en France, République Française, Secrétariat d'Etat à l'Environnement et à la Qualité de Vie, Service de la Recherche, des Etudes et du Traitement de l'Information sur l'Environnement, Direction de la Prévention des Pollutions: 253 p.
- Munger, J. W. and S. J. Eisenreich (1983). "Continental-scale variations in precipitation chemistry." Environmental Science & Technology **17**(1): 32A-42A.
- NF-ENV-13005 (1999). Guide pour l'expression de l'incertitude. N. ENV, AFNOR. NFEN13005:105.
- Nickerson, D. M. and B. C. Madsen (2005). "Nonlinear regression and ARIMA models for precipitation chemistry in East Central Florida from 1978 to 1997." Environmental Pollution **135**(3): 371-379.
- Nicolas, J., M. Chiari, J. Crespo, N. Galindo, F. Lucarelli, S. Nava and E. Yubero (2011). "Assessment of potential source regions of PM_{2.5} components at a southwestern Mediterranean site." Tellus B **63**(1): 96-106.
- Nilsson, J. and P. Grennfelt (1988). Critical loads for sulfur and nitrogen, Miljörapport (Environmental report) 1998,15, Nordic Council of Minister, Copenhagen: 418 p.
- Quimet, R., P. Arp, S. Watmough, J. Aherne and I. DeMerchant (2006). "Determination and Mapping Critical Loads of Acidity and Exceedances for Upland Forest Soils in Eastern Canada." Water, Air, & Soil Pollution **172**(1): 57-66.
- Paatero, P. (1997). "Least squares formulation of robust non-negative factor analysis." Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems **37**(1): 23-35.
- Paatero, P. and U. Tapper (1994). "Positive Matrix Factorization - A nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values." Environmetrics **5**(2): 111-126.
- Pagé, C. and L. Terray (2010). Nouvelles projections climatiques à échelle fine sur la France pour le 21ème siècle : les scénarii SCRATCH2010. Technical Report TR/CMGC/10/58. SUC au CERFACS, URA CERFACS/CNRS No1875CS. Toulouse, France.
- Pagé, C., L. Terray and J. Boé (2009). Dsclim: a software package to downscale climate scenarios at regional scale using a weather-typing based statistical methodology. Report TR/CMGC/09/21. Toulouse, France, SUC au CERFACS, URA CERFACS/CNRS No1875.
- Pardo, L. H., M. E. Fenn, C. L. Goodale, L. H. Geiser, C. T. Driscoll, E. B. Allen, J. S. Baron, R. Bobbink, W. D. Bowman, C. M. Clark, B. Emmett, F. S. Gilliam, T. L. Greaver, S. J. Hall, E. A. Lilleskov, L. Liu, J. A. Lynch, K. J. Nadelhoffer, S. S. Perakis, M. J. Robin-Abbott, J. L. Stoddard, K. C. Weathers and R. L. Dennis (2011). "Effects of nitrogen deposition and empirical nitrogen critical loads for ecoregions of the United States." Ecological Applications **21**(8): 3049-3082.
- Party, J.-P., A. Probst, A. L. Thomas and E. Dambrine (2001). "Charges critiques d'acidité en polluants atmosphériques en France: conséquences vis à vis des sols et des peuplements forestiers." Pollution Atmosphérique **172**: 519-527.
- Party, J. P. (1999). Acidification des sols et des eaux de surface des écosystèmes forestiers français: facteurs, mécanismes et tendances. Centre de Géochimie de la Surface, Université Louis Pasteur, Strasbourg 1. Thèse de doctorat.

- Party, J. P., A. L. Thomas, A. Probst, E. Dambrine and J. M. Stussi (1999). Cartographie des calculs de charges critiques acides et azotées pour la France. Rapport ADEME: 73 p.
- Pascaud, A. (2013). Déterminants des évolutions spatio-temporelles des retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes en France et élaboration d'un modèle de projection. Ecole des Mines de Douai, Université des Sciences et Technologies de Lille. **Thèse de Doctorat**.
- Pascaud, A., O. Roustant, S. Sauvage and P. Coddeville (2011). Un modèle de régression pour données censurées de retombées atmosphériques. Actes du colloque Les STIC pour l'Environnement: 71-84.
- Peiffer, M., V. Badeau, N. Breda and E. Ulrich (2008). RENECOFOR - Suivi de la météorologie forestière locale (France et Grand-Duché de Luxembourg) - Bilan de la période 1995-2004: 313 p.
- Perez, P. and J. Reyes (2006). "An integrated neural network model for PM10 forecasting." Atmospheric Environment **40**(16): 2845-2851.
- Plaisance, H., P. Coddeville, R. Guillermo and I. Roussel (1996). "Spatial variability and source identification of rural precipitation chemistry in France." Science of The Total Environment **180**(3): 257-270.
- Plaisance, H., P. Coddeville, I. Roussel and R. Guillermo (1996). "A Qualitative Determination of the Source Locations of Precipitation Constituents in Morvan, France." Environmental Technology **17**(9): 977-986.
- Plaisance, H., S. Sauvage, P. Coddeville and R. Guillermo (1998). "A comparison of precipitation sensors used on the wet-only collectors." Environmental Monitoring and Assessment **51**(3): 657-671.
- Plaut, G. and E. Simonnet (2001). "Large-scale circulation classification, weather regimes, and local climate over France, the Alps and Western Europe." Climate Research **17**(3): 303-324.
- Posch, M., J. Aherne, M. Forsius and M. Rask (2012). "Past, Present, and Future Exceedance of Critical Loads of Acidity for Surface Waters in Finland." Environmental Science & Technology **46**(8): 4507-4514.
- Posch, M., J. Aherne and J.-P. Hettelingh (2011). "Nitrogen critical loads using biodiversity-related critical limits." Environmental Pollution **159**(10): 2223-2227.
- Probst, A., E. Dambrine, D. Viville and B. Fritz (1990). "Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges Massif, France)." Journal of Hydrology **116**(1-4): 101-124.
- Probst, A., D. Moncoulon and J. P. Party (2005). French National Focal Center report. European Critical loads and Dynamic Modelling: CCE Status Report 2005. Bilthoven, The Netherlands, M. Posch, J. Slootweg, J.-P. Hettelingh (eds): pp 109-115.
- Prybutok, V. R., J. Yi and D. Mitchell (2000). "Comparison of neural network models with ARIMA and regression models for prediction of Houston's daily maximum ozone concentrations." European Journal of Operational Research **122**(1): 31-40.
- Puxbaum, H., V. Simeonov, M. Kalina, S. Tsakovski, H. Löffler, G. Heimburger, P. Biebl, A. Weber and A. Damm (2002). "Long-term assessment of the wet precipitation chemistry in Austria (1984-1999)." Chemosphere **48**(7): 733-747.
- Quintana-Segui, P., P. Le Moigne, Y. Durand, E. Martin, F. Habets, M. Baillon, C. Canellas, L. Franchisteguy and S. Morel (2008). "Analysis of near-surface atmospheric variables: validation of the SAFRAN analysis over France." Journal Of Applied Meteorology And Climatology **42**: 92-107.
- Quintana-Segui, P., A. Ribes, E. Martin, F. Habets and J. Boe (2010). "Comparison of three downscaling methods in simulating the impact of climate change on the hydrology of Mediterranean basins." Journal of Hydrology **383**(1-2): 111-124.
- R Core Team (2012). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria: <http://www.R-project.org/>.

- Reinds, G., M. Posch, W. de Vries, J. Slootweg and J. P. Hettelingh (2008). "Critical Loads of Sulphur and Nitrogen for Terrestrial Ecosystems in Europe and Northern Asia Using Different Soil Chemical Criteria." Water, Air, & Soil Pollution **193**(1): 269-287.
- Reis, S., R. W. Pinder, M. Zhang, G. Lijie and M. A. Sutton (2009). "Reactive nitrogen in atmospheric emission inventories." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(19): 7657-7677.
- Reuss, J. O. and D. W. Johnson (1986). Acid deposition and the acidification of soils and waters. New York, NY (USA), Springer-Verlag
- Rodhe, H., F. Dentener and M. Schulz (2002). "The global distribution of acidifying wet deposition." Environmental Science & Technology **36**(20): 4382-4388.
- Rodriguez, S., X. Querol, A. Alastuey, G. Kallos and O. Kakaliagou (2001). "Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain." Atmospheric Environment **35**(14): 2433-2447.
- Rodriguez, S., X. Querol, A. Alastuey, M.-M. Viana, M. Alarcon, E. Mantilla and C. R. Ruiz (2004). "Comparative PM10-PM2.5 source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain." Science of The Total Environment **328**(1-3): 95-113.
- Rogora, M., R. Mosello, S. Arisci, M. Brizzio, A. Barbieri, R. Balestrini, P. Waldner, M. Schmitt, M. Stähli, A. Thimonier, M. Kalina, H. Puxbaum, U. Nickus, E. Ulrich and A. Probst (2006). "An overview of atmospheric deposition chemistry over the Alps: present status and long-term trends." Hydrobiologia **562**(1): 17-40.
- Rogora, M., R. Mosello and A. Marchetto (2004). "Long-term trends in the chemistry of atmospheric deposition in Northwestern Italy: the role of increasing Saharan dust deposition." Tellus B **56**(5): 426-434.
- Rouïl, L. and L. Malherbe (2002). Méthodes de représentation de la qualité de l'air dans les zones peu/pas couvertes par les stations de mesures fixes. Partie I : stratégies et préconisations. Rapport de l'INERIS dans le cadre du LCSQA, Convention 31/2001. INERIS DRC-02-39289-LR1-LMa-n°7- LCSQA.
- Saha, A., M. Mallet, J. C. Roger, P. Dubuisson, J. Piazzola and S. Despiau (2008). "One year measurements of aerosol optical properties over an urban coastal site: effect on local direct radiative forcing." Atmospheric Research **90**(2-4): 195-202.
- Salmi, T., A. Maatta, P. Anttila, T. Ruoho-Airola and T. Amnell (2002). Detecting trends of annual values of atmospheric pollutants by the Mann-Kendall test and Sen's slope estimates: the Excel template application MAKESENS. Publications on Air Quality No. 31, Finnish Meteorological Institute.
- Salve, P. R., A. Maurya, S. R. Wate and S. Devotta (2008). "Chemical composition of major ions in rainwater." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **80**(3): 242-246.
- Sanderson, M. G., W. J. Collins, C. E. Johnson and R. G. Derwent (2006). "Present and future acid deposition to ecosystems: The effect of climate change." Atmospheric Environment **40**(7): 1275-1283.
- Sauvage, S. (2008). Origine et comportement des composés HydroCarbonés Non Méthaniques en zone rurale. Ecole des Mines de Douai, Université des Sciences et Technologies de Lille. **Thèse de Doctorat**.
- Sauvage, S., H. Plaisance, N. Locoge, A. Wroblewski, P. Coddeville and J. Galloo (2009). "Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas." Atmospheric Environment **43**(15): 2430-2441.
- Schauer, J. J., M. J. Kleeman, G. R. Cass and B. R. T. Simoneit (1999). "Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 1. C1 through C29 Organic Compounds from Meat Charbroiling." Environmental Science & Technology **33**(10): 1566-1577.
- Seibert, P., H. Kromp-Kolb, U. Baltensperger, D. T. Jost, M. Schwikowski, A. Kasper and H. Puxbaum (1994). Trajectory analysis of aerosol measurements at high alpine sites. EUROTRAC Symposium 94. Garmish-Partenkirchen, Germany, Academic Publishing BV The Hague.
- Seinfeld, J. H. (1986). Atmospheric chemistry and physics of air pollution. New York, John Wiley and Sons.

