

Année 2005

Université des Sciences et Technologies de Lille

**Laboratoire d'accueil : Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines
de Douai**

**Mémoire présenté pour l'obtention de
L'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES
Spécialité : Sciences Physiques**

par

Patrice CODDEVILLE

Sujet :

***METROLOGIE ET MODELISATION SOURCE RECEPTEUR DES
POLLUANTS ATMOSPHERIQUES PRESENTS A L'ETAT DE TRACES***

Soutenue publiquement le 12 Décembre 2005

Membres du jury

<i>Directeur HDR</i>	<i>Jean Claude Galloo</i>	<i>Professeur à Ecole des Mines de Douai</i>
<i>Rapporteurs :</i>	<i>Francis Meilliez</i>	<i>Professeur à Université Lille 1</i>
	<i>Jean Louis Colin</i>	<i>Professeur à l'Université Paris 12</i>
	<i>Paolo Laj</i>	<i>Physicien CNAP UBP</i>
<i>Examineurs :</i>	<i>Anne Probst</i>	<i>Directrice de Recherche CNRS à l'Université Paul Sabatier, Toulouse</i>
	<i>Erwin Ulrich</i>	<i>Maître de conférence, Office National des Forêts</i>

A mes Parents

***A Christine
Ophélie et Anaïs***

Remerciements

Solliciter une Habilitation à Diriger les recherches est une étape importante dans la vie d'un chercheur. Dans mon cas, cette démarche s'appuie sur une quinzaine d'années d'activités, et en premier lieu, j'aimerais remercier la Direction de l'Ecole des Mines de Douai pour m'avoir fait confiance durant toutes ces années puis remercier tous ceux qui, à un moment ou un autre, ont contribué à son aboutissement. Citer tout le monde est un exercice que je ne pourrai mener à terme de façon exhaustive mais je tenterai quand même de citer les principaux en commençant par ceux des premières heures, Jean Claude Déchaux, mon directeur de thèse à l'Université des Sciences et Technologies de Lille I, précurseur dans l'utilisation de la modélisation couplée à des campagnes de mesures, et René Guillermo, le responsable du département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai (EMD), qui m'a accueilli en 1985 et apporté rigueur et méthode mais aussi le goût de l'enseignement. L'expérience de Jean Luc Houdret, enseignant chercheur à EMD m'aura été aussi très précieuse à la fois sur la métrologie des polluants et l'organisation de campagnes de mesures.

Plus récemment, je me dois de remercier Jean Claude Galloo, actuel chef du département Chimie et Environnement, de m'avoir toujours soutenu et apporté ces conseils avisés.

Je remercie également très vivement Francis Meilliez, professeur à UST Lille 1, Jean Louis Colin, professeur à Paris 12 et Paolo Laj, Physicien à l'Observatoire de Physique du Globe de Clermont Ferrand, de l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant d'en être rapporteurs, et du temps et du soin qu'ils ont consacré à cette tâche. Un grand merci également à Anne Probst, Directrice de Recherche à l'Université Paul Sabatier de Toulouse et Erwin Ulrich, maître de conférence à l'Office National des Forêts d'avoir accepté d'être examinateur sur un thème de recherche commun avec leurs préoccupations.

Quinze années d'activité de recherche, c'est aussi tout un environnement de travail et des collaborations quotidiennes, particulièrement lorsque ces activités s'appuient sur de l'expérimentation et à ce titre, je voudrais faire un grand merci à tous mes collaborateurs du département Chimie et Environnement de l'EMD qui, depuis plusieurs années, contribuent au développement de ce département dans une

ambiance toujours très chaleureuse. Je dois faire un remerciement tout particulier à Stéphane Sauvage, mon plus proche collaborateur, qui avec la même passion que moi, a permis le développement du dispositif MERA et à toute mon équipe technique qui en assure le bon fonctionnement au quotidien. Il faut que remercie aussi les stagiaires, jeunes chercheurs en DEA ou thèse, que j'ai pu encadrés et qui ont contribué pour une grande part à l'extension de mes connaissances scientifiques et qui ont renforcé mon expérience quand à la manière de diriger des travaux de recherche en prenant notamment en compte les aspects humains.

Enfin, je terminerai en remerciant tout particulièrement ma famille et notamment mes parents pour avoir tout mis en œuvre à ma réussite professionnelle, ma femme, Christine et mes deux filles Ophélie et Anaïs qui ont subi mes nervosités lors la rédaction de ce mémoire entièrement écrit à mon domicile mais qui représentent toute ma raison de vivre et d'exister dans la meilleure harmonie possible.

SOMMAIRE

I	CURRICULUM VITAE.....	9
II	ACTIVITES PROFESSIONNELLES	11
II.1	ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT A L'ECOLE DES MINES DE DOUAI	11
II.2	ACTIVITES ADMINISTRATIVES ET D'ANIMATION.....	12
II.3	DIRECTION DE THESE.....	14
II.4	ENCADREMENT DE MASTER RECHERCHE (DEA) ET THESES	14
II.5	THEMES DE RECHERCHE.....	16
II.5.1	<i>Pollution photo-oxydante.....</i>	<i>16</i>
II.5.2	<i>Pollution acide.....</i>	<i>18</i>
II.5.2.1	Métrologie des polluants atmosphériques à l'état de traces	19
II.5.2.2	Modélisation sources récepteur.....	20
II.5.2.3	Evolution spatio-temporelle des concentrations et dépôts.....	20
II.6	LISTE DES MEMOIRES, PUBLICATIONS, COMMUNICATIONS ET RAPPORTS DE RECHERCHE.....	21
II.6.1	<i>Mémoires</i>	<i>21</i>
II.6.2	<i>Publications</i>	<i>21</i>
II.6.3	<i>Participation à ouvrage.....</i>	<i>23</i>
II.6.4	<i>Communications dans congrès national et international avec comité de sélection et actes.....</i>	<i>23</i>
II.6.5	<i>Communications sans comité de lecture.....</i>	<i>25</i>
III	SYNTHESE DES TRAVAUX DE RECHERCHE.....	26
III.1	LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE ACIDE	26
III.1.1	<i>Terminologie et premières observations.....</i>	<i>26</i>
III.1.2	<i>Transport des polluants sur de longues distances</i>	<i>28</i>
III.1.3	<i>Effets des retombées acides</i>	<i>28</i>
III.1.4	<i>Processus de formation.....</i>	<i>31</i>
III.1.4.1	Formation des précipitations.....	32
III.1.4.2	Oxydation du SO ₂	37
III.1.4.3	Oxydation des composés azotés.....	39
III.1.4.4	Réactions de neutralisation de l'acidité.....	41
III.1.5	<i>Les dispositifs de mesures des retombées atmosphériques</i>	<i>42</i>
III.1.5.1	Le réseau EMEP	42
III.1.5.2	Le dispositif MERA.....	43
III.2	METROLOGIE DES POLLUANTS ATMOSPHERIQUES A L'ETAT DE TRACE	46
III.2.1	<i>Techniques d'échantillonnage des retombées humides</i>	<i>47</i>
III.2.2	<i>Techniques d'échantillonnage des composés soufrés, ammoniacés et nitrés par les systèmes filterpack/denuder</i>	<i>51</i>
III.2.2.1	Présentation des systèmes de prélèvement.....	53
III.2.2.2	Evaluation des performances des systèmes de prélèvement des composés soufrés	64

III.2.2.3	Evaluation des performances des systèmes de prélèvement des composés ammoniacés.....	79
III.2.2.4	Couplage des mesures des composés soufrés, ammoniacés et nitrés	93
III.2.2.5	Conclusion	107
III.3	MODELISATION SOURCES RECEPTEUR.....	109
III.3.1	<i>Les modèles récepteurs orientés</i>	110
III.3.1.1	Analyse du temps de résidence	110
III.3.1.2	Probabilité conditionnelle (PSCF)	112
III.3.1.3	Total Integrated PSCF.....	113
III.3.1.4	Le modèle de Seibert (1994).....	114
III.3.1.5	Le modèle de Stohl (1996).....	116
III.3.2	<i>Application des modèles récepteurs orientés aux données du dispositif MERA</i>	117
III.3.3	<i>Profil chimique des sources polluantes influençant les sites ruraux du dispositif MERA</i>	123
III.3.3.1	Identification et caractérisation des sources d'émission à l'origine des concentrations mesurées sur site en SO ₂ et sulfates particulaires	125
III.3.3.2	Identification et caractérisation des sources d'émission sur les concentrations mesurées dans les précipitations.....	131
III.3.4	<i>Conclusion</i>	136
III.4	EVOLUTION DES CONCENTRATIONS ET DEPOTS DES RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES EN MILIEU RURAL	138
III.4.1	<i>Données de précipitation</i>	139
III.4.2	<i>Données d'ozone</i>	143
IV	CONCLUSION ET PERSPECTIVE	145
	Références bibliographiques.....	149
	Annexes : Outils statistiques.....	159

I Curriculum Vitae

Patrice Coddeville
Né le 8 février 1959
Nationalité française
Marié, 2 enfants

Adresse Professionnelle :
Ecole des Mines de Douai
Département Chimie et Environnement
941, rue Charles Bourseul, BP 10838
59508 Douai cedex
Tél : 03 27 71 26 36
e-mail : coddeville@ensm-douai.fr
site web : <http://www.ensm-douai.fr>

Fonction : Enseignant chercheur au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai depuis 1989.
Adjoint au chef de département chargé de la recherche depuis 2002

FORMATION UNIVERSITAIRE

- 1984 **Licence** de Chimie, Université des Sciences et Technologies de Lille 1
- 1985 **Maîtrise** de Chimie Physique, Université des Sciences et Technologies de Lille 1.
- 1986 **DEA** de Spectrochimie : Université des Sciences et Technologies de Lille 1, laboratoire de cinétique et chimie de la combustion ; laboratoire d'accueil : Ecole des Mines de Douai.
Titre du stage : Simulation au moyen d'un modèle lagrangien de la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques : application à la région de Madrid et investigation de l'impact de l'heure d'été sur la formation d'ozone.
- 1989 **Thèse de 3eme cycle** : Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de Lille 1 ; laboratoire d'accueil : Ecole des Mines de Douai
Titre : Formation de l'ozone, polluant de la troposphère : étude expérimentale dans l'environnement et par modélisation lagrangienne : évaluation de l'impact de l'heure d'été sur la pollution photo-oxydante
Mention : Très honorable avec les félicitations du jury
Jury de thèse :
Président : **P.Legrand**, professeur à l'Université de Lille 1
Rapporteurs : **P.Foster**, professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble
C.Elichegaray, Directeur du service recherche de l'Agence de la Qualité de l'Air (ADEME)
Examineurs: **D.Lansiaux**, Directeur de la Recherche à l'Ecole des Mines de Douai
J.C. Déchaux, Maître de conférence à l'Université de Lille 1
R.Guillermo, Professeur à l'Ecole des Mines de Douai

Résumé du sujet de thèse : Les mécanismes de formation de l'ozone et des autres polluants photochimiques tels que le nitrate de peroxyacétyle (PAN) dans les basses couches de l'atmosphère demandent à être connus de façon approfondie en raison de leur action néfaste sur l'environnement. Ces composés sont des polluants secondaires, formés par interactions photolytiques de polluants primaires, oxydes d'azote et hydrocarbures, issus en grande partie des processus de combustion. L'utilisation d'un modèle prenant en compte les facteurs déterminants, et pour lesquels des données d'entrée ont été recueillies sur le terrain lors de deux campagnes spécialement conçues, a permis de comparer avec succès les résultats expérimentaux et les résultats calculés.