- Semb, A., J. E. Hanssen, F. Francois, W. Maenhaut and J. M. Pacyna (1995). "Long range transport and deposition of mineral matter as a source for base cations." Water, Air, and Soil Pollution **85**(4): 1933-1940.
- Sen, P. K. (1968). "Estimates of the regression coefficient based on kendall' tau." Journal of the American Statistical Association **63**(324): 1379-1389.
- Seto, S., A. Nakamura, I. Noguchi, T. Ohizumi, N. Fukuzaki, S. Toyama, M. Maeda, K. Hayashi and H. Hara (2002). "Annual and seasonal trends in chemical composition of precipitation in Japan during 1989-1998." Atmospheric Environment **36**(21): 3505-3517.
- Sicard, P. (2006). Caractérisation des retombées atmosphériques en France en zone rurale sous forme de précipitations, gaz et aérosols. Analyse des tendances spatio-temporelles et des séries chronologiques. Ecole des Mines de Douai, Université des Sciences et Technologies de Lille. Thèse de Doctorat.
- Sicard, P., P. Coddeville, S. Sauvage and J. C. Galloo (2007). "Trends in chemical composition of wet-only precipitation at rural French monitoring stations over the 1990–2003 period." Water, Air, & Soil Pollution: Focus **7**(1): 49-58.
- Simpson, D., A. Benedictow, H. Berge, R. Bergström, L. D. Emberson, H. Fagerli, C. R. Flechard, G. D. Hayman, M. Gauss, J. E. Jonson, M. E. Jenkin, A. Nyíri, C. Richter, V. S. Semeena, S. Tsyro, J.-P. Tuovinen, Á. Valdebenito and P. Wind (2012). "The EMEP MSC-W chemical transport model - technical description." Atmospheric Chemistry and Physics **12**(7825-7865).
- Simpson, D., H. Fagerli, S. Hellsten, J. C. Knulst and O. Westling (2006). "Comparison of modelled and monitored deposition fluxes of sulphur and nitrogen to ICP-forest sites in Europe." Biogeosciences **3**(3): 337-355.
- Skjøth, C., O. Hertel, S. Gyldenkerne and T. Ellermann (2004). "Implementing a dynamical ammonia emission parameterization in the large-scale air pollution model ACDEP." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **109**(D6): D06306.
- Skjøth, C. A. and C. Geels (2013). "The effect of climate and climate change on ammonia emissions in Europe." Atmospheric Chemistry and Physics **13**: 117-128.
- Soner Erduran, M. and S. G. Tuncel (2001). "Gaseous and particulate air pollutants in the Northeastern Mediterranean Coast." Science of The Total Environment **281**(1-3): 205-215.
- Sousa, S. I. V., F. G. Martins, M. C. M. Alvim-Ferraz and M. C. Pereira (2007). "Multiple linear regression and artificial neural networks based on principal components to predict ozone concentrations." Environmental Modelling & Software **22**(1): 97-103.
- Staelens, J., A. De Schrijver, P. Van Avermaet, G. Genouw and N. Verhoest (2005). "A comparison of bulk and wet-only deposition at two adjacent sites in Melle (Belgium)." Atmospheric Environment **39**(1): 7-15.
- Staelens, J., A. De Schrijver and K. Verheyen (2007). "Seasonal variation in throughfall and stemflow chemistry beneath a European beech (*Fagus sylvatica*) tree in relation to canopy phenology." Canadian Journal of Forest Research-Revue Canadienne De Recherche Forestiere **37**(8): 1359-1372.
- Staelens, J., D. Houle, A. Schrijver, J. Neiryck and K. Verheyen (2008). "Calculating dry deposition and canopy exchange with the canopy budget model: review of assumptions and application to two deciduous forests." Water, Air, and Soil Pollution **191**(1-4): 149-169.
- Staron, G. (1993). "Chronologie des catastrophes pluvieuses dans le sud de la France." Revue de géographie de Lyon **68**(2-3): 91-100.
- Takahashi, A. and S.-i. Fujita (2000). "Long-term trends in nitrate to non-seasalt sulfate ratio in precipitation collected in western Japan." Atmospheric Environment **34**(26): 4551-4555.
- Tao, W.-K., J.-P. Chen, Z. Li, C. Wang and C. Zhang (2012). "Impact of aerosols on convective clouds and precipitation." Reviews of Geophysics **50**(2): RG2001.
- Thimonier, A. (1998). "Measurement of atmospheric deposition under forest canopies: some recommendations for equipment and sampling design." Environmental Monitoring and Assessment **52**(3): 353-387.

- Thompson, M. L., J. Reynolds, L. H. Cox, P. Guttorp and P. D. Sampson (2001). "A review of statistical methods for the meteorological adjustment of tropospheric ozone." Atmospheric Environment **35**(3): 617-630.
- Thorpe, A. and R. M. Harrison (2008). "Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review." Science of The Total Environment **400**(1-3): 270-282.
- Tobin, J. (1958). "Estimation of relationships for limited dependant variables." Econometrica **26**(1): 24-36.
- Torseth, K., W. Aas, K. Breivik, A. M. Fjaeraa, M. Fiebig, A. G. Hjellbrekke, C. Lund Myhre, S. Solberg and K. E. Yttri (2012). "Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972-2009." Atmospheric Chemistry and Physics **12**: 5447-5481.
- UBA (2004). "Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends." Federal Environment Agency, Texte 52/04. Retrieved 17/09, 2012, from www.rivm.nl/thema/images/mapman-2004_tcm61-48383.pdf.
- Ulrich, E., M. Lanier and D. Combes (1998). RENECOFOR - Dépôts atmosphériques, concentrations dans les brouillards et les solutions du sol (sous-réseau CATAENAT). Rapport sur les années 1993 à 1996. L'Office National des Forêts: 135 p.
- van Breemen, N. and H. F. G. van Dijk (1988). "Ecosystem effects of atmospheric deposition of nitrogen in The Netherlands." Environmental Pollution **54**(3-4): 249-274.
- Van Der Swaluw, E., W. A. H. Asman, H. van Jaarsveld and R. Hoogerbrugge (2011). "Wet deposition of ammonium, nitrate and sulfate in the Netherlands over the period 1992-2008." Atmospheric Environment **45**(23): 3819-3826.
- Van Vuuren, D., J. Edmonds, M. Kainuma, K. Riahi, A. Thomson, K. Hibbard, G. Hurtt, T. Kram, V. Krey, J.-F. Lamarque, T. Masui, M. Meinshausen, N. Nakicenovic, S. Smith and S. Rose (2011). "The representative concentration pathways: an overview." Climatic Change **109**(1): 5-31.
- Veres, P. R., J. M. Roberts, A. K. Cochran, J. B. Gilman, W. C. Kuster, J. S. Holloway, M. Graus, J. Flynn, B. Lefer, C. Warneke and J. de Gouw (2011). "Evidence of rapid production of organic acids in an urban air mass." Geophysical Research Letters **38**(17): 1-5.
- Vestreng, V., L. Ntziachristos, A. Semb, S. Reis, I. S. A. Isaksen and L. Tarrason (2009). "Evolution of NO_x emissions in Europe with focus on road transport control measures." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(4): 1506.
- Vestreng, V., E. Rigler, M. Adams, K. Kindbom, J. M. Pacyna, H. D. van der Gon, S. Reis and O. Travnikov (2006). Inventory Review 2006. Emission data reported to the LRTAP Convention and NEC directive. Stage 1, 2 and 3 review. Evaluation of inventories of HMs and POPs. Technical Report MSC-W 1/2006.
- Vidal, J.-P., E. Martin, L. Franchisteguy, M. Baillon and J.-M. Soubeyrou (2010). "A 50-year high-resolution atmospheric reanalysis over France with the Safran system." International Journal of Climatology **30**(11): 1627-1644.
- Vingarzan, R. (2004). "A review of surface ozone background levels and trends." Atmospheric Environment **38**: 3431-3442.
- Vuorenmaa, J. (2004). "Long-term changes of acidifying deposition in Finland (1973-2000)." Environmental Pollution **128**(3): 351-362.
- Warckernagel, H. (1995). Multivariate Geostatistics. Berlin, Springer.
- Warren, J. and B. Nussbaum (2009). "Analyzing datasets containing semi-quantitative values, course material." Retrieved 20 Août, 2012, from <http://www.epa.gov/quality/2009/Analyzing%20Datasets%20Containing%20Semi-quantitative%20Values.pdf>.
- Wauquiez, M. W. (2005). Inventaire départementalisé des émissions de polluants atmosphériques en France en 2000. Rapport National d'Inventaire, CITEPA, ref CITEPA 537 / convention MATE26/2001. Mise à jour de février 2005.
- WMO (2004). Manual for the GAW precipitation chemistry programme, Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures. WMO Report No. 160, WMO TD No. 1251.

- Wong, D. W., L. Yuan and S. A. Perlin (2004). "Comparison of spatial interpolation methods for the estimation of air quality data." Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology **14**(5): 404-415.
- Wroblewski, A. and L. Malherbe (2006). Synthèse des techniques de cartographie du dioxyde d'azote : valorisation des travaux 2003-2005. Etude conjointe EMD/INERIS. Rapport LCSQA., INERIS DRC-07-74777-03941A.
- Xie, Y. and C. M. Berkowitz (2007). "The use of conditional probability functions and potential source contribution functions to identify source regions and advection pathways of hydrocarbon emissions in Houston, Texas." Atmospheric Environment **41**(28): 5831-5847.
- Yi, J. and V. R. Prybutok (1996). "A neural network model forecasting for prediction of daily maximum ozone concentration in an industrialized urban area." Environmental Pollution **92**(3): 349-357.
- Yue, S. and C. Wang (2004). "The Mann-Kendall test modified by effective sample size to detect trend in serially correlated hydrological series." Water Resources Management **18**(3): 201-218.
- Zbieranowski, A. L. and J. Aherne (2011). "Long-term trends in atmospheric reactive nitrogen across Canada: 1988-2007." Atmospheric Environment **45**(32): 5853-5862.
- Zhang, G. S., J. Zhang and S. M. Liu (2007). "Chemical composition of atmospheric wet depositions from the Yellow Sea and East China Sea." Atmospheric Research **85**(1): 84-97.
- Zimmermann, F., H. Lux, W. Maenhaut, J. r. Matschullat, K. Plessow, F. Reuter and O. Wienhaus (2003). "A review of air pollution and atmospheric deposition dynamics in southern Saxony, Germany, Central Europe." Atmospheric Environment **37**(5): 671-691.

Annexes

Annexe 1 : Liste des opérations de valorisation issues du projet

Communications internationales

- Workshop on Atmospheric Deposition: Processes and Environmental Impacts – Trieste (Italie), 21-25 mai 2012. (oral + affiche)
- International Co-operative Programme on Modelling and Mapping of Critical Levels & Loads and Air Pollution Effects, Risks and Trends – 22th Coordination Centre for Effects Workshop – Varsovie (Pologne), 16-19 avril 2012. (affiche)
- ACID RAIN 2011– Pekin (Chine), 15-18 juin 2011. (affiche)
- International Co-operative Programme on Modelling and Mapping of Critical Levels & Loads and Air Pollution Effects, Risks and Trends – 20th Coordination Centre for Effects Workshop – Paris (France), 19-21 avril 2010 (affiche)

Communications nationales

- RENECOFOR 20^{ème} réunion d'information CATAENAT - Oloron-Ste-Marie (France), 20-21 mars 2012. (oral)
- Sciences et Techniques de l'Information et de la Communication pour l'Environnement STIC & ENVIRONNEMENT 2011 - Saint Etienne (France), 11-13 mai 2011. (oral + acte de conférence)

Articles scientifiques en préparation

- Deposition monitoring networks in France: chemical composition of wet-only and bulk depositions and their changes during the last two decades (à soumettre)
- Data analysis of environmental pollutants using a linearly heteroskedastic censored regression (en cours de finalisation)
- Antagonism of temporal trends in atmospheric deposition influences the determination of sensitive ecosystem in France (en projet)
- Spatial variability of atmospheric deposition in France : comparison between models and observations (en projet)

Thèse de Doctorat

- Déterminants des évolutions spatio-temporelles des retombées atmosphériques acidifiantes et eutrophisantes en France et élaboration d'un modèle de projection. Thèse de Doctorat d'Aude PASCAUD. MINES Douai & Université des Sciences et Technologies de Lille, 2013, soutenue le 14 juin 2013. Rapporteurs : Corinne GALY-LACAUX (Laboratoire D'Aérodologie de Toulouse), Pierre CELLIER (Environnement et Grandes Cultures, Institut National de la Recherche Agronomique de Grignon).

Annexe 2 : Listes des sites des observatoires MERA, CATAENAT et BAPMoN et périodes d'observations utilisées dans les calculs de moyennes

Acronyme (i)	Observatoire	Site - Code	Agglomérations les plus proches (distance km, le site est situé en direction de)	Altitude (m)	Période d'observation (N)
BC05CR	CATAENAT	Crots - SP05	Gap (28, E)	1360	1993-2008 (16)
BC08TH	CATAENAT	Thilay - EPC08	Dinant (32, SSW), Charleville (18, N)	480	1993-2008 (16)
BC11BE	CATAENAT	Belvis - SP11	Foix (40, E), Carcassonne (40, SW)	950	1993-2008 (15)
BC17GO	CATAENAT	St Georges d'Oléron - PM17	La Rochelle (20, S), Rochefort (28, W)	15	1993-2008 (16)
BC20EV	CATAENAT	Evisa - PL20	Calvi (34, SE), Porto (12, E), Ajaccio (30, N)	1100	1993-2008 (16)
BC25MO	CATAENAT	Montbenoit - SP25	Pontarlier (10, NW), Besançon (40, SE)	1000	1993-2008 (16)
BC30VA	CATAENAT	Valleraugue - HET30	Montpellier (58, NW), Ales (42, W)	1400	1993-2008 (16)
BC35LI	CATAENAT	Liffré - CHS35	Rennes (10, NE)	80	1993-2008 (16)
BC38CB	CATAENAT	La Chapelle du Bard - SP38	Chambéry (24, SE), Annecy (54, S), Grenoble (34, NE)	1100	1993-2008 (16)
BC40GB	CATAENAT	Gamarde-les-Bains - CHP40	Dax (17, E), Mont-de-Marsan (32, SW)	20	1993-2008 (16)
BC40LO	CATAENAT	Losse - PM40c	Agen (52, SW), Mont-de-Marsan (44, NE)	150	1993-2008 (16)
BC41CC	CATAENAT	Chambon sur Cisse - CHS41	Blois (4, SW), Orléans (60, SW), Tours (50, NE)	127	1993-2008 (16)
BC44GA	CATAENAT	Le Gavre - PS44	Nantes (34, NW), St. Nazaire (38, NE)	38	1993-2008 (16)
BC54AZ	CATAENAT	Azerailles - HET54	Epinal (40, NE), Lunéville (18, SE), Nancy (38, SE)	325	1993-2008 (15)
BC57AB	CATAENAT	Abreschviller - SP57	Strasbourg (48, W), Nancy (68, E)	400	1993-2008 (16)
BC59LO	CATAENAT	Locquignol - CHP59	Cambrai (40, E), Valenciennes (24, SE)	149	1993-2008 (16)
BC63GC	CATAENAT	Saint Genès Champanelle - EPC63	Clermont-Ferrand (8, W)	950	1993-2008 (16)
BC64AN	CATAENAT	Ance - HET64	Pau (28, SW)	400	1993-2008 (16)
BC67HA	CATAENAT	Haguenau - PS67	Strasbourg (24, N), Haguenau (6, NW), Karlsruhe (50, SW)	175	1993-2008 (16)
BC68LA	CATAENAT	Lautenbachzell - SP68	Colmar (12, SSW), Mulhouse (28, NW)	680	1993-2008 (16)
BC71AN	CATAENAT	Anost - DOU71	Autun (20, NW)	650	1993-2008 (16)
BC72LA	CATAENAT	Lavernat - PM72	Le Mans (26, SE), Tours (46, NW)	153	1993-2008 (16)
BC74CE	CATAENAT	Saint-Cergues - EPC74	Genève (10, E), Thonon-les-Bains (20, SW)	1200	1993-2008 (16)
BC76MS	CATAENAT	La Mailleraie sur Seine - PS76	Le Havre (40, E), Rouen (20, W)	70	1993-2008 (16)
BC77FO	CATAENAT	Fontainebleau - CPS77	Fontainebleau (6, N), Melun (10, SE), Paris (48, SE)	80	1993-2008 (16)
BC85DM	CATAENAT	Notre Dame de Monts - PM85	Nantes (56, SW), St. Nazaire (40, S)	5	1993-2008 (16)
BC87PC	CATAENAT	Peyrat le Château - EPC87	Limoges (44, E)	650	1993-2008 (16)
BCL2NI	CATAENAT	Niederanven - HETL2	Luxembourg (15, SE)	385	1994-2008 (15)
WB46GO	BAPMoN	Gourdon	Brive La Gaillarde (70, S), Bergerac (90, W)	259	1990-2007 (18)
WB80AB	BAPMoN	Abbeville	Amiens (60, NW)	70	1990-2007 (18)
WB84CA	BAPMoN	Carpentras	Avignon (30, SSW), Aix-en-Provence (100, SSE)	99	1990-2007 (18)
WC20EV	CATAENAT	Evisa - PL20	Calvi (34, SE), Porto (12, E), Ajaccio (30, N)	1100	1993-2007 (14)
WC25MO	CATAENAT	Montbenoit - SP25	Pontarlier (10, NW), Besançon (40, SE)	1000	1993-2007 (15)
WC35LI	CATAENAT	Liffré - CHS35	Rennes (10, NE)	80	1993-2007 (15)
WC40LO	CATAENAT	Losse - PM40c	Agen (52, SW), Mont-de-Marsan (44, NE)	150	1993-2007 (15)
WC59LO	CATAENAT	Locquignol - CHP59	Cambrai (40, E), Valenciennes (24, SE)	149	1995-2007 (11)
WC63GC	CATAENAT	Saint Genès Champanelle - EPC63	Clermont-Ferrand (8, W)	950	1993-2007 (14)
WC71AN	CATAENAT	Anost - DOU71	Autun (20, NW)	650	1996-2007 (12)
WC77FO	CATAENAT	Fontainebleau - CPS77	Fontainebleau (6, N), Melun (10, SE), Paris (48, SE)	80	1993-2007 (15)
WCL2NI	CATAENAT	Niederanven - HETL2	Luxembourg (15, SE)	385	1995-2008 (14)
WM05CA	MERA	Le Casset	Briançon (16, ESE), Grenoble (60, NW)	1750	1990-2008 (19)
WM08RE	MERA	Revin	Charleville (10, SSE), Charleroi (26, N)	390	1990-2008 (19)
WM23MO	MERA	Le Montfranc	Limoges (44, E)	810	2004-2008 (5)
WM25MO	MERA	Montandon	Besançon (90, W), Belfort (50, S)	836	1999-2008 (10)
WM32PE	MERA	Peyrusse Vieille	Auch (16, W)	236	1995-2008 (14)
WM58MO	MERA	Morvan	Autun (37, SSE), Dijon (72, W)	620	1990-2008 (19)
WM64IR	MERA	Iraty	Pau (70, NE), Biarritz (70, NW)	1300	1990-2008 (19)
WM67DO	MERA	Donon	Strasbourg (46, ENE)	775	1990-2008 (19)
WM76BR	MERA	Brottonne	Rouen (30, E), Le Havre (43, WNW)	115	1990-2007 (18)
WM85TA	MERA	La Tardiere	Niort (40, NNW), Nantes (90, SSE)	133	2002-2008 (7)

Légende : i) Les acronymes sont constitués d'une part d'un préfixe de deux lettres représentant le type de mesure (**W**= « wet » pour humide et **B**= « bulk » pour total) et l'observatoire associé (**B**=BAPMoN, **C**=CATAENAT, **M**=MERA), et d'autre part de deux chiffres et de deux lettres, indiquant le numéro de département et le nom du lieu où sont localisés les sites.