Le tracé par simulation numérique de diagrammes isopleths a conduit à concevoir les grandes lignes d'une stratégie de contrôle qui semble devoir s'appuyer sur une réduction des émissions d'hydrocarbures plutôt que de celles des oxydes d'azote.

Par ailleurs, l'application de ce modèle au problème de l'heure d'été a montré que ce système, institué pour des raisons d'économie d'énergie, accroît ce type de pollution ; en effet il conduit à des augmentations de concentrations des polluants secondaires allant jusqu'à 15% ; de plus, en raison de la non proportionnalité entre les polluants émis et les polluants secondaires formés, ce système semble devoir annihiler les efforts de réduction des émissions polluantes, en particulier l'objectif de 30% de réduction des hydrocarbures que la France s'est fixé pour l'an 2000.

II Activités Professionnelles

- Depuis 1989 Enseignant Chercheur au Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai.
Maître assistant 1^{ère} classe des Ecoles des Mines.
- 2001 Adjoint par intérim au chef de département chargé de l'enseignement.
- 2002 Adjoint au chef de département chargé de la recherche depuis le 1 février 2002.
- 2004 Professeur 2^e catégorie des Ecoles des Mines

II.1 Activités d'enseignement à l'Ecole des Mines de Douai

- Depuis 1987 Cours et travaux dirigés de Chimie Générale en formation continue diplômante.
- Structure de la matière
 - Radioactivité naturelle et artificielle – les réactions nucléaires
 - Structure électronique de l'atome
 - Liaisons inter-atomiques
 - Equilibres chimiques
 - Réactions d'oxydo-réduction
 - Réactions acido-basiques
 - Réactions de précipitation
 - Chimie organique
- Mise au point et encadrement de Travaux Pratiques de chimie générale en formation initiale et continue diplômante.
- 1989 Formation aux techniques d'analyses physico-chimiques appliquées à l'environnement destinée à des ingénieurs indonésiens.
- 1989-1991 Cours et travaux dirigés de Chimie Organique en formation initiale de 2^e année d'ingénieur.
- 1992-1996 Cours et travaux dirigés de Chimie Organique en formation initiale de 1^e année d'ingénieur.
- Depuis 2003 Formation aux techniciens de l'Industrie et des Mines sur la chimie de l'eau

Autres activités d'enseignement à l'Ecole des Mines de Douai

- Participations aux jurys de stages et projets de fin d'études.
- Participation aux jurys d'entretien du concours d'entrée commun aux Ecoles des Mines.
- Participation à l'élaboration de l'épreuve de chimie du concours d'entrée à l'Ecole des Mines de Douai.
- Rédaction des polycopiés de cours, TD et travaux pratiques de chimie
- Encadrement d'études bibliographiques à caractères générale, technique et scientifique
- Encadrement de travaux de recherche d'élèves.
- Encadrement de groupes de projets scientifiques et techniques dans le cadre de la pédagogie par projet.

II.2 Activités administratives et d'animation

Enseignement

Depuis 1989	Membre du conseil des professeurs à l'Ecole des Mines de Douai.
1994-2005	Membre élu du Comité des Etudes à l'Ecole des Mines de Douai.
1997-2005	Membre élu du Comité de l'Enseignement l'Ecole des Mines de Douai.

- Représentant du département Chimie et Environnement dans les instances de formation universitaire de Lille 1 : DEA et LMD (Licence Master Doctorat)
- Participation à de nombreux groupes de travail dans le cadre de l'évolution du cursus pédagogique à l'Ecole des Mines de Douai : programme d'enseignement de chimie, mise en place de l'option Environnement Industrie, des cours à la carte, des cours de branche, des projets à caractères général, scientifique et technique.
- Correspondant en chimie pour l'Ecole des Mines de Douai dans le cadre des différents projets de réformes de l'enseignement menées dans le cadre du Groupe des Ecole des Mines (GEM) : enseignement à distance pour la formation continue, programme en formation continue diplômante et formation initiale, nouvelles technologies éducatives,....
- Coordinateur de l'enseignement des travaux pratiques de chimie.

Recherche

Depuis 2002	Membre du Comité de la Recherche de l'Ecole des Mines de Douai.
2001-2005	Membre suppléant de la Commission Nationale des Aides de l'ADEME.
En 2002	Membre du bureau de la Société Française de Chimie (section Nord Pas de Calais). Organisation des journées nord européennes des jeunes chercheurs.
En 2003	Membre du comité scientifique du Centre Interprofessionnel Techniques d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA).

- Responsable technique et scientifique du programme MERA (MEsure des Retombées Atmosphériques)
- Correspondant français à l'EMEP (Coopérative programme for Monitoring and Evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe) pour la métrologie des polluants atmosphériques.

- Responsable français de l'assurance qualité des mesures réalisées dans le cadre du programme EMEP. Habilitation délivrée par l'Organisation Mondiale de la Météorologie (OMM) à Prague en 2001.
- Organisation de séminaires techniques et scientifiques relatifs aux activités du programme national de mesures de surveillance des retombées atmosphériques en milieu rural (MERA).
- Expertise de projets de recherche (PRIMEQUAL)
- Comité de pilotage et jury de thèse

En tant qu'adjoint au chef de département chargé de la recherche, les missions qui me sont confiées au département Chimie et Environnement

- Organisation de la recherche du département Chimie et Environnement
- Participation au recrutement des masters et thésards
- Organisation du suivi des thésards
- Valorisation de la recherche
- Rédaction du rapport d'activités du département Chimie et Environnement
- Mise à jour des listes des rapports, thèses, publications, et communications du département Chimie et Environnement
- Mise à jour des activités du laboratoire sur le site internet de l'Ecole
- Représentation du département dans les instances régionales, nationales ou internationales
- Participation aux groupes de réflexion de l'Ecole traitant de la recherche (réunion recherche, journées prospectives, plan quinquennal,...) et inter-Ecoles des Mines (GEM Environnement)
- Veille relative aux appels à proposition français et européens

Gestion

PERSONNEL

- Encadrement d'une équipe constitué de 3 techniciens et 2 ingénieurs
- Direction et encadrement de thèse
- Organisation et suivi des travaux de recherche des élèves chercheurs (master, thèse).
- Recrutement de personnel et thésards

CONTRACTUELLE ET FINANCIERE

- Négociation, établissement et suivi des conventions ou marchés passés avec le Ministère de l'Environnement, l'ADEME ou autres institutions.
- Gestion des budgets de fonctionnement et d'équipements du programme MERA.

Divers

- | | |
|-------------|--|
| Depuis 1989 | Correspondant informatique du département Chimie et Environnement. |
| 1992-1997 | Membre élu du Comité d'Hygiène et de Sécurité de l'Ecole des Mines de Douai. Animateur du groupe de travail sur les produits et risques chimiques. |

II.3 Direction de Thèse

Pierre SICARD

Caractérisation des retombées atmosphériques mesurées en France en zone rurale sous forme de précipitations, gaz et aérosols. Analyse des tendances spatio-temporelles et des séries chronologiques.

Thèse en cours (2003-2006). Université des Sciences et Technologies de Lille 1

Stéphane SAUVAGE

Application de modèles de type sources récepteurs aux données issues du dispositif national de mesure des retombées atmosphériques.

Thèse en cours (2005-2008). Université des Sciences et Technologies de Lille 1

Jérémy TARMOUL

Application d'une nouvelle technique spectroscopique : le cw-CRDS dans l'infrarouge à la cinétique de réactions atmosphériques.

Thèse en cours (2005-2008). Université des Sciences et Technologies de Lille 1 (co-direction avec C.Fittchen, USTL)

II.4 Encadrement de master recherche (DEA) et thèses

Christine BUGAJNY

Elaboration d'une stratégie de contrôle de la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques dans la ville de Mexico

Thèse Soutenue en juillet 1990. Directeur de thèse : R.Guillermo

Université des Sciences et Technologies de Lille 1

Bruno SIEJA

Etude statistique des retombées atmosphériques (1976 à 1992) sur le sud de l'agglomération lilloise

DEA soutenu en septembre 1993, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, spécialité : analyse géographique du milieu physique, ressources et risques naturels

Hervé PLAISANCE

Etude de la composition chimique des précipitations en France à partir du réseau de Mesures des Retombées Atmosphériques MERA.

Thèse soutenue le 4 décembre 1996. Directeur de thèse : R.Guillermo

Université de Technologie de Compiègne.

Julien HUSSE

Étude de techniques d'échantillonnage d'ammoniac gazeux et particulaire

DEA soutenu le 27 juin 2001

Université des Sciences et Technologies de Lille 1, spécialité : structure et dynamique des systèmes réactifs

Stéphane SAUVAGE

Étude des procédés de mesure des composés ammoniacés dans l'air ambiant.
Mémoire d'ingénieur CNAM soutenu le 11 décembre 2001. Centre régional associé de Lille

Aurélie CHARRON

Établissement d'un modèle de type source récepteur à partir des données de retombées atmosphériques du réseau MERA. Détermination des espèces soufrées et azotées en milieu rural par la technique denudeur/filter pack.
Thèse soutenue le 10 décembre 1999. Directeur de thèse : R.Guillermo
Université de Technologie de Compiègne.

Sabine CRUNAIRE

Développement d'un spectromètre CRDS dans le proche infrarouge : application à la détection d'espèces stables dans une chambre de simulation atmosphérique
Thèse soutenue le 6 décembre 2005. Directeur de thèse : C.Fittschen
Université des Sciences et Technologies de Lille 1.

II.5 Thèmes de recherche

Mes activités de recherche, débutées en 1985 lors de mon stage de DEA à l'Ecole des Mines de Douai, se sont focalisées exclusivement sur le thème de la pollution atmosphérique. Des expériences analytiques et météorologiques en laboratoire mises en application sur le terrain et associées aux calculs théoriques de la modélisation m'ont permis d'appréhender plusieurs aspects de la pollution atmosphérique et ainsi renforcer progressivement mes compétences en chimie atmosphérique. Ce fut le cas dans un premier temps sur le thème de la pollution photo-oxydante puis depuis 1990 sur le thème de la pollution acide ou plus généralement des retombées atmosphériques.