Annexe 3 : Présentation du modèle probabiliste de remplacement de valeurs censurées et de détection de valeurs suspectes

1. Observation des données

Dans un premier temps, une phase d'observation des données est essentielle dans la construction d'un modèle statistique. Nous présentons ici le cas du Mg^{2+} mesuré au site WM67DO dans le Bas-Rhin (Alsace), site intégré à l'observatoire MERA et sachant que les caractéristiques observées pour cette espèce se retrouvent pour les autres espèces, et ceci, pour l'ensemble des sites des trois observatoires. Pour représenter les données, l'échelle logarithmique est utile pour faire apparaître clairement les faibles concentrations et permettre de discerner la limite de détection (Figure 1). Celle-ci a fluctué au cours du temps, avec un changement à la fin de l'historique de données. Afin de mieux observer la saisonnalité des données, il est intéressant d'utiliser des boîtes à moustaches. Toutefois en présence de données censurées, ce mode de représentation est à utiliser avec précaution car l'estimation du premier quartile peut être biaisée en cas de fort taux de censure (ce qui est le cas pour Mg^{2+}). Une solution est trouvée en utilisant des diagrammes quantiles-quantiles pour les données regroupées par mois (Figure 2). Ces diagrammes font clairement apparaître les données censurées dans la partie basse, tandis que l'alignement constaté pour les données non censurées montre que, pour chaque mois, la distribution des logarithmes des concentrations est compatible avec une loi normale. En outre, une estimation correcte de ces paramètres (moyenne et écart-type) est obtenue à partir de la droite d'alignement. La saisonnalité est alors visible en représentant la moyenne et l'écart-type en fonction des mois de l'année (Figure 3). Pour modéliser la variabilité saisonnière des écart-types, un ajustement a été réalisé à l'aide des premiers termes d'une série de Fourier obtenus par moindres carrés.

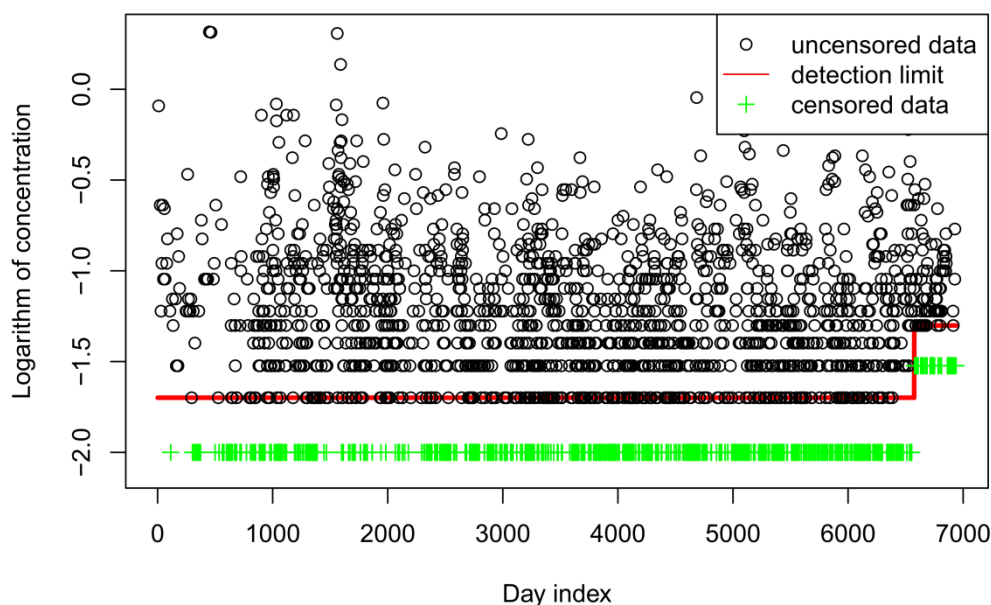


Figure 1 : Représentation en échelle logarithmique des concentrations en ions Mg^{2+} mesurées sur le site WM67DO, entre 1990 et 2008. Les croix vertes indiquent les données censurées, et la ligne rouge la règle LD/2 de l'observatoire MERA.

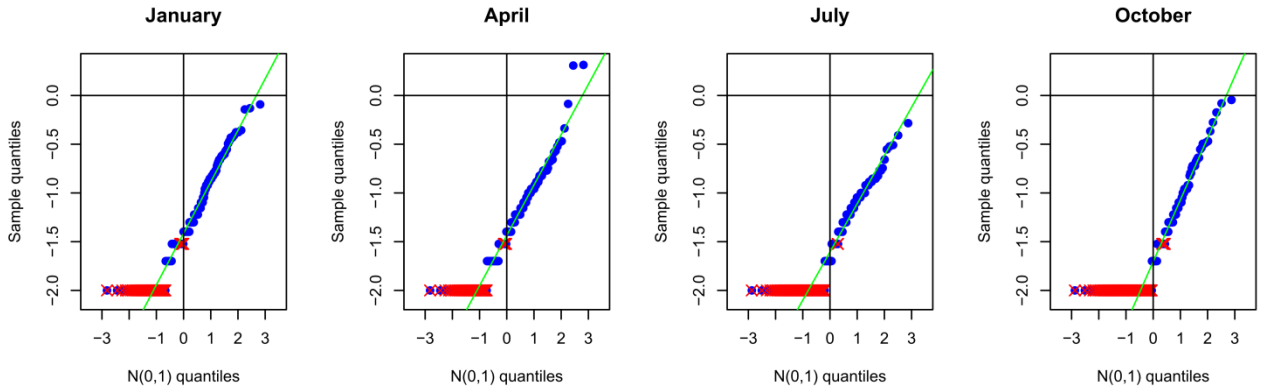


Figure 2 : Diagrammes quantiles-quantiles des logarithmes de données de concentration regroupées par mois. Les données censurées sont représentées par des croix rouges, et les données non censurées par des ronds verts

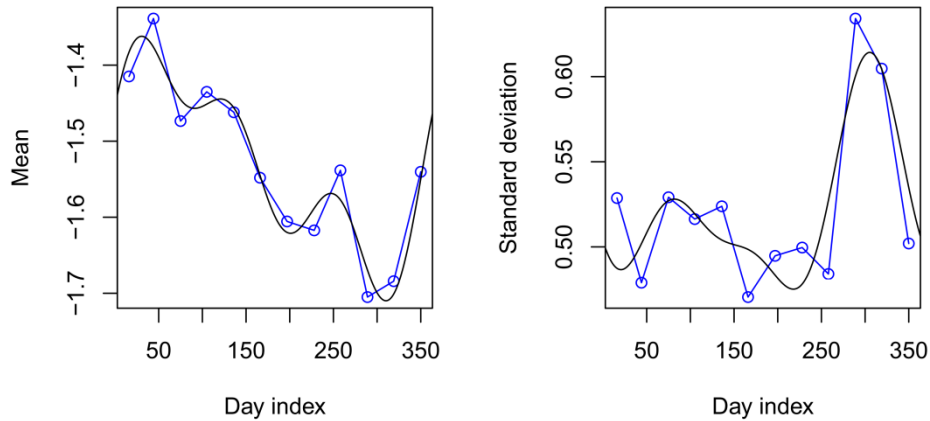


Figure 3 : Représentation de la moyenne et de l'écart-type estimés à partir des diagrammes quantiles-quantiles (bleu) et ajustement par une série de Fourier (noir)

2. Description du modèle

Partant de l'observation des données réalisée au paragraphe précédent, il est naturel de considérer les données en échelle logarithmique. Si C_t pour $t = 1, \dots, n$ désigne les concentrations d'un composé ionique, on notera y_t la valeur de $\log_{10} C_t$. On peut alors proposer un modèle de régression pour données censurées, permettant de prendre en compte à la fois la log-normalité des valeurs de C_t , et la saisonnalité de la moyenne et de la dispersion. Si on note $l(t)$ la limite de détection, ce modèle se présente sous la forme d'une généralisation du modèle Tobit (Tobin 1958) et s'écrit mathématiquement :

$$y_t = \max(l(t), y_t^*) \quad \forall t = 1, \dots, n$$

où les variables latentes y_t^* sont définies par le modèle linéaire :

$$y_t^* = \mu(t) + \sigma(t)\varepsilon_t$$

$$\text{avec } \mu(t) = \sum \beta_k \times x_k(t)$$

$$\text{et } \sigma(t) = \sum \gamma_j \times z_j(t) > 0$$

Dans ces expressions, la moyenne $\mu(t)$ et l'écart-type $\sigma(t)$ sont de valeurs inconnues et ε_t est une variable aléatoire représentant les termes d'erreur tels que $\varepsilon_t \forall t = 1, \dots, n$ soient indépendants et

de loi normale du type $N(0,1)$. Les x_k et les z_j sont des variables explicatives a priori différentes, constituées de termes saisonniers (sous la forme de premiers termes d'une série de Fourier) et/ou de variables exogènes, permettant en particulier d'intégrer des tendances. Les vecteurs de paramètres inconnus β et γ , sont estimés par maximum de vraisemblance. La détection de valeurs suspectes est alors réalisée grâce au calcul d'un quantile d'ordre élevé, et le remplacement de valeurs censurées par une espérance conditionnelle, généralisant la formule de Liu et al (1997) au cas hétéroscédastique. Le remplacement simultané de plusieurs données censurées est également possible par simulation.

3. Remplacement : procédés et recommandations

Par la suite, nous avons choisi les termes saisonniers, que nous avons estimés à partir de séries de Fourier, pour constituer les variables exogènes et nous avons fourni une valeur de remplacement. Cette dernière méthodologie est applicable lorsque l'on ne souhaite pas calculer de critères non linéaires (comme des quantiles par exemple). En revanche, cette procédure est consentie pour des estimations de critères linéaires comme les agrégations mensuelles.

Annexe 4 : Classification hiérarchique ascendante sur les retombées atmosphériques

A partir des données de la période 1995-2007, qui se composent de 47 individus (les sites de mesure) et de 9 variables (les ions), une classification ascendante hiérarchique a donc été appliquée. La classification hiérarchique ascendante a formé séquentiellement des classes en commençant par agréger les paires d'individus les plus similaires puis a formé petit à petit des classes de moins en moins proches. Ces regroupements ont été réalisés par des calculs de distances. Dans notre cas, la matrice des distances a été construite en utilisant la mesure de dissimilarité par la distance euclidienne au carrée et le critère d'agrégation choisi est selon l'inertie, la méthode de Ward.

L'arbre de classification obtenu est présenté Figure 1. On observe un groupe très distinct qui s'agrège en dernier. Au nœud 90, se regroupent deux sites assez éloignés. Ces sites sont des sites atypiques localisés en altitude dans les Alpes. En coupant le dendrogramme entre les nœuds 89 et 90, la classification indique alors cinq groupes. Pour affiner la classification, six sites (deux du groupe 4 et quatre du groupe 5) ont été extraits de l'analyse (BC85DM, BC17GO, BC20EV, WC20EV, BC05CR et WM05CA).

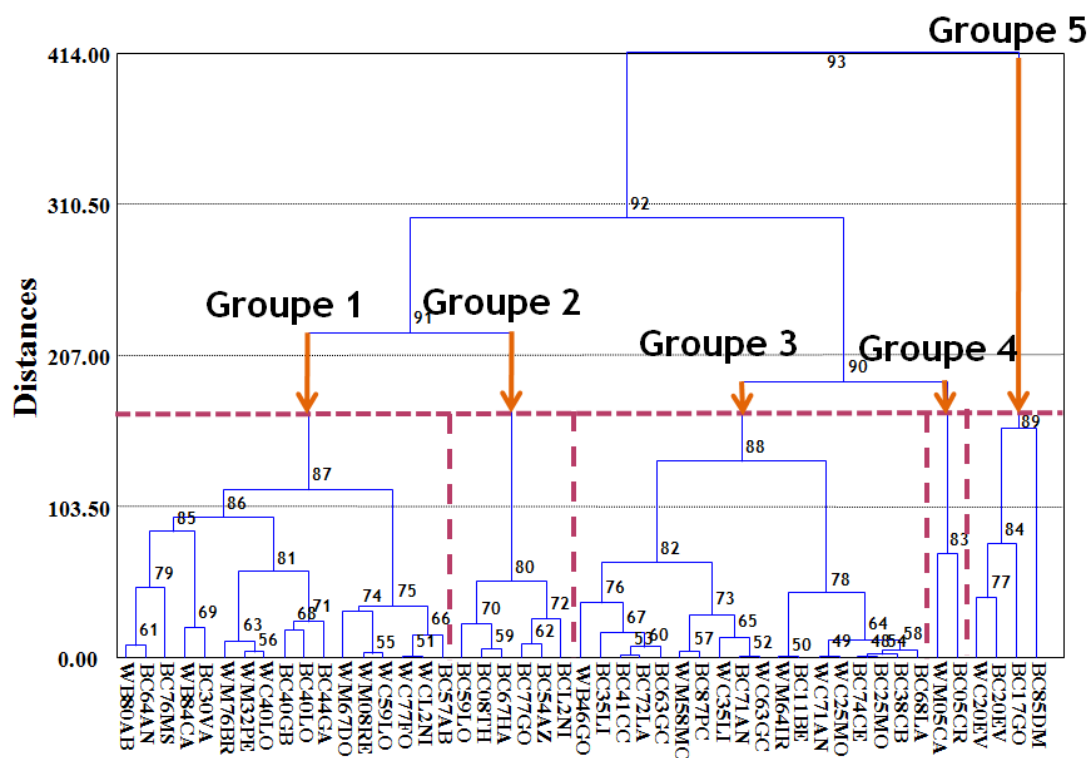


Figure 1 : Dendrogrammes obtenus à partir des profils chimiques des 47 sites

Une seconde classification hiérarchique ascendante a donc été réalisée avec 41 sites, toujours sur neuf variables ioniques. Le dendrogramme permet d'obtenir six groupes facilement interprétables (Figure 2). Nous avons donc considéré ces six groupes, auxquels se sont ajoutés les deux groupes précédents.

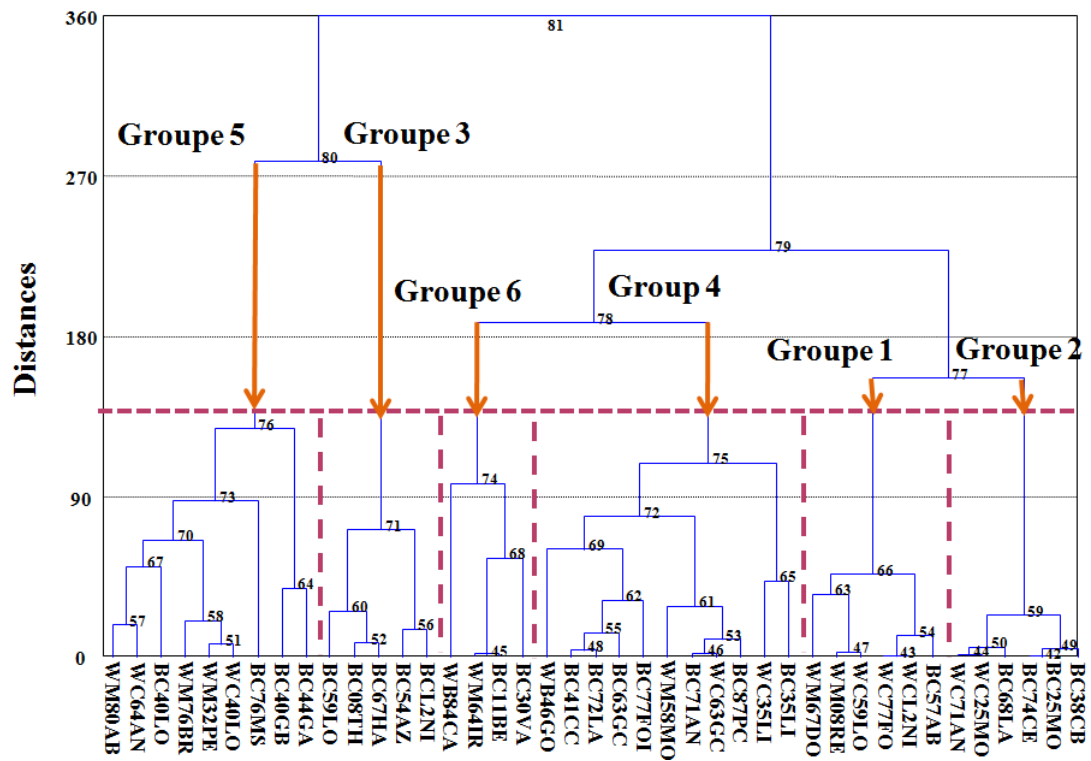


Figure 2 : Dendrogrammes obtenus à partir des profils chimiques des 41 sites

Annexe 5 : Modélisation statistique des dépôts par régression linéaire multiple

Un modèle statistique est une description mathématique approchée du mécanisme qui a généré des observations que l'on suppose être un processus aléatoire (stochastique). Il exprime une représentation idéalisée de la réalité et il fait des hypothèses explicites sur les processus étudiés. Le modèle statistique mis en œuvre dans ce travail a pour objectif de prévoir les dépôts acidifiants et eutrophisants des retombées atmosphériques. Les techniques de prévisions varient en fonction de l'horizon de prévisions choisies, des facteurs utilisés et des types de données à prévoir (Makridakis et al. 1998). Un grand nombre de méthodes empiriques a été proposé dans la littérature, (1) pour la détermination des évolutions de composés atmosphériques (Merz et al. 1972) et la prévision des concentrations d'ozone troposphérique (McCollister and Wilson 1975 ; Prybutok et al. 2000 ; Chattopadhyay et al. 2012) et (2) pour comprendre les mécanismes physico-chimiques sous-jacents relatifs aux matières particulaires (Konovalov et al. 2009; Barmpadimos et al. 2012).

Nickerson and Madsen (2005) suggèrent qu'une technique linéaire de type ARIMA (Auto Regressive Integrated Moving Average) donne de meilleurs résultats dans la prévision de la composition chimique des dépôts humides atmosphériques par rapport à une technique régressive non linéaire. Cependant, les modèles ARIMA sont construits uniquement à partir des valeurs passées des séries temporelles étudiées. Cette méthodologie mise au point par Box and Jenkins 1976 ne permet pas l'utilisation de variables explicatives météorologiques par exemple.

Les réseaux de neurones représentent une méthodologie alternative car ils permettent de prendre en compte des variables explicatives et ils sont adaptés pour la résolution de systèmes complexes d'équations non linéaires (Yi and Prybutok 1996, Perez and Reyes 2006). La régression linéaire multiple est fondée sur des relations linéaires et additives entre des variables explicatives ou « exogènes ». Toute la difficulté réside dans la détermination de variables explicatives non auto corrélées car cela peut engendrer une mauvaise identification des variables explicatives importantes pour la régression (Thompson et al. 2001). Une alternative est d'utiliser une analyse multivariée comme l'ACP pour transformer les variables explicatives initialement corrélées en de nouvelles variables définies par l'ACP (Sousa et al. 2007).