Le contexte et les principaux résultats obtenus sont résumés ci-après puis développés pour la partie la plus récente sur les retombées atmosphériques en partie III. Tous ces travaux ont été rendus possible grâce aux compétences combinées des personnels, et notamment des chercheurs, des laboratoires de cinétique et chimie de la combustion de l'Université de Lille 1 et de l'Ecole des Mines de Douai.

II.5.1 Pollution photo-oxydante

La pollution photo-oxydante dont l'ozone est le polluant majeur était encore peu étudiée dans les années 80 en Europe mais concentré beaucoup de travaux aux Etats-Unis (1, 2, 3, 4). Néanmoins, ce sujet préoccupait la Commission des Communautés Européennes, l'Organisation Mondiale de la Santé, l'OCDE et quelques pays de la CEE qui encourageaient les travaux sur ce sujet. C'est ainsi qu'un modèle américain (EKMA) (5, 6, 7, 8, 9) de type lagrangien fut tout d'abord appliqué à la région de Madrid dans le cadre d'une coopération internationale, et pour une problématique plus spécifique : l'influence de la mise en place de l'heure d'été en France sur la pollution photochimique (10). Les résultats des simulations ont permis d'établir les modalités d'application de tels modèles, simples dans leur mise en œuvre, nécessitant peu de données d'entrée mais transcrivant avec une bonne corrélation les concentrations en ozone mesurées par les stations fixes des réseaux de surveillance de la qualité de l'air encore peu équipés à cette période. Une amélioration avait été proposée dans le choix du mécanisme chimique, trop simplifié, mais aussi dans une meilleure détermination de la hauteur de mélange et des profils d'émissions des précurseurs de l'ozone, principal polluant étudié. L'étude de l'influence de l'heure d'été sur la pollution photochimique avait permis, en préalable au sujet de la thèse, de mettre en évidence des différences dans les concentrations maximales modélisées en ozone suivant les latitude et longitude et ceci pour un même jeu de données d'entrée.

La première partie de ma thèse (11) qui portait sur la poursuite de l'étude de l'impact de l'heure d'été sur la pollution photochimique a montré l'effet négatif de ce dispositif, institué pour réduire la facture énergétique, sur les concentrations maximales en ozone enregistrées principalement en début d'après midi mais aussi en PAN (nitrate de peroxyacétyle). La seconde partie, plus conséquente, a permis de confronter les résultats des simulations aux mesures réalisées sur le terrain au moyen, non plus de stations fixes, mais de véhicules laboratoires mobiles, équipés spécifiquement, et dotés de moyens informatiques autonomes assurant l'acquisition des mesures en temps réel. Ces véhicules, équipés de mâts météorologiques, nous

permettaient de suivre les masses d'air sur une journée entière. C'est ainsi que trois campagnes, de trois semaines chacune, ont été organisées en régions Nord Pas de Calais (12), Alsace et Provence Alpes Côte d'Azur. Ces campagnes auxquelles participaient aussi d'autres équipes françaises (Météo-France, LISA, Europoll) étaient financées par le Ministère chargé de l'Environnement et l'ADEME. La dernière campagne menée dans la région de Fos Berre (13), nous a permis d'observer un épisode de smog photochimique s'étendant sur 5 jours et a contribué ainsi à tester le modèle dans des conditions de concentrations en ozone élevées comme pour la région de Los Angeles en Californie. Les confrontations des résultats nous ont permis de valider ce modèle et de proposer quelques améliorations à apporter dans la connaissance des données d'émissions notamment mais aussi dans la détermination des constantes photolytiques par le biais de mesures in situ.

Suite à ces travaux, une thèse (14) dont le sujet portait sur la pollution photo-oxydante dans l'agglomération de Mexico, nous a permis d'établir dans un premier temps une méthodologie de quantification des émissions rejetées dans cette zone. Cette méthode ne prenait plus en compte, comme dans les précédentes simulations, des rapports moyens d'émissions de polluants, mais était basée sur un calcul d'estimation des charges polluantes en considérant notamment les caractéristiques du réseau routier de Mexico (voies rapides, primaires et secondaires), du parc automobile mexicain et les émissions unitaires de polluants (CO, COV, NOx) provenant des véhicules mexicains. Pour intégrer l'ensemble de ces données, un maillage de la zone d'étude de Mexico a été défini et une cartographie des émissions horaires de CO, COV et NOx a ainsi pu être établie. Suite à l'établissement du cadastre d'émissions et afin d'améliorer la qualité des données nous avons organisé une campagne de mesures en collaboration avec l'Institut National d'Ecologie et l'Institut Mexicain du Pétrole. Des prélèvements et des analyses de composés organiques volatils ont été réalisés ainsi que des mesures de l'irradiation solaire afin de déterminer les valeurs des constantes de photolyse. Une fois le modèle validé, le tracé des diagrammes d'isoconcentrations en ozone a permis de montrer qu'une stratégie de réduction de l'ozone à Mexico devait être plutôt basée sur une diminution des émissions de COV, cet effet serait nettement renforcé si la réduction des COV concernait principalement les xylènes ou le formaldéhyde.

En parallèle à la modélisation et compte tenu du rôle des composés organiques volatils, le département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai a développé un axe de recherche sur la métrologie des COV et des composés organiques carbonylés permettant ainsi de mieux qualifier et quantifier les espèces présentes souvent à l'état de traces dans la basse troposphère.

Cette expérience acquise en matière de chimie atmosphérique et métrologie des polluants photochimiques a été mise à profit dans le cadre de l'implantation de stations de mesures au sein du dispositif de MESures de Retombées Atmosphériques (MERA). Ce dispositif, coordonné par l'ADEME et géré par le département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, a été mis en place par le Ministère chargé de l'Environnement en 1984 (15), et s'inscrit dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution transfrontalière. Notre département a participé, en relation avec l'EMEP, à la mise en place de la mesure des composés organiques volatils en milieu rural. C'est ainsi qu'une cinquantaine d'espèces hydrocarbonées et carbonylées sont mesurées régulièrement en trois

sites du dispositif MERA, depuis 1992 pour la station du Donon (Vosges) et depuis 1998 pour deux autres stations : La Tardière (Vendée) et Peyrusse Vieille (Gers). Les concentrations mesurées, notamment pour les COV sont à l'état de traces (de 3 ppb pour les espèces majeures à 10 ppt pour les composés mineurs).

A ces mesures de COV sont venus s'ajouter celles d'ozone et de paramètres météorologiques. Des corrélations ont ainsi pu être établies entre certains paramètres météorologiques et l'ozone ainsi que certaines espèces hydrocarbonées ou carbonylées.

Compte tenu de la série de données disponibles, des travaux de thèse sont en cours pour déterminer les évolutions temporelles de l'ozone et des espèces organiques en relation avec les émissions. Les premiers résultats issus des mesures de 1998 à 2003 enregistrées dans les stations du dispositif MERA montrent que les concentrations annuelles augmentent pour les sites d'altitude de 1 à 2%. Les valeurs maximales sont également en augmentation mais principalement pour les stations de moyenne et hautes altitudes et ceci même si des épisodes photochimiques de longue durée ont marqué l'année 2003

II.5.2 Pollution acide

La pollution acide désigne l'ensemble des retombées au sol de composés acides sous forme de dépôts humides de polluants incorporés aux précipitations ou de dépôts secs. Ce phénomène est principalement dû aux émissions anthropiques de dioxyde de soufre (SO_2) et d'oxydes d'azote (NO_x) (16, 17, 18, 19, 20). D'autres polluants tels que l'acide chlorhydrique (HCl) et l'ammoniac (NH_3) (21) contribuent également aux pluies acides et à l'acidification des milieux. En raison du transport de ces polluants et du temps nécessaire aux processus de transformation chimique et de dépôt, les retombées acides peuvent toucher des zones très éloignées des sources d'émission, parfois au-delà de 1000 km (22). Cette pollution pose donc un problème transfrontière. Elle concerne encore aujourd'hui de vastes régions d'Europe, d'Amérique et d'Asie. Les précipitations acidifiantes peuvent avoir un effet direct de corrosion sur les bâtiments ou les monuments historiques. Elles peuvent également avoir des effets indirects, qui ne sont pas pour autant négligeables, sur les écosystèmes : acidification des sols et eaux de surface. Cette acidification provoque une perte de biodiversité dans les lacs et rivières et un déséquilibre nutritif dans divers écosystèmes sensibles, notamment forestiers. Le phénomène a été observé pour la première fois au début des années 70 en Scandinavie où les rivières et lacs, ainsi que la flore et la faune ont montré des signes de dégradation. Nous connaissons, en France, le cas des Vosges, étudiés dans le cadre du programme DEFORPA (23,24).

En réponse à l'inquiétude internationale croissante suscitée par l'ampleur des dommages causés à l'environnement, la Commission Economique pour l'Europe des Nations Unies a élaboré en 1979 la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance. Ce texte était le premier instrument juridiquement contraignant portant sur la pollution atmosphérique dans un vaste cadre régional. C'est ainsi que la France, qui a ratifié la convention en 1984, a constitué un dispositif de surveillance dénommé MERA (Mesure des retombées Atmosphériques) constitué aujourd'hui de 10 stations de mesures. La coordination de ce programme est assurée conjointement depuis 1990 par l'ADEME et l'Ecole des Mines de Douai. Les paramètres mesurés initialement concernaient les anions

et cations majeurs (pH , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+}) contenus dans les précipitations ainsi que le dioxyde de soufre gazeux et les sulfates particulaires. A cette liste sont venus s'ajouter les espèces ammoniacuées, les métaux lourds et prochainement les espèces nitrés et les particules.

II.5.2.1 Métrologie des polluants atmosphériques à l'état de traces

La responsabilité de la gestion technique et scientifique du programme MERA nous a amenés à travailler sur les meilleures techniques de prélèvement et d'analyses des polluants mesurés à l'état de traces en milieu rural. Ces études furent basées sur la longue expérience du Département Chimie et Environnement dans le domaine de l'analyse physicochimique et de la métrologie mais aussi par de nombreux contacts avec les autres pays participants au programme européen EMEP (*Programme de coopération pour la surveillance et l'évaluation du transport des polluants atmosphériques à longue distance en Europe*) dans le cadre de la convention dite LRTAP (*Convention sur les transports transfrontières de polluants atmosphériques à grande distance*).

Concernant les précipitations, plusieurs collecteurs français et étrangers, répondant aux critères de l'EMEP, ont ainsi été évalués, en collaboration directe avec les constructeurs, d'un point de vue métrologique et testés sur le terrain. Des modifications ont été proposées et validées par quelques uns d'entre eux. Un autre exemple concerne les détecteurs de précipitation, élément clé du dispositif de collecte, qui ont été étudiés et comparés. Ces travaux ont entraîné une modification du détecteur d'origine sur l'ensemble des matériels de stations.

L'étude comparative de quatre systèmes d'échantillonnage des composés soufrés gazeux et particulaires : un système de prélèvement par barbotage de l'air préfiltré, deux systèmes denuder/filterpack et un filterpack, a comporté l'évaluation des performances de mesure de chaque système ainsi que leurs limites.

Ces mêmes systèmes par filterpack et denuder/filterpack ont aussi été évalués afin de mesurer les composés ammoniacués. Le couplage avec les mesures des composés soufrés a été envisagé et mis au point en vue d'une application directe au sein du dispositif MERA.

La détermination des teneurs en métaux lourds dans les précipitations, les gaz et les aérosols, bien que déjà largement étudiée en zone urbaine et industrielle, a fait l'objet d'une étude spécifique pour une implantation en milieu rural. En effet ces polluants se retrouvent à l'état de traces dans les précipitations à des niveaux de concentrations de l'ordre du ng.L^{-1} et à des teneurs proches du ng.m^{-3} pour les composés gazeux et sous forme d'aérosols. C'est ainsi que toutes les procédures liées au prélèvement, au transport et à l'analyse ont été expérimentées et validées.

D'autres composés comme les espèces nitrées, jouant aussi bien un rôle essentiel dans les problèmes d'acidification et d'eutrophisation qu'en pollution photo-oxydante, ont récemment fait l'objet d'études en vue d'une mesure au sein du dispositif MERA. Les limites de la méthode et les incertitudes de mesure ont été déterminées et calculées.

On pourra ajouter à cette liste les polluants organiques persistants et les particules qui seront probablement les prochaines étapes d'amélioration des

connaissances de la chimie atmosphérique et du transport sur de longues distances.

II.5.2.2 Modélisation sources récepteur

Un apport majeur des résultats issus de ce dispositif MERA a résidé dans une meilleure connaissance des liens qualitatifs et quantitatifs qui unissent les concentrations et dépôts humides mesurées en zones rurales et les émissions anthropiques et naturelles influençant ces zones. Les modèles statistiques de type récepteur orienté ont été développés dans le but d'affiner la recherche des sources d'émission, en n'identifiant plus des larges secteurs géographiques mais des zones de plus petites dimensions définies par les cellules d'un maillage. La construction de ces modèles combine les données sur la pollution d'un site avec les informations fournies par les trajets des masses d'air arrivant sur ce même site. Les résultats sont donnés sous la forme de champs de probabilités ou de concentrations révélant les zones potentiellement à l'origine d'émissions polluantes.

Après avoir comparé plusieurs modèles de type récepteur orienté (25), l'un de ceux-ci, le modèle de Seibert, a été appliqué à quelques sites du dispositif MERA (26). Le rôle du transport atmosphérique a ainsi été mis en évidence pour les stations françaises. Des zones fortement émettrices situées à la frontière polonaise, tchèque et allemande ont été identifiées comme responsables des événements pollués rencontrés sur le site du Morvan. Des relations sources-récepteur quantitatives ont également été établies. L'application de ce modèle aux données saisonnières a permis de révéler les rôles déterminants de la chimie atmosphérique et de la météorologie sur les relations sources-récepteur.

Les différents profils de transport atmosphérique, leurs fréquences et concentrations associées ont ensuite été évalués à l'aide d'une classification par nuées dynamiques des rétrotrajectoires de masses d'air. Les fortes concentrations de sulfate particulaire semblent être la conséquence du transport à longues distances de composés soufrés depuis des zones européennes de fortes émissions de dioxyde de soufre. Néanmoins les masses d'air en provenance de ces régions (direction Est-Nord-Est) n'ont représenté, entre 1992 et 1995, que 15 % des événements. Ces événements ont montré de fortes variations saisonnières avec de plus fortes concentrations pendant la "saison chaude" (mars à septembre). Ces variations semblent être liées à l'augmentation des concentrations en oxydants photochimiques disponibles pour l'oxydation du dioxyde de soufre.

II.5.2.3 Evolution spatio-temporelle des concentrations et dépôts

Les premiers résultats d'exploitation sur le moyen terme des données de précipitation issues des stations de mesures identifient parfaitement les différents régimes météorologiques affectant le territoire français en les associant à la composition chimique des pluies. Chacun de ces régimes génère majoritairement des apports d'éléments qui sont d'origine acide, maritime ou encore terrestre.

Une augmentation croissante de l'acidité des précipitations, orientée d'Ouest en Est, est observée sur le territoire français. La pluviométrie des régions du quart nord-est étant également parmi la plus élevée du territoire, elle génère des dépôts plus importants en composés acidifiants.

L'analyse des mesures réalisées depuis les années 90 jusqu'à 2003 montre, en certains sites, des amorces de tendance à la baisse des concentrations en sulfates dans les précipitations. Cette tendance est à relier à la diminution des teneurs en soufre atmosphérique que l'on peut estimer à environ 30-40 % liée aux efforts de réduction des émissions des pays industrialisés. Elle est également observée dans de nombreux pays européens comme l'Autriche où une baisse de 33% des concentrations en sulfates dans les eaux de pluie a été enregistrée entre 1984 et 1993 mais aussi en Espagne (19%), aux Pays Bas (19%), au Danemark (50 à 70 %). Parallèlement, une diminution significative de 26% des teneurs en sulfates et nitrates a été également observée aux Etats Unis sur respectivement 31 et 16 sites du dispositif de surveillance.

A contrario de ce qui est observé pour le soufre, la diminution importante relevée en France pour les ions ammonium ne semble pas s'être étendue à l'ensemble des autres pays européens puisque qu'aucune variation significative à la hausse ou à la baisse n'est mise en évidence. Aucune variation temporelle n'est observée pour les ions nitrates aussi en bien en termes de concentrations que de dépôts. Les concentrations ou dépôts annuels des autres espèces semblent être placés sous la dépendance des fluctuations météorologiques annuelles et notamment du régime océanique. A noter pour ces années 2000, une augmentation du nombre d'évènements sahariens qui augmentent l'apport de calcium et magnésium notamment. Ces événements sont par ailleurs très fréquents sur tout le secteur Est du territoire.

II.6 Liste des mémoires, publications, communications et rapports de recherche

II.6.1 Mémoires

1. Simulation au moyen d'un modèle lagrangien de la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques, DEA, spécialité spectrochimie, juillet 1986.
2. Formation de l'ozone, polluant de la troposphère : étude expérimentale dans l'environnement et par modélisation lagrangienne, évaluation de l'impact de l'heure d'été sur la pollution photo-oxydante, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 5 juillet 1989.

II.6.2 Publications

1. J.C. DÉCHAUX, P. CODDEVILLE et V. ZIMMERMANN - Étude sur modèle de l'influence de l'heure d'été sur la pollution photooxydante - Pollution Atmosphérique, octobre-décembre 1986 : 248-256.
2. J.C. DÉCHAUX, P. CODDEVILLE, V. ZIMMERMANN, F. CAZIER, J.L. HOUDRET, R. GUILLERMO, P. PERROS, C. BELIN et M. PAYEN - Élaboration d'une stratégie de lutte contre les oxydants photochimiques et les pluies acides, dépérissement des forêts attribué à la pollution atmosphérique. Editeur : Commission des Communautés Européennes, 1986, volume 2, page 163.
3. J.C. DÉCHAUX, V. ZIMMERMANN et P. CODDEVILLE - Tentative d'application d'un modèle lagrangien à la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques dans la région industrielle de Fos-Berre - Pollution Atmosphérique, avril-juin 1987 : 111-116.

4. J.C. DÉCHAUX, V. ZIMMERMANN, F. CAZIER, P. CODDEVILLE, J.L. HOUDRET, R. GUILLERMO, C. BELIN, P. PERROS et M. PAYEN - Élaboration d'une stratégie de lutte contre les oxydants photochimiques et les pluies acides, dépérissement des forêts attribué à la pollution atmosphérique, INRA Ed 1988, 2 : 163-179.
5. J.C. DÉCHAUX, V. ZIMMERMANN, F. CAZIER, P. CODDEVILLE, J.L. HOUDRET, R. GUILLERMO, C. BELIN et P. PERROS, Étude sur le terrain et par simulation numérique de la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques - Brasser and W.C. Mulder Eds. The Hague, the Netherlands, 1989, 3: 381-386.
6. J.C. DÉCHAUX, V. ZIMMERMANN et P. CODDEVILLE - Effect of clouds on photolysis rates at the surface: a practical method of estimation and its application to a modeling study of the formation of photochemical oxidants - Atmospheric Environment, 1990, 24A : 1705-1711.
7. P. CODDEVILLE, R. GUILLERMO, J.C. DÉCHAUX, V. ZIMMERMANN et F. CAZIER - Pollution photo-oxydante et modélisation lagrangienne. Campagne de mesures dans le Nord - Pas de Calais - Pollution Atmosphérique, 279-291, juillet-septembre 1990.
8. P. CODDEVILLE, R. GUILLERMO, J.C. DÉCHAUX et V. ZIMMERMANN - Pollution photo-oxydante et modélisation lagrangienne. Validation du modèle EKMA au cours d'un épisode de smog photochimique mis en évidence lors de la campagne de mesures dans le bassin de Fos-Berre en 1987 - Pollution Atmosphérique, 50-65, juillet-septembre 1992.
9. H. PLAISANCE, P. CODDEVILLE, R. GUILLERMO et I. ROUSSEL - Spatial variability and source identification of rural precipitation chemistry in France - The Science of the Total Environment, 1996, 180 : 257-270.
10. H. PLAISANCE, P. CODDEVILLE, I. ROUSSEL et R. GUILLERMO - A qualitative determination of the source locations of precipitations constituents in Morvan, France - Environmental Technology, 1996, 17, 977-986.
11. H. PLAISANCE, P. CODDEVILLE, R. GUILLERMO et I. ROUSSEL - Dynamic validation procedure for the MERA and French WMO-GAW precipitation chemistry networks - Water, Air and Soil Pollution, 1996, 93, 267-284.
12. H. PLAISANCE, S. SAUVAGE, P. CODDEVILLE et R. GUILLERMO - A comparison of precipitation sensors used on the wet-only collectors - Environmental Monitoring and Assessment, 1998, 51 : 657-671.
13. A. CHARRON, H. PLAISANCE, S. SAUVAGE, P. CODDEVILLE, J.C. GALLOO, R. GUILLERMO - Intercomparison between three receptor-oriented models applied to acidic species in precipitation - The Science of the Total Environment, 1998, 223 : 53-63.
14. A. CHARRON, H. PLAISANCE, S. SAUVAGE, P. CODDEVILLE, J.C. GALLOO, R. GUILLERMO, - A study of the source-receptor relationships influencing the acidity of precipitation collected at a rural site in France - Atmospheric Environment, 2000, 34 : 3665-3674.
15. A. CHARRON, P. CODDEVILLE, S. SAUVAGE, J.C. GALLOO, R. GUILLERMO, Possible sources areas and influential factors for sulphur compounds in Morvan, Atmospheric Environment, 2001, 35, pp1387-1393.
16. G. AMBLARD-GROSS, J.F. FERARD, F. CARROT, M. BONNIN-MOSBAH, A. MAUL, J.M. DUCRUET, P. CODDEVILLE, P. BEGUINEL, S. AYRAULT, Biological fluxes conversion and SXRF experiment with a new active biomonitoring tool for atmospheric metals and trace element deposition, Environmental Pollution, 2002, 120, pp 47-58.
17. P. CODDEVILLE, A. CHARRON, H. PLAISANCE, J.C. GALLOO, 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 , Revue des Sciences de l'Eau, N° 15 / n° spécial 2002, 205-227.