Notre choix s'est porté sur la régression linéaire multiple car il existe des linéarités entre les variables explicatives et les données à expliquer (Figure 3) et que ce type de modèle statistique se construit pas à pas afin de comprendre les évolutions de la série temporelle étudiée à partir de la prise en compte de variables exogènes prédéfinies (Makridakis et al. 1998). L'hypothèse de fond est donc que les caractéristiques historiques des données seraient les mêmes dans l'avenir (hypothèse de continuité). Cette méthode statistique de prévision des dépôts atmosphériques, par régression linéaire multiple, a été mise en place avec le logiciel R (R Core Team 2012).

1. Forme générale du modèle

La forme générale de ce type de modèle par régression linéaire multiple est :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon$$

où Y est la variable expliquée ; X_1, \dots, X_k sont les variables explicatives ; ε est le terme d'erreur aléatoire de distribution normale (espérance nulle et variance constante) ; β_0 et β_k sont les paramètres constants de la régression. Un aspect crucial, pour les modèles de régression, consiste à trouver les meilleures variables explicatives qui permettent de créer un modèle adapté aux données. Par conséquent, une liste de variables X_1, \dots, X_k qui pourrait avoir une incidence sur Y est nécessaire. Le choix de certaines d'entre-elles est basé sur l'expertise du modélisateur et sur la disponibilité des

données. S'il est démontré que des variables indépendantes sont influentes sur les valeurs de Y , ces variables peuvent servir à la prédiction.

Pour la suite de la présentation de la méthodologie, il sera pris pour exemple les valeurs de dépôts mensuels de nssSO_4^{2-} au site WM08RE. La totalité de la procédure a ensuite été appliquée aux dépôts de nssSO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ sur l'ensemble des sites des trois observatoires.

2. Ajustement sur les données

a. Choix des variables explicatives

Le Tableau 1 résume les variables qui ont été utilisées ou qui aurait pu être utilisées dans le cadre de la prédiction des dépôts de nssSO_4^{2-} , de NO_3^- et de NH_4^+ .

Tableau 1 : Recensement de variables explicatives des dépôts acidifiants et eutrophisants en zones rurales

Variables explicatives	Provenances	Historique	Nombre de sites	Espèces concernées
<u>Climatiques</u>				
Hauteur de pluie	Stations	depuis 1990	tous	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$
Température	Stations	depuis 2002	tous	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$
Humidité relative	Stations	depuis 2002	tous	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$
Ensoleillement	Stations	depuis 2002	tous	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$
<u>Emissions de polluants</u>				
Ammoniac - NH_3	EMEP/CEIP	depuis 1990	national	NH_4^+
Dioxyde de soufre - SO_2	EMEP/CEIP	depuis 1990	national	SO_4^{2-}
Oxydes d'azote - NO_x	EMEP/CEIP	depuis 1990	national	NO_3^-
Matière particulaire - $\text{PM}_{2,5}$ et PM_{10}	EMEP/CEIP	depuis 1999	national	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$
Composés Organiques Volatils - COV	EMEP/CEIP	depuis 1990	national	NO_3^-
<u>Mesures de polluants dans l'air sur des sites ponctuels ruraux</u>				
Matière Particulaire - $\text{PM}_{2,5}$	BDQA	depuis 2008	3 sites	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$
Matière Particulaire - PM_{10}	BDQA	depuis 2006	4 sites	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$
Dioxyde de soufre gazeux - $\text{SO}_2(\text{g})$	MERA	depuis 1990	11 sites	SO_4^{2-}
Sulfate particulaire - $\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$	MERA	depuis 1990	3 sites	SO_4^{2-}
Nitrate - NO_3^-	MERA	depuis 2003	3 sites	NO_3^-
Ammonium - NH_4^+	MERA	depuis 2003	3 sites	NH_4^+
Oxydes d'azote - NO_x	PAES / BDQA	depuis 2002	5 sites	NO_3^-
Composés Organiques Volatils - COV	PAES	depuis 2002	2 sites	NO_3^-
Ozone	PAES / BDQA	depuis 1990	4 sites	NO_3^-

De nombreuses variables ont été répertoriées selon leurs types : climatiques, émissions anthropiques de polluants primaires ou mesures sur les sites des observatoires. L'élaboration d'un modèle de régression de type prédictif (à horizon temporel équivalent à quelques dizaines d'années) a exclu certaines d'entre-elles, où notamment des données de prévisions étaient manquantes. C'est le cas des mesures complémentaires réalisées sur les sites des observatoires. Dans les émissions anthropiques de polluants primaires, les variables de $\text{PM}_{2,5}$ et PM_{10} ne couvrent la période 1990-1999. L'avantage, c'est qu'elles sont applicables à plusieurs espèces. Elles n'ont pas été prises en compte pour l'historique à partir duquel nous souhaitons prédire, c'est-à-dire, 1990-2008. Dans le cas des données climatiques, les variables température, humidité relative et ensoleillement présentent un historique trop court pour être utilisable dans la modélisation statistique. Ainsi, après un premier tri dans les variables explicatives, nous avons retenu la pluviométrie et les émissions anthropiques de polluants primaires. Ces variables explicatives vont servir à **prédire les variations**, issues de l'historique, des dépôts de nssSO_4^{2-} , de NO_3^- et NH_4^+ . A terme, l'objectif est de pouvoir les utiliser pour **prévoir les variations**, dans un avenir proche, des dépôts de nssSO_4^{2-} , de NO_3^- et NH_4^+ .

Les pluviométries mesurées sur les sites des observatoires étaient sensiblement différentes aux pluviométries issues des analyses SAFRAN, en particulier dans les sites de montagne et sur le début d'historique de l'observatoire MERA (Pascaud 2013). Afin de s'affranchir des biais existants, nous avons pris en compte, dans la modélisation statistique, les pluviométries issues des analyses SAFRAN, utilisées comme référence climatique. Afin de réaliser la modélisation à l'échelle de temps mensuelle, les données d'émissions mensuelles ont été obtenues grâce à une fonction d'interpolation linéaire des points de données annuelles (Becker et al. 1988). Des essais ont été réalisés, sur les dépôts soufrés et azotés des trois observatoires, à partir de l'utilisation des facteurs d'émission mensuels des émissions françaises (EMEP/CEIP 2012), d'une part, et à partir des données d'émissions annuelles des pays membres l'UE27, d'autre part. Les facteurs d'émissions mensuels sont issus du projet GENEMIS¹³, coordonné par l'IER¹⁴ de l'Université de Stuttgart.

La Figure 1 représente un diagramme de Taylor. Ce diagramme regroupe plusieurs méthodes qui permettent de définir le degré de performance des modèles par rapport aux mesures. Les trois informations statistiques contenues dans ce graphique sont :

- la variabilité des écart-types des mesures et des modèles (Standard deviation) ;
- l'amplitude des différences, appelée l'erreur quadratique (RMSE, Root Mean Square Error). Plus le modèle est performant plus la différence entre le modèle et les mesures est petite et plus l'erreur quadratique est proche de 0 ;
- la similarité entre le modèle et les mesures (coefficient de corrélation, R).

Les modèles testés sont construits à partir de deux types d'émissions anthropiques, les émissions mensualisées françaises (FR_mois) ou les émissions annuelles UE27 additionnées à une série de Fourier (UE27_an + sais) pour implémenter une variation périodique ; et à partir de deux types de pluviométrie, mesurées sur les sites des observatoires (site) ou issues des analyses SAFRAN (sfrn). Les résultats de ces simulations sont présentés pour le site WM08RE, en exemple les dépôts de nssSO_4^{2-} sur la période 1990-2008.

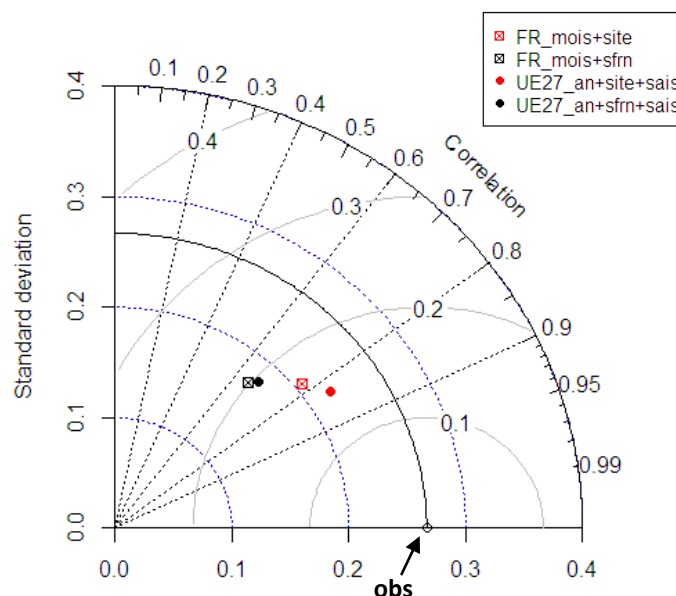


Figure 1 : Performances des modèles statistiques utilisant deux types de variables d'émissions anthropiques (UE27+sais et Fce_mois) et deux types de pluviométrie (site et sfrn).

¹³ Generation and Evaluation of Emission Data

¹⁴ Institute of Energy Economics and the Rational Use of Energy

Sur la Figure 1, le point correspondant aux valeurs simulées par le modèle FR_mois + site est placé dans le diagramme de Taylor de manière à ce que la distance par rapport à l'origine soit égale à l'écart-type du modèle ($\sim 0,2$, soit $1,6 \text{ g.ha}^{-1}.\text{mois}^{-1}$). Sa position azimutale donne la valeur du coefficient de corrélation entre le modèle et les mesures ($\sim 0,79$). La distance entre le point du modèle et le point « obs » des mesures est proportionnelle à son erreur quadratique ($\sim 0,17$).