18. A. BORBON, P. CODDEVILLE, N. LOCOGE, J.C. GALLOO, Characterising sources and sinks of rural VOC in eastern France, Chemosphere, Vol 57 (8), novembre 2004, p. 931-942.
19. S.SOLBERG, P.CODDEVILLE, O. HOV, Y. ORSOLINI, D. SIMPSON, K. UHSE, European surface ozone in the extreme summer 2003, Atmospheric Chemistry and Physics, 5, 2005.

II.6.3 Participation à ouvrage

1. P. CODDEVILLE (École des Mines de Douai), E. ULRICH (ONF Fontainebleau), N. CENAC (Météo-France Trappes) et G. LANDMANN (DSF échelon central Paris) - Les retombées atmosphériques en milieu rural en France : résultats des réseaux MERA, BAPMoN et RENECOFOR (1993-1995) ; Les cahiers du DSF (la santé des forêts), 1996, 1 : 48-50.
2. S. SOLBERG, P. CODDEVILLE, C. DYE, J. HONZAK and N. SCHMIDBAUER - VOC measurements in 1997 - EMEP/CCC - Report 4/98, NILU, 1998, 13-15 and 21-23.
3. E. ULRICH, P. CODDEVILLE, M. LANIER, Retombées atmosphériques humides en France entre 1993 et 1998, ADEME Editions, ISBN 2-86817-582-1, Paris, 2002.
4. P. CODDEVILLE, B. OUDART, N. POISSON, M. RICO, L. ROUIL, EMEP Assessment Report : French national contribution, EMEP Assessment part II : National Contributions, Edited by Jerzy Bartnicki and Gun Lovblad, ISBN 82-7144-032-2, Oslo, October 2004

II.6.4 Communications dans congrès national et international avec comité de sélection et actes

1. P. CODDEVILLE, J.C. DÉCHAUX, J.L. HOUDRET et R. GUILLERMO - Étude sur le terrain et par simulation numérique de la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques - Proceedings of the 8th world clean air, La Haye, 1989.
2. J.C. DÉCHAUX, V. ZIMMERMANN, F. CAZIER, P. CODDEVILLE, J.L. HOUDRET, R. GUILLERMO, C. BELIN et P. PERROS - Étude sur le terrain et par simulation numérique de la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques - L.J. Brasser and W.C. Mulder Eds. The Hague, the Netherlands, volume. 3, 381-386, 1989.
3. C. BUGAJNY, P. CODDEVILLE et R. GUILLERMO - Étude de la pollution photooxydante de Mexico à partir d'une campagne de mesures – 3^{ème} symposium international de chimie atmosphérique : l'ozone, Mexico, 1993.
4. H. PLAISANCE, P. CODDEVILLE et R. GUILLERMO - Mesure des retombées atmosphériques en France - Proceedings of the 10th world clean air congress, Helsinki, 1995.
5. R. GUILLERMO, C. BUGAJNY, P. CODDEVILLE, J.C. GALLOO et N. LOCOGE - Étude de la pollution photooxydante de Mexico à partir d'une campagne de mesures - Proceedings of the 10th world clean air, Helsinki, 1995.
6. H. PLAISANCE, P. CODDEVILLE, J.C. GALLOO et R. GUILLERMO - A receptor-oriented model to determine source regions of precipitation constituents in Morvan, France - EMEP-WMO Workshop on data analysis, validation and reporting, pages 109-110, Usti nad Labem, Czech Republic, 1997.
7. A. CHARRON, H. PLAISANCE, S. SAUVAGE, P. CODDEVILLE, J.C. GALLOO et R. GUILLERMO - A receptor-oriented model to establish source receptor relationships

- for acidic species in precipitations in Morvan, France - Proceedings of Eurotrac Symposium 98, Garmish Partenkirchen, march 1998.
8. H. PLAISANCE, A. CHARRON, S. SAUVAGE, P. CODDEVILLE, J.C. GALLOO and R. GUILLERMO - A model to examine the source-receptor relationships for acid precipitation in Morvan, France - Papers of 11 th world clean air and environment congress, volume 2, 7A-5, Durban, septembre 1998.
 9. A. CHARRON, P. CODDEVILLE, H. PLAISANCE, J.C. GALLOO and R. GUILLERMO – Comparison between sampling methods for sulphur dioxide and particulate sulphate for application in the french rural air quality network – Air Quality in Europe : Challenges for the 2000s – Congres, Venice, 19th-21th may 1999.
 10. G. AMBLARD, S. AYRAULT, F. CARROT, J.M. DUCRUET and P. CODDEVILLE – Biological Fluxes Conversion : a New Biomonitoring Tool for Atmospheric Heavy Metals Deposition – 9th Annual Meeting of SETAC Europe, Leipzig, Germany, 25-29 may 1999.
 11. A. CHARRON, H. PLAISANCE, S. SAUVAGE, P. CODDEVILLE, J.C. GALLOO and R. GUILLERMO – A methodology for examining the long-range transport and the source-receptor relationships for acidic pollutants – Advances in Air Pollution –Proceedings of seventh international conference on Air Pollution – San Francisco 27-29 July 1999, volume VII, p 395 à 404.
 12. G. AMBLARD, F. CARROT, J.M. DUCRUET, A. MAUL, J.F. FERARD, S. AYRAULT et P. CODDEVILLE – Biological fluxes conversion : a new biomonitoring tool for atmospheric heavy metals deposition – 2th international workshop on biomonitoring of atmospheric pollution – Angra do Herismo, Portugal, 25/08 au 1^{er}/09 2000.
 13. A. CHARRON, P. CODDEVILLE et A. SIROIS – Détermination des régions sources à l'origine du sulfate particulaire mesuré en zones rurales – 16^{ème} Congrès Français sur les Aérosols – Paris, 7 décembre 2000.
 14. P. CODDEVILLE, A. CHARRON, H. PLAISANCE, JC GALLOO, Détermination à l'aide d'un modèle récepteur des zones sources à partir précipitations collectées en France – Colloque franco-québécois sur la pluridisciplinarité dans les problèmes de l'environnement : les interactions Air-Sol-Eau, Québec, 14 au 16 mars 2001.
 15. S. CRUNAIRE, C. FITTSCHEN, B. LEMOINE, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, Simulation Chamber Study of the Oxidation of Volatile Organic Compounds: Detection of Pollutants by CW-CRDS in the NIR, NATO Advanced Research Workshop on Environmental Simulation Chambers, Zakopane, Pologne, 1 – 4 Octobre 2004
 16. S. CRUNAIRE, C. FITTSCHEN, B. LEMOINE, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, Simulation chamber study of the oxidation of the volatile organic compounds, 4th Cavity Ring Down user meeting, Eindhoven, 7-8 octobre 2004.
 17. C. FITTSCHEN, S. CRUNAIRE, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, B. LEMOINE, Simulation chamber study of the oxidation of acetic acid by OH radicals. Detection of reaction products by CW-CRDS in the near infrared range, Atmospheric Chemistry : Faraday discussion 130, University of Leeds (UK), 11-13 april 2005
 18. S. CRUNAIRE, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, C. FITTSCHEN, B. LEMOINE, Simulation chamber study of the oxidation of acetic acid by OH radicals. Detection of reaction products by CW-CRDS in the near infrared range, European Geosciences Union, General Assembly 2005, Vienna, Austria, 24-29 april 2005
 19. P.L. SICARD, P. CODDEVILLE, S. SAUVAGE, J.-C. GALLOO, Trends in precipitation chemistry at rural stations in France over the period 1990-2003, Acid rain 2005, 7th International Conference on Acid Deposition, Prague, Czech Republic, June 7-17, 2005.

20. P.L. SICARD, P. CODDEVILLE, S. SAUVAGE, J.C. GALLOO, Trends surface ozone background levels at rural stations in France over the 1995-2003 period, 1st ACCENT (Atmospheric Composition Change, The European NeTwork of excellence) Symposium "the Changing Chemical Climate of the Atmosphere", 12-16 September 2005, Urbino (Italy).

II.6.5 Communications sans comité de lecture

1. A. CHARRON, H. PLAISANCE et P. CODDEVILLE – Modélisation du transport des polluants acides à l'échelle européenne – Journée Scientifique de la thématique "Environnement et Énergie : caractérisation, réactivité et transfert des polluants et déchets" – École des Mines de Douai, 12 janvier 1999.
2. P. CODDEVILLE, A. CHARRON, le réseau de mesure des retombées atmosphériques MERA/EMEP, Journées ATMO, Dijon, 26 au 28 octobre 1999.
3. S.SAUVAGE, P.CODDEVILLE, le réseau MERA : exploitation des données issues de la station du Casset, Colloque scientifique du Parc National des Ecrins, Gap, 30 mars 2001.
4. P. CODDEVILLE, La qualité de l'eau en France : les précipitations, Audition d'experts au Sénat, Palais du Luxembourg, Paris, 20 février 2002.
5. P. CODDEVILLE, Dispositif MERA, objectifs nationaux et internationaux, configuration et structure du réseau, Séminaire technique MERA, Morvan, 18 au 20 septembre 2002
6. P. CODDEVILLE, Dispositif MERA : Aspects analytiques, Mesures des COV et composés carbonylés, Mode de gestion et d'organisation, Séminaire technique MERA, Morvan, 18 au 20 septembre 2002
7. P. CODDEVILLE, S.SAUVAGE, Dispositif MERA : Assurance Qualité, objectifs, Contrôle et évaluation de la qualité, Séminaire technique MERA, Morvan, 18 au 20 septembre 2002.
8. P. CODDEVILLE, Dispositif MERA : Aspects scientifiques, Evolution depuis 1990 des retombées atmosphériques, Variation des concentrations en COV, composés carbonylés et ozone, relation ozone, météo et composés organiques - Séminaire technique MERA - Morvan - 18 au 20 septembre 2002
9. P. CODDEVILLE, Dispositif MERA : Aspects scientifiques, modélisation source récepteur des retombées atmosphériques à partir de trois sites du dispositif MERA - Séminaire technique MERA, Morvan, 18 au 20 septembre 2002
10. S. SAUVAGE, P.CODDEVILLE, Dispositif MERA : Etude de faisabilité des mesures de composés ammoniacés par denuder-filterpack en milieu rural - Séminaire technique MERA - Morvan - 18 au 20 septembre 2002.
11. S. CRUNAIRE, C. FITTSCHEN, B. LEMOINE, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, Conception et validation d'un spectromètre CW-CRDS dans le proche infrarouge pour application à la métrologie des polluants, Journée interdisciplinaire sur la qualité de l'air, APPA Nord Pas de Calais, Villeneuve d'Ascq, 29 janvier 2004.
12. S. CRUNAIRE, C. FITTSCHEN, B. LEMOINE, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, Conception d'un spectromètre CW-CRDS dans le proche infrarouge : application à la détection de polluants en chambre de simulation atmosphérique, réunion Annuelle du Groupe de Cinétique et Photochimie en Phase Gazeuse, Société Française de Chimie, Bordeaux, 22-23 Juin 2004
13. S. CRUNAIRE, A. TOMAS, P. CODDEVILLE, C. FITTSCHEN, B. LEMOINE, Use of cw-CRDS for studying the degradation of VOCs in an atmospheric simulation chamber, 5th CRDS user meeting, 20-21 sept 2005, Oxford (UK)