L'écart-type des mesures de dépôts de nssSO_4^{2-} , au site WM08RE sur la période 1990-2008, est de $\sim 0,3$, soit $1,9 \text{ g.ha}^{-1}.\text{mois}^{-1}$. Le modèle qui présente l'écart-type le plus proche est le modèle UE27+site+sais. Ce modèle présente aussi le meilleur coefficient de corrélation et la plus faible erreur quadratique. Les performances des modèles qui prennent en compte les émissions mensuelles françaises sont légèrement moins bonnes que celles des modèles réalisés avec les émissions annuelles de l'UE et la série de Fourier. De la même manière, les performances des modèles qui prennent en compte les pluviométries issues des analyses SAFRAN sont moins bonnes que celles des modèles réalisés avec les pluviométries sur les sites des observatoires. Bien que les modèles qui prennent en compte les pluviométries issues de SAFRAN soient globalement moins performants ; l'association pluviométries SAFRAN et émissions UE27 + série de Fourier donnent des résultats corrects.

A la vue des performances des modèles et des contraintes de prévisions (disposer de valeurs prédites pour la variable explicatives), il a été décidé de relier les valeurs mesurées de dépôts mensuels, notées Y , avec les variables climatiques et anthropiques suivantes :

- les émissions anthropiques de polluants (Figure 2). Les données annuelles d'émissions de gaz précurseurs (notées SO_x , NO_x et NH_3) sont considérées pour l'Union Européenne des 27 sur la période 1990-2009 et sont fournies par le CEIP (Centre sur les inventaires des émissions et Projections), comme utilisées dans les modèles EMEP sans le secteur S11, ce dernier identifié comme autres sources et puits. (Vestreng et al. 2006, EMEP/CEIP 2012) ;
- les précipitations totales issues de l'analyse Safran, dans la maille la plus proche voisine au site récepteur (notées $\log_{10}(\text{P})$). Pour avoir une bonne relation linéaire entre P et y , les valeurs de précipitations ont été transformées sur une échelle logarithmique ;
- les indices saisonniers (Figure 2) basés sur les variations mensuelles d'une série de Fourier de période T, tels que $\cos(\omega t)$ et $\sin(\omega t)$ avec $\omega = 2\pi / T$ où $T = 12$ pour les observatoires MERA et BAPMoN et $T = 13$ pour l'observatoire CATAENAT (notés **sais.cos** et **sais.sin**).

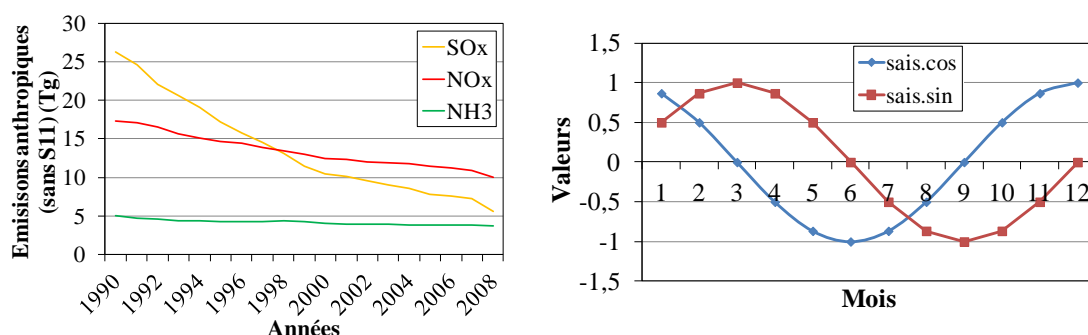


Figure 2 : Variations temporelles des émissions anthropiques de polluants et des indices saisonniers utilisés dans les modèles de prédiction

b. Inspection graphique

La forme de la régression linéaire multiple, entre Y et ses variables explicatives, devient pour le cas des dépôts de $nssSO_4^{2-}$:

$$\log_{10}(nssSO_4^{2-})_i = \beta_0 + \beta_1(SO_x)_i + \beta_2 \log_{10}(P)_i + \beta_3(sais.cos)_i + \beta_4(sais.sin)_i + \varepsilon_i$$

La Figure 3 illustre les relations linéaires et les corrélations entre les variables explicatives, SO_x , $\log_{10}(P)$, $sais.cos$, $sais.sin$ et la variable à expliquer $Y = \log_{10}(nssSO_4^{2-})$. La lecture de cette représentation se fait en ligne et en colonne. Sur la première ligne, la variable à expliquer Y est représentée en fonction des variables explicatives. Le premier graphique représente Y en fonction de la variable SO_x , et, en dernier sur la ligne, le 5^{ème} graphique représente Y en fonction de la variable $sais.sin$. De la même manière, sur la première colonne sont indiquées les corrélations de Pearson, entre la variable à expliquer Y et les variables explicatives. Ainsi, la corrélation entre Y et $\log_{10}(P)$ est significative et égale à 0,65 ($p < 0,001$) et celle entre les variables explicatives $\log_{10}(P)$ et $sais.cos$, égale à 0,21, est aussi significative ($p < 0,01$).

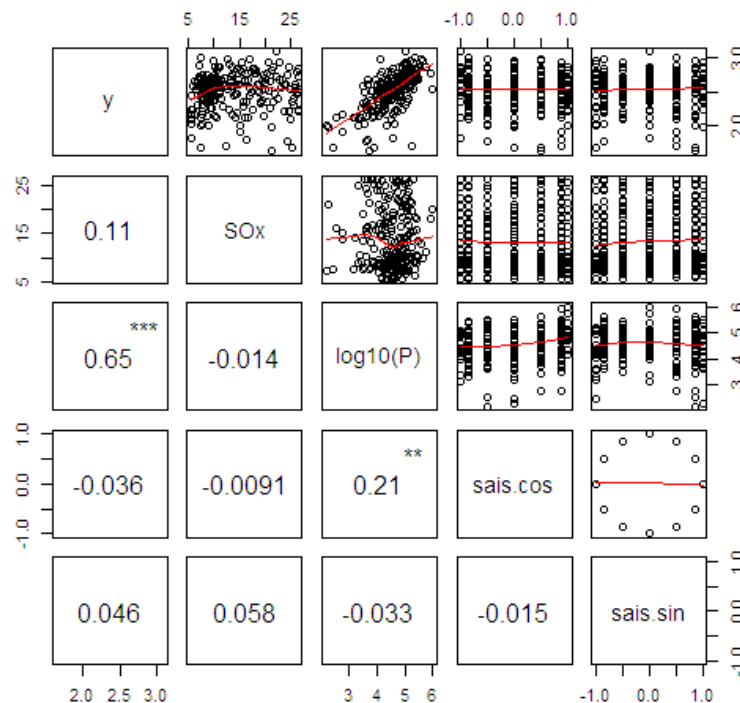


Figure 3 : Diagramme de dispersion de chaque variable explicative avec $y = \log_{10}(nssSO_4^{2-})$ au site WMO8RE sur la période 1990-2008. La variable en ordonnée (en abscisse) se situe sur la ligne (sur la colonne)

Comme illustré dans la Figure 3, il existe un lien linéaire entre la valeur mesurée Y (ici, le logarithme en base 10 du dépôt mensuel de $nssSO_4^{2-}$) et les variables explicatives, particulièrement avec la variable $\log_{10}(P)$. Bien que significative la corrélation entre les variables explicatives, $\log_{10}(P)$ et $sais.cos$, n'est pas forte. Dans un cas contraire, cela pourrait créer des problèmes de colinéarité lors de l'estimation des coefficients (Sousa et al. 2007). Dans des cas plus complexes, le calcul du facteur d'inflation de la variance (VIF) permet de déterminer si les variables explicatives sont corrélées (Lahaye de Micheaux et al. 2011). Pour être complet, le diagnostic doit prendre en compte s'il existe des interactions entre les variables explicatives. Les valeurs mesurées Y auraient alors un lien différent avec une variable explicative en fonction d'une modalité liée à une seconde variable explicative. Par exemple, au-delà d'un seuil prédéfini comme la médiane de la variable $\log_{10}(P)$, le lien entre Y et SO_x pourrait être différent. Cependant, après vérification, nous n'avons pas observé d'interactions dans les jeux de données.

c. Estimations et tests sur les paramètres

D'après le diagnostic graphique précédent, l'utilisation d'une régression linéaire multiple est appropriée. On cherche à estimer les valeurs $\widehat{\beta}_k$ qui minimisent la somme :

$$\sum_{i=1}^n (\log_{10}(\text{nssSO}_4^{2-})_i - \beta_0 - \beta_1 \times (\text{SO}_x)_i - \beta_2 \times \log_{10}(P)_i - \beta_3 \times (\text{sais.cos})_i - \beta_4 \times (\text{sais.sin})_i)^2$$

Il en résulte le modèle suivant pour les dépôts mensuels de nssSO_4^{2-} au site WM08RE:

$$\log_{10}(\text{nssSO}_4^{2-})_i = 0,001 + 0,002 \times (\text{SO}_x)_i + 0,64 \times \log_{10}(P)_i - 0,071 \times (\text{sais.cos})_i + 0,013 \times (\text{sais.sin})_i + \varepsilon_i$$

Ainsi, les mesures et le modèle ont un coefficient de détermination ajusté (R_{adj}^2) égal à 0,448. La Figure 4 représente les valeurs mesurées Y en fonction des valeurs modélisées \hat{Y} sur les dépôts de nssSO_4^{2-} au site WM08RE pour la période 1990-2008. La variabilité entre 0,8 et 1,6 des valeurs mesurées est bien reproduite dans les valeurs modélisées. Néanmoins, le modèle ne permet pas de reproduire certaines valeurs mesurées (les valeurs avoisinantes 0,5 en \hat{Y}) et sous-estime généralement les valeurs fortes (Figure 6).

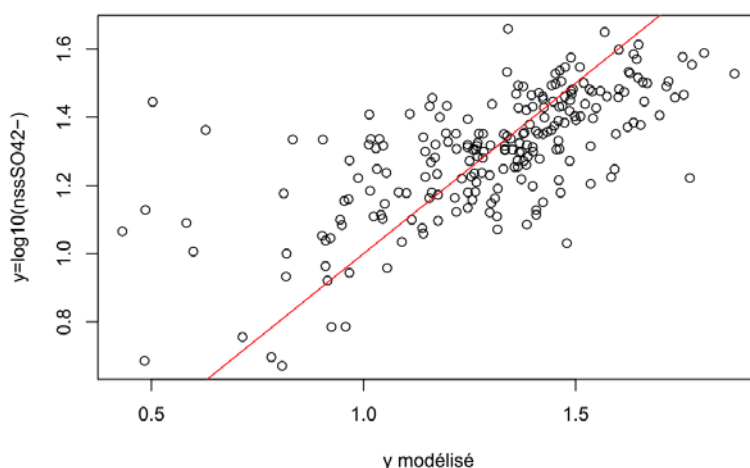


Figure 4 : Régression linéaire entre les données mesurées Y et les données modélisées \hat{Y} sur les dépôts de nssSO_4^{2-} au site WM08RE sur la période 1990-2008.

Dans le Tableau 2, les tests de Student associés aux coefficients β_0 et β_k indiquent que les valeurs mesurées Y sont linéairement associées aux valeurs de pluviométries transformées $\log_{10}(P)$, ajustées sur les variables d'émissions SO_x et saisonnières sais.cos et sais.sin , avec un risque inférieur à 1% ($p < 0,001$). Cela signifie, qu'à émissions (SO_x) et indices saisonniers (sais.cos et sais.sin) identiques, une augmentation de la pluviométrie de 10 mm correspond à une augmentation de la valeur moyenne conditionnelle de 4,40 $\text{eq.ha}^{-1}.\text{mois}^{-1}$ de dépôts de nssSO_4^{2-} (10^1 donne $10^{0,644}$). Les variables explicatives SO_x et sais.sin ne sont pas significativement associées linéairement aux valeurs mesurées Y lorsqu'on a déjà pris en compte les valeurs de $\log_{10}(P)$ ($p = 0,259$ et $p = 0,512$, respectivement).

Tableau 2 : Estimations et tests sur les paramètres β_0 et β_k associés aux variables explicatives des dépôts mensuels de nssSO_4^{2-} en eq.ha^{-1} sur le site WM08RE

	Estimation	Écart-type	test Student	p du test de Student
Intercept	0,001	0,100	0,012	9,16E-26
SO_x	0,002	0,002	1,13	0,259
$\log_{10}(P)$	0,644	0,048	13,5	2,18E-30
sais.cos	-0,071	0,019	-3,72	2,57E-04
sais.sin	0,013	0,019	0,657	0,512

3. Méthodes de validation des modèles

a. Analyse des résidus

Le modèle ajusté aux données est défini comme approprié et adéquat lorsque les résidus ε_i , c'est-à-dire ce qui n'est pas expliqué par la régression, n'ont pas un modèle spécifique : ils doivent représenter un bruit aléatoire. Pour savoir si les hypothèses de base du modèle sont respectées, une analyse graphique des résidus a été effectuée (Figure 5).

La représentation des quantiles théoriques de la distribution des résidus standardisés (graphique QQ-plot) permet de détecter graphiquement la normalité de ces derniers.

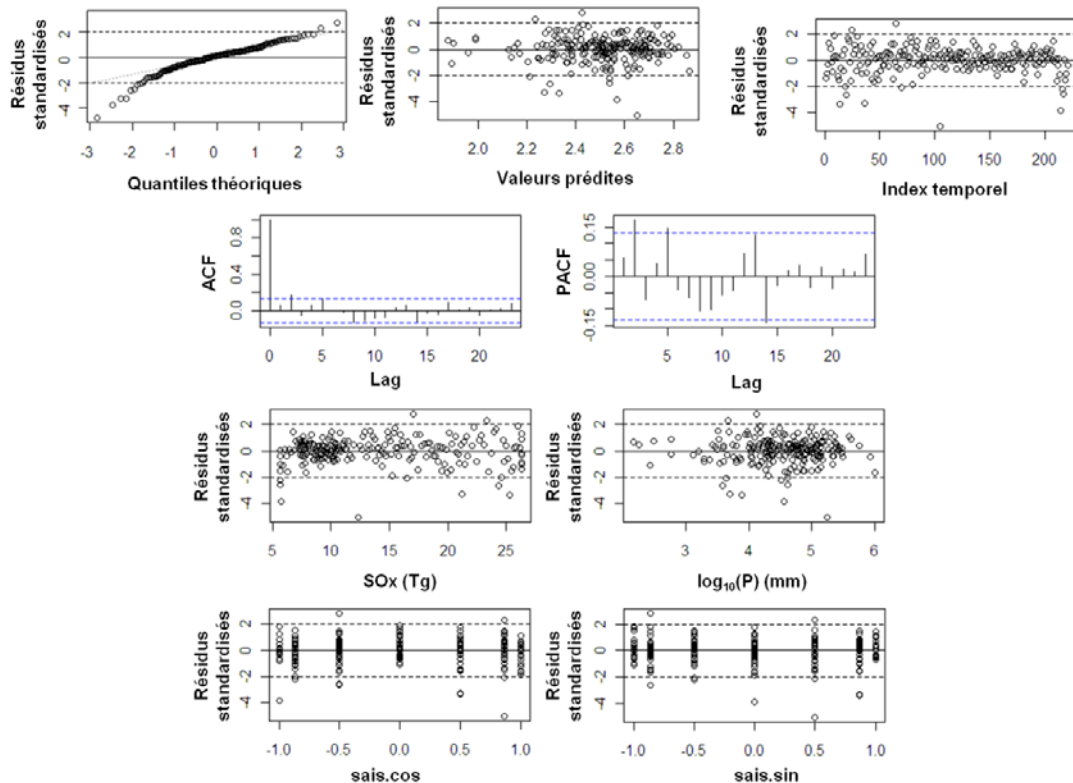


Figure 5 : Analyses graphiques des résidus standardisés et de leurs fonctions d'autocorrélation et d'autocorrélation partielles (lignes horizontales bleues représentent l'intervalle de confiance à 95%) du modèle de prévision associé à l'historique du site WM08RE

Le tracé des résidus standardisés en fonction des valeurs prédites \hat{Y} ne présente pas de structure particulière dans le nuage de points et les résidus ont une répartition uniforme sur la gamme des valeurs prédites. Ce graphique permet de valider l'hypothèse d'homoscédasticité¹⁵.

Dans la représentation des évolutions temporelles des valeurs de résidus standardisés, il n'existe pas de comportement particulier. En théorie, 95 % des résidus standardisés se trouvent dans l'intervalle $[-2 ; 2]$. C'est le cas, ici, où 11 résidus seulement se trouvent à l'extérieur de l'intervalle ($n=228$). En outre, il n'y a aucune autocorrélation significative ou autocorrélation partielle dans les résidus. L'hypothèse d'indépendance est donc vérifiée, les valeurs de Y sont mesurées chez des individus différents sans aucune relation entre eux.

Finalement, la représentation des résidus standardisés en fonction de chacune des variables explicatives permet d'évaluer l'hypothèse d'indépendance entre les résidus et les variables

¹⁵ L'hypothèse d'homoscédasticité correspond à une valeur de variance constante

explicatives. Elle est aussi utile pour visualiser les points potentiellement atypiques. Dans certains cas, la distance de Cook permet de renseigner dans quelle mesure les valeurs atypiques sont influentes sur l'estimation de l'ensemble des paramètres de la régression (Lahaye de Micheaux et al. 2011). Ainsi, les valeurs résiduelles sont indépendantes, ont une variance constante et une distribution normale, nous pouvons considérer que la régression linéaire est appropriée car les hypothèses de base des modèles de régression linéaire multiple sont respectées.

b. Validation croisée

Pour l'évaluation des modèles, il est possible de réserver une partie des observations afin de déterminer si l'ajustement du modèle est satisfaisant. Lorsque ce n'est pas possible, les techniques de ré-échantillonnage telle que la validation croisée sont préconisées. Parmi les différentes techniques de validation croisée, il existe celle du « k fold ». Le principe est de découper la base de données en k blocs de longueurs identiques. Schématiquement, l'apprentissage du modèle se réitère sur les $k-1$ blocs et le taux d'erreur en prédiction du nouveau modèle est évalué sur le bloc d'échantillon non utilisé pour l'apprentissage. Pour réaliser la validation croisée, nous avons utilisé le package DiceEval (Dupuy and Helbert 2011). Dans notre cas, le nombre de blocs utilisé est de 3. La moyenne des taux d'erreur ainsi collectés correspond à l'erreur de prédiction. Le résultat de la validation croisée est présenté Figure 6.

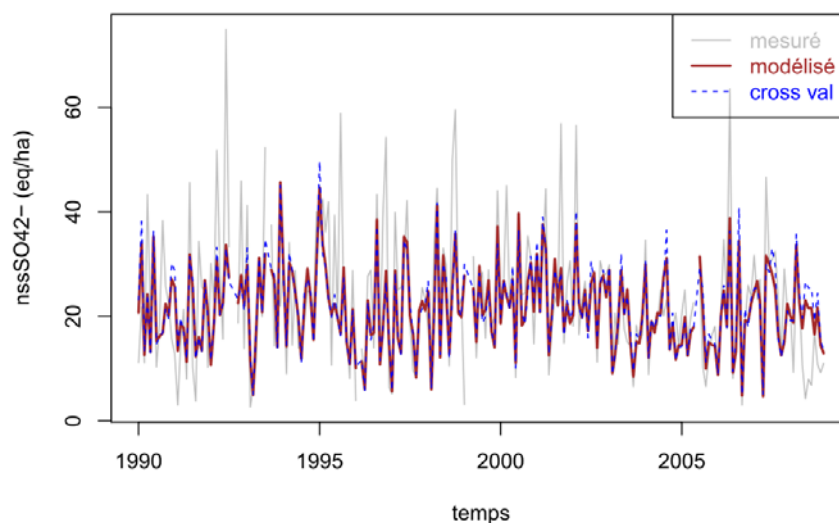


Figure 6 : Prédiction du modèle de régression linéaire multiple (marron) et modèle de validation croisée (bleu) contre les données initiales de concentrations mensuelles de sulfate non marin (gris) au site WM08RE sur la période 1990-2009 ($R_{adj}^2=0,45$)