III Synthèse des travaux de recherche

La quasi-totalité de mes travaux de recherche d'après thèse ayant été menée en lien avec le programme MERA, ce mémoire portera sur les aspects météorologiques et sur l'étude du comportement des polluants atmosphériques en rapport avec les mesures réalisées au sein de ce dispositif. L'exploitation des données en liaison avec le thème de la pollution photo-oxydante ne sera traitée que pour les mesures issues de ce programme MERA. Le lecteur pourra se référer à l'ensemble des publications, communications et rapports de recherche, présentés précédemment pour compléter les informations détaillées ci-après.

III.1 La pollution atmosphérique acide

III.1.1 Terminologie et premières observations

La signification du terme « pluies acides » ou « dépôts acides », qui couvre la totalité des processus physique, chimique et biologique en cause dans les problèmes d'acidification, a évolué graduellement avec le temps. Strictement parlant, le terme « pluies acides » en réfère aux pluies, plus acides que celles rencontrées en zones rurales isolées. A noter la différenciation, bien souvent occultée, des termes « pluies » et « précipitations » qui, pour ce dernier, inclut à la fois la pluie, la neige et le brouillard (liquide et solide).

Le phénomène « pluies acides » est connu depuis le XIX^e siècle mais il s'est fortement accentué lors de la révolution industrielle. C'est le chimiste suédois Bergmann qui fut un des premiers à constater dans l'eau de pluie des traces d'acide nitrique et d'ammoniaque. Le terme de pollution acide fut utilisé pour la première fois en 1858 quand les effets de l'atmosphère sur les roches et les bâtiments ont été décrits, en 1872, par le chimiste anglais Robert Angus Smith (28) après une étude menée sur la ville industrielle de Manchester. Les effets directs de l'acidité sur les écosystèmes étaient déjà identifiés depuis 1854, puisque qu'un rapport de la commission belge reporta, en 1856, l'influence de l'acide chlorhydrique sur les arbres.

En France, c'est à Paris que les premières mesures d'analyse chimique de l'air et des eaux de pluie sont publiées par Barral (29) en 1852, dans les comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, puis par Albert-Lévy, en 1877, dans l'annuaire de l'observatoire de Montsouris (30). Ces mesures chimiques, couplées à des mesures pluviométriques, sont les premières qui ont permis de calculer le dépôt atmosphérique (31).

Le terme « dépôt atmosphérique » désigne, dans sa définition actuelle, tous les processus conduisant au dépôt d'une certaine quantité d'un élément contenu dans les hydrométéores¹, les aérosols ou les composés gazeux sur une surface réceptrice. Ils sont exprimés en $\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ou $\text{kg.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ et sont calculés de la manière suivante :

¹ Météores aqueux déterminés par la condensation ou la congélation de la vapeur d'eau atmosphérique. On distingue trois formes d'hydrométéores : les aérosols, les précipitations liquides ou solides, le dépôt liquide ou solide formé directement au contact du sol, sans que le dépôt soit précipité (brouillards).

$$D_a = \sum_{i=1}^n P_{l_i} * C_i$$

où

- Da = dépôt annuel
- Pl_i = pluviométrie (mm) dans la période i (jour, semaine, mois)
- C_i = concentration en un élément ou en un composé dans l'eau de pluie recueillie dans la période i

Les dépôts atmosphériques peuvent être constitués de dépôts secs (aérosols et/ou gaz), de dépôts humides (pluie, neige) et de dépôts occultes (gouttelette de nuage, brouillard, rosée, givre). Il est donc primordial de définir exactement le type de dépôt lorsque l'on fournit des résultats de retombées atmosphériques car les gammes de concentrations peuvent être très différentes et les études de détermination de sources polluantes très influencées.

Après un arrêt des mesures à Montsouris en 1910, les recherches françaises sur la qualité des précipitations et sur les dépôts ont cessé en raison des événements politiques et de la première guerre mondiale. Ce n'est qu'en 1928, lors d'une séance de l'Académie des Sciences que Bordas et Desfemmes font un rapport (32) sur les pluies de poussières et les pluies de sel de novembre 1926 signalées en régions Languedoc Roussillon et Provence Alpes Cote d'Azur. De 1935 à 1947 sont publiées les travaux de Bertrand, chercheur à l'Institut Pasteur de Paris, et qui s'est intéressé à la chimie du soufre dans les pluies puis aux origines du Mg²⁺, du K⁺ et du Ca²⁺.

Après la deuxième guerre mondiale, les pays industrialisés se sont trouvés confrontés à une pollution atmosphérique de proximité qui eut de graves conséquences sur la santé humaine. Cette constatation faisait suite à l'épisode de pollution le plus marquant de l'ère industrielle qui se produisit lors du smog de Londres en décembre 1952, enregistrant le décès de plus de 4000 personnes. Cet épisode va déclencher en Europe le développement de la surveillance surtout en milieu urbain mais aussi initier des recherches sur les impacts aux différents écosystèmes qu'ils soient aquatiques, forestiers, ou même sur les matériaux et monuments. C'est ainsi par exemple, que le Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris reprend partiellement les mesures en pollution atmosphérique en 1947 avec l'analyse des retombées sèches et humides puis, surtout en 1954, avec la création du réseau de mesure de l'acidité forte de l'air exprimée en dioxyde de soufre. Les premiers résultats sont publiés en 1957 (33) et montrent l'ampleur de la pollution acide sous forme gazeuse et particulaire. Ainsi, l'acidité forte de l'air, exprimée en SO₂, était de 190 µg.m⁻³ en moyenne annuelle au centre de Paris avec des maximums journaliers dépassant 1000 µg.m⁻³. Des mesures identiques de composés soufrés et fumées noires se développèrent dans d'autres agglomérations ou zones industrielles comme à Strasbourg en 1962, Lille (34) en 1970 et Rouen en 1973.

Certaines mesures prises alors pour atténuer les effets des smogs urbains, comme le déplacement des industries à l'extérieur des villes et surtout l'élévation des cheminées d'usine, ont contribué paradoxalement à généraliser les problèmes de la pollution atmosphérique, parmi lesquels le phénomène des pluies acides, en élargissant les zones géographiques soumises aux sources d'émissions.

En effet, les oxydes de soufre et d'azote, principaux précurseurs d'acides dans les précipitations, sont libérés plus haut dans l'atmosphère et sont facilement dispersés et transportés sur de longues distances vers des zones plus vulnérables aux dépôts acides, transformant ainsi un problème local en un problème régional. Les données des réseaux de mesures scandinaves et nord-américains, créés dans les années 50, ne tardent pas à apporter la preuve que le phénomène des pluies acides s'est généralisé sur de très vastes territoires.

III.1.2 Transport des polluants sur de longues distances

Maggraf en 1750 (35) et Meyrac en 1852 (36) émirent les premières hypothèses du transport des polluants atmosphériques sur de longues distances en attribuant la présence de chlorures dans les eaux de pluie aux apports marins. Ces hypothèses étaient corroborées par l'identification de poussières sahariennes et volcaniques à parfois plus de 2500 km de leurs lieux d'émissions en différents endroits européens et notamment dans les neiges alpines. Les premières cartes régionales de dépôts de soufre ont été réalisées au Royaume Uni par Meetham en 1950 (37) puis pour l'Europe par Enger et Eriksson en 1955 (38) après avoir mis en place le premier réseau européen de la « chimie de l'air », en Suède d'abord puis en Europe de l'Est.

C'est en 1968, que le Suédois Svante Oden démontre le caractère transfrontalier des pluies acides. Il parvient à démontrer que les pays scandinaves sont acidifiés par la Grande Bretagne et l'Europe centrale. Ces résultats mobilisèrent l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economique) et des transactions internationales aboutirent en 1979 à la convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, ratifiée par 32 pays ainsi que la Communauté Européenne. Cette convention fixa les principes généraux de coopération régionale visant à réduire les émissions polluantes qui se déplacent sur des milliers de kilomètres avant de se déposer et provoquer des dommages. Pour ce faire, la convention a prévu un cadre institutionnel associant recherche et politique, dirigé par un organe exécutif responsable de la mise en œuvre de la convention dans son ensemble. Depuis l'entrée en vigueur de la convention en 1983, huit protocoles ont été élaborés concernant le financement du contrôle et de l'évaluation de la transmission à longue distance des polluants en Europe (EMEP), ainsi que le contrôle des substances qui contribuent le plus à la pollution transfrontière et qui ont les effets les plus graves sur la santé et l'environnement : soufre, oxydes d'azote, composés organiques volatils (COV), ammoniac, polluants organiques persistants (POP) et métaux lourds.

III.1.3 Effets des retombées acides

Dès son origine, la convention de Genève s'est attachée à promouvoir des liens étroits entre le développement des travaux scientifiques sur les effets de la pollution de l'air et l'élaboration de politiques de prévention. Les modes d'action et les impacts réels des pluies acides sur l'environnement étaient en effet à l'époque relativement mal connus. Ceci a grandement contribué à la mise au point de nouvelles stratégies de lutte s'appuyant sur des indicateurs visant à quantifier les risques et les impacts sur l'environnement. Parmi ces indicateurs figurent tout particulièrement les concepts de charges et niveaux critiques qui peuvent être définis comme des doses d'exposition à un ou plusieurs polluants atmosphériques

au-dessous desquelles aucun effet indésirable ne sera perceptible sur des éléments sensibles de l'environnement, dans l'état actuel des connaissances. Pour les polluants dont les effets découlent de leur retombée au sol (dépôts acides soufrés et azotés) les seuils s'expriment en flux annuels de retombées ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{an}$) à ne pas dépasser pour que certains indicateurs (pH, calcium, magnésium, aluminium,...) n'atteignent pas des niveaux excessifs dans les sols forestiers ou les eaux, par exemple. Pour les effets des polluants à l'état gazeux, ils s'expriment en limites maximales admissibles dans l'air (niveaux critiques).

Parallèlement à la signature de la convention de Genève, les conséquences environnementales des pluies acides vont connaître, au début des années 80, une forte médiatisation en portant surtout sur le problème du dépérissement forestier. Elle débute en Allemagne, pourtant opposée aux réductions imposées de SO_2 , avec l'annonce des résultats d'un bilan sanitaire des forêts, qui révèle une progression spectaculaire de dépérissement : 8% des arbres sont touchés en 1982, 34% en 1983 et 50% en 1984. Cette inquiétude, qui semblait toucher des surfaces forestières considérables, constitue l'un des principaux facteurs ayant stimulé la mise en place de programme d'évaluation des dommages et de recherche sur les causes du phénomène dans la presque totalité des pays européens et en Amérique du Nord. C'est ainsi que des programmes nationaux comme DEFORPA (DEpérissement des FORêts attribué à la Pollution Atmosphérique) en France (39, 40, 41), « Dutch Priority Programme on Acidification » aux Pays Bas (42), HAPRO en Finlande ou encore SANASILVA en Suisse ont démarré avec des budgets très variables selon les pays. Dans d'autres pays, comme au Royaume Uni, en Suède ou Norvège, les programmes de recherche sur les aspects forestiers démarrèrent plus tardivement mais ne faisaient pas l'objet de programmes individualisés ; ils s'inscrivaient dans la continuité des recherches déjà consacrées à l'incidence de la pollution atmosphérique sur les eaux de surface. Outre Atlantique, les canadiens n'hésitent pas à qualifier d'holocauste écologique les conséquences des pluies acides venant des Etats-Unis. Des programmes complémentaires intégrant le volet forestier ont ainsi été intégrés aux Etats-Unis au programme NAPAP (National Acid Precipitation Assessment Program) dès les années 80 et complétèrent l'intérêt des écosystèmes aquatiques. Le Canada a également intégré à son programme de surveillance des milieux aquatiques un volet relatif au dépérissement des érablières à sucre.

Vingt cinq années plus tard, la catastrophe écologique annoncée n'a pas eu lieu et la communauté scientifique s'accorde à admettre qu'il y a eu à l'époque erreur d'appréciation. L'origine de cette perception erronée est principalement à rechercher dans une méconnaissance des mécanismes de régulation de la masse foliaire des arbres. On savait, en théorie, que la masse foliaire d'un arbre pouvait varier, mais on ignorait dans le détail l'ampleur de ces variations, leur durée et la nature des stress les occasionnant. D'après les conclusions du programme DEFORPA, il n'y a pas en France de dépérissement des forêts généralisé et uniforme, mais plutôt une diversité d'évolutions en fonction de l'essence et de la région considérées. Les dommages constatés localement sur quelques espèces d'arbres ne semblent pas avoir un caractère irréversible, puisqu'une amélioration de l'état sanitaire de ces essences a même été enregistrée après 1985 (43).

Les dépôts acides ne sont plus la seule cause invoquée dans le dépérissement, d'autres facteurs, comme les parasites racinaires, le stress climatique, l'ozone, les dépôts azotés, l'exploitation forestière sont également cités.

D'après les résultats expérimentaux, les dépôts acides n'ont pas ou peu d'effet direct sur le feuillage, mais semblent plutôt provoquer des carences nutritionnelles en calcium et magnésium pour les arbres poussant sur un sol cristallin (cause probable du jaunissement des résineux dans le massif vosgien). Les bilans des éléments minéraux, présents dans les sols de différents massifs cristallins européens, montrent une baisse significative des cations échangeables d'environ 20% durant ces vingt dernières années (43). Au Québec, un programme de fertilisation des sols très appauvris en cations basiques a permis d'enregistrer une baisse de la proportion d'arbres montrant des symptômes de dépérissement actif (44). Pour certains scientifiques, cette diminution du taux de saturation des sols en cations alcalins, dans les situations où la charge acide dépasse la capacité de neutralisation du sol, pouvait dans l'avenir constituer une atteinte écologique grave et une source potentielle de problèmes futurs.

A ces effets sur les sols viennent s'ajouter les dommages bien connus affectant la qualité de eaux de surface. L'acidification des lacs et ruisseaux situés sur des terrains cristallins entraîne une augmentation des teneurs en aluminium dissous venant de l'altération des minéraux comme les grès et les granites à biotites (45) et en métaux lourds dissous tels que le cadmium et le cuivre, montrant un effet toxique sur divers organismes. On relève généralement une baisse de 25% du nombre d'espèces de poissons lorsque le pH passe de 6 à 5,5. L'évolution du pH de 5,5 à 5 entraîne quant à elle une baisse additionnelle de 50% du nombre de ces espèces, tandis que les 25% d'espèces résiduelles disparaissent complètement avec un pH de 4,5 (44). Les dommages les plus graves sont observés dans les lacs scandinaves et canadiens, mais une même évolution a lieu sur certains de nos massifs montagneux. C'est ainsi qu'une quinzaine de ruisseaux acides (pH<5,6), fortement chargés en aluminium, jusqu'à 800 $\mu\text{g.L}^{-1}$ alors que la norme admissible est de 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$, ont été identifiés par Probst (46) dans les Vosges.

Enfin, la pollution atmosphérique agit aussi sur les matériaux et monuments et les deux dernières décennies ont vu de grands progrès dans la connaissance des interactions qui existaient, surtout à partir des travaux de l'école italienne de Padoue et Bologne (47, 48) qui a montré le rôle primordial de la position des matériaux vis-à-vis de la pluie. Un programme de coopération internationale (PIC-Matériaux) mis en place par la Commission Economique pour l'Europe des Nations Unis, dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution transfrontalière, s'est déroulé en deux phases distinctes sur une trentaine de sites et a pour objectif d'établir une cartographie du risque à partir des fonctions dose-réponse² des matériaux étudiés (verre, pierre, métaux, polymères). Les polluants concernés sont : SO_2 , NO_x , O_3 et HNO_3 pour les espèces gazeuses, les particules et la pluie. Afin de pouvoir relier les fonctions dose-réponse à des considérations économiques, un concept d'acceptabilité, basé sur la comparaison entre la pollution du lieu d'exposition et la pollution de fond, a été défini en utilisant les notions de niveaux et charges acceptables.

² Expression de la perte ou du gain de masse du matériau altéré (réponse) en fonction des paramètres atmosphériques mesurés (Température, temps de mouillage, Humidité, hauteur pluie, concentration des gaz, pH des pluies).

III.1.4 Processus de formation

Selon leur mode d'apparition dans l'atmosphère, les espèces chimiques se classent en composés primaires, émis directement par les sources, et composés secondaires, issus des transformations chimiques de composés primaires. Les sources d'émissions sont multiples (marine, terrigène, industrielle, urbaine,...) et leur influence varie suivant la distance qui les sépare du site récepteur. Les principaux composés primaires sont le dioxyde de soufre (SO_2), le monoxyde d'azote (NO) et dans une moindre mesure, l'acide chlorhydrique. L'atmosphère étant un milieu oxydant, les polluants gazeux sont transformés en produits d'oxydation H_2SO_4 et HNO_3 , acides forts intervenant pour une grande part dans l'acidité des précipitations. Ces sources de polluants primaires (Figure 1) peuvent être d'origine anthropique ou naturelle avec une répartition identique pour SO_2 et majoritairement anthropique pour les oxydes d'azote.

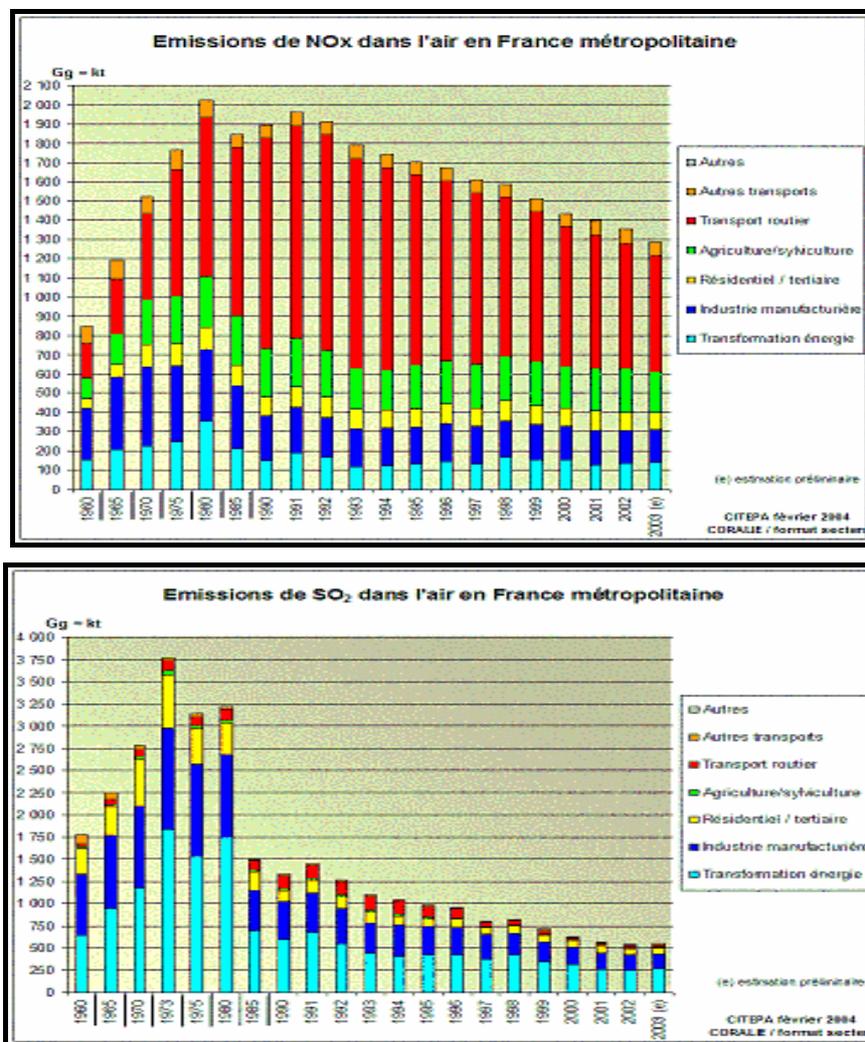


Figure 1 : Evolution des émissions françaises de NO_x et SO_2 par secteur de 1980 à nos jours (CITEPA, 2004)

Les processus de transfert et de transformation dans l'atmosphère sont résumés sur la Figure 2. Les processus d'oxydation du SO_2 en H_2SO_4 et des NO_x en HNO_3 , ainsi que les réactions de neutralisation de ces acides forts par des composés alcalins sont considérés comme des transformations majeures déterminant le pH et la composition chimique des précipitations. L'ammoniac, par exemple, augmente la solubilité de SO_2 dans l'eau et donc accroît son oxydation en H_2SO_4 . Il produit aussi des effets à distance, en formant des aérosols de sels d'ammonium : NH_4NO_3 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pouvant être transportés sur de longue distance et éliminés de l'atmosphère sous forme de dépôts humides et dépôts secs.

III.1.4.1 Formation des précipitations

III.1.4.1.1 Mécanisme de grossissement des gouttelettes

A l'origine de la formation d'une goutte de pluie, la présence de microparticules en suspension dans l'air est nécessaire pour créer un noyau de condensation. Les précipitations se forment autour de noyaux de condensation qui permettent d'amorcer la réaction de coalescence. Dans les basses couches de l'atmosphère ces noyaux sont constitués d'impuretés solides d'origine naturelle (poussières terrigènes microscopiques, de grains de sable, cristaux de sels marins), ou anthropiques (chauffage, industrie, transport). Dans la zone de givrage, il s'agit de petits morceaux de glace et en haute altitude ces noyaux de condensation peuvent être constitués de molécules organiques voire même de microbes. En effet depuis 1989 on a découvert que des milliards de micro-organismes, bactéries et champignons, peuplaient également la haute atmosphère jusqu'à 60 Km d'altitude et migraient au gré des vents d'un continent à l'autre. Tous ces éléments jouent le rôle de support à l'eau liquide ou à la glace et participent à la formation des nuages et le cas échéant à leur précipitation. Les gouttelettes élémentaires formées par condensation ont de très faibles dimensions. Les processus de grossissement des gouttelettes qui constituent le milieu nuageux sont très complexes et assez mal connus. Toutefois, les processus les plus importants font appel à la théorie de Bergeron ainsi qu'au phénomène de coalescence.

La théorie de Bergeron propose un mécanisme vraisemblable de croissance des gouttelettes aboutissant à la formation des précipitations. A température égale, la tension de vapeur saturante de l'eau surfondue est supérieure à celle de la glace. De ce fait si, dans un nuage, des gouttelettes d'eau surfondues se trouvent en présence de cristaux de glace à même température, les cristaux de glace se nourrissent aux dépens des gouttelettes d'eau, tombent en absorbant de nouvelles gouttelettes et fondent généralement avant d'atteindre le sol. La croissance d'une gouttelette par ce processus est très rapide au début et devient de plus en plus lente à mesure que le diamètre croît.

Le grossissement par condensation de vapeur d'eau proposé par Bergeron rend bien compte de la phase initiale de la croissance d'un cristal, mais il ne permet pas d'interpréter l'ensemble du phénomène. Ce mode de croissance proposé par Bergeron permet de diluer les composés contenus dans les cristaux de glace. Cependant, l'effet Bergeron est un processus assez lent et ne peut expliquer à lui seul la formation rapide des grosses gouttes des nuages de type cumulonimbus.

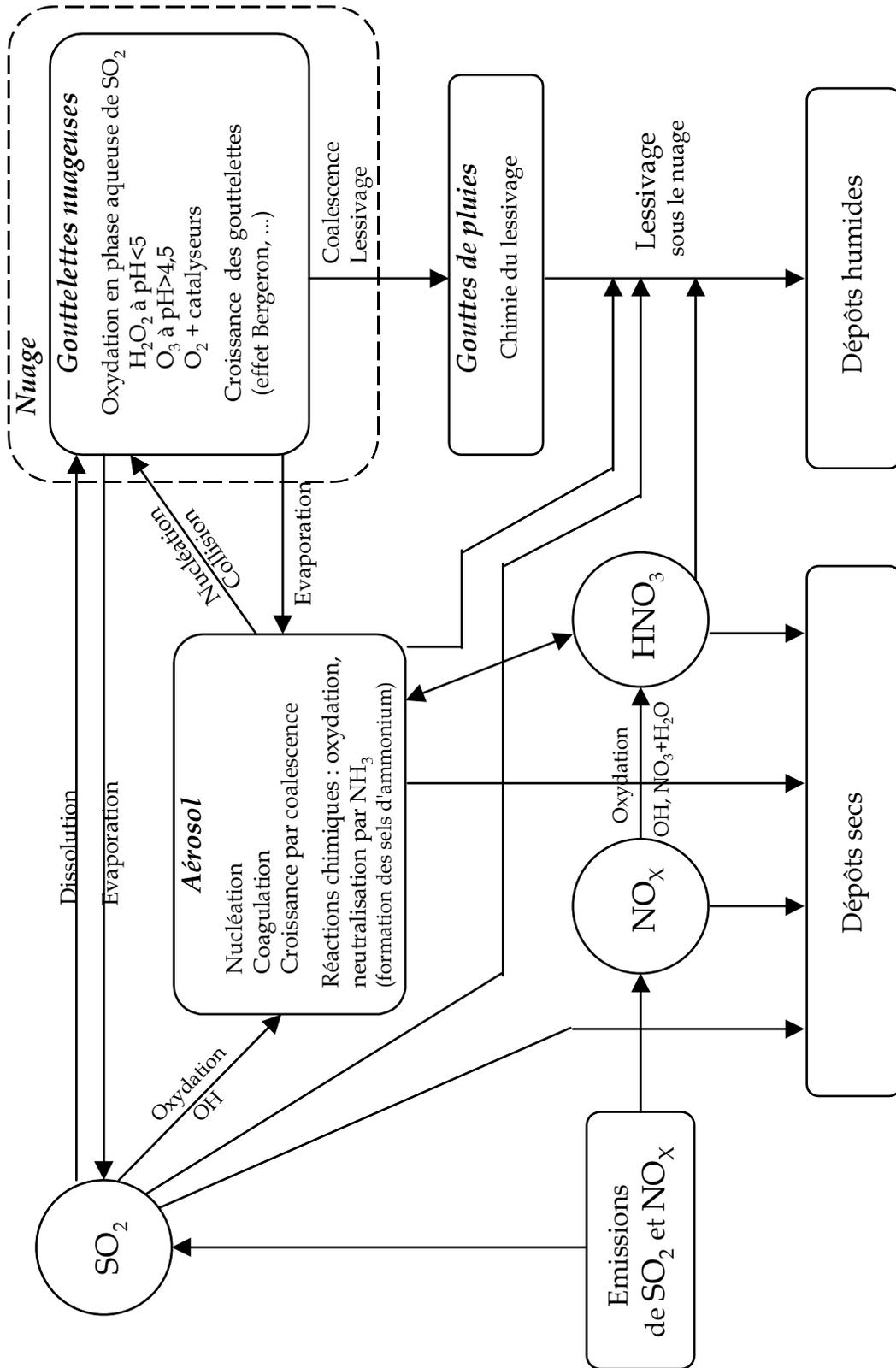


Figure 2 : Principaux processus physico-chimiques conduisant au dépôt acide

Cet effet explique la constitution des fines gouttes (stratus) de pluie ainsi que la phase initiale de la formation des hydrométéores.

Lorsque le mécanisme de Bergeron intervient, certains éléments privilégiés atteignent une dimension suffisante pour capter au cours de leur chute les gouttes plus petites. En fonction des théories précédentes, la pluie ne peut apparaître que si le nuage contient en même temps des gouttes surfondues et des cristaux de glace; il faut donc que le sommet du nuage soit à température négative. Or, on a pu observer des pluies abondantes issues de nuages (généralement des cumulus) dont le sommet était à température positive.

On pense que de très gros noyaux de condensation sont responsables de ces précipitations; ils jouent donc un rôle analogue à celui des cristaux de glace comme agent de déclenchement de la croissance des gouttelettes.

La coalescence est dominante dans les nuages à développement vertical (cumulonimbus) où l'on a de plus grosses gouttes de pluie. Par contre, celle-ci devient négligeable dans les nuages constitués de fines gouttes (stratus) et comportant peu de turbulences.

Toute précipitation nécessite la condensation de la vapeur d'eau. Mais lorsque les gouttelettes d'eau des nuages sont suffisamment volumineuses, elles deviennent trop lourdes pour être supportées dans le nuage; elles se mettent donc à chuter vers la terre. Trois éléments déterminent la forme finale sous laquelle elle se présente: ce sont les courants aériens, la température et l'humidité.

Il y a deux types de précipitations:

- Précipitation stratiforme : qui couvre une grande étendue, qui dure longtemps mais de faible intensité, qui se produit dans les zones de basse pression et les creux et qui est associée à des nuages de types "stratus";
- Précipitation convective : qui couvre des petites surfaces, qui ne dure pas mais qui est intense, qui est très localisée et produite par l'instabilité convective de l'air, et enfin qui est associée à des nuages de types "cumulus".

Les précipitations peuvent tomber sous trois formes:

- Précipitation liquide : pluie et bruine
- Précipitation verglaçante : pluie et bruine verglaçantes
- Précipitation solide : neige, neige roulée, neige en grains, cristaux de glace, grésil et grêle.

III.1.4.1.2 Processus de Déposition

Les constituants gazeux et particulaires atmosphériques vont être éliminés de l'atmosphère et déposés au sol par deux processus :

- La déposition sèche,
- La déposition humide

III.1.4.1.2.1 La déposition sèche

La déposition sèche consiste en une déposition au sol d'une espèce chimique sans présence de précipitation. Cette déposition peut s'effectuer par simple sédimentation en ce qui concerne les grosses particules. La vitesse de sédimentation est déterminée par l'équilibre existant entre la force de frottement (F_r) et la force de gravité (F_g) :

$$F_r = F_g \Leftrightarrow 6.\pi.\eta.v.r = m.g = \rho.\frac{4}{3}.\pi.r^3.g \quad \text{D'où} \quad v = \frac{2}{9}.r^2.\rho.\frac{g}{\eta}$$

avec :

- η : viscosité de l'air (= $182 \cdot 10^{-6}$ Pa)
- g : accélération de la pesanteur (= 9.81 ms^{-2})
- r : rayon de la particule (en m)
- v : vitesse de sédimentation (m/jour)
- ρ : masse volumique (g/m^3)
- m : masse de la particule (en g).

III.1.4.1.2.2 La déposition humide

La déposition humide correspond à un lavage de la colonne atmosphérique verticale par les précipitations. C'est le phénomène le plus efficace pour faire disparaître les composés chimiques de l'atmosphère. Il y a incorporation d'un constituant dans une goutte suivie de son élimination par précipitation. On distingue deux types d'incorporation du constituant au sein de la gouttelette de pluie amenant à deux types de déposition humide :

➤ Le « rain-out »

Dans ce cas le constituant (gaz solubles et/ou particules) est absorbé par les gouttelettes d'eau au sein même du nuage.

➤ Le « wash-out »

Dans ce cas, la colonne atmosphérique est lessivée sous le nuage. Ce processus d'incorporation s'effectue par collisions et impactions entre les hydrométéores et les constituants en suspension dans l'air. L'impaction inertielle est la rencontre entre une gouttelette tombante et une particule. Il y a contact entre les grosses particules (grande inertie) et les gouttes d'eau. Quand les gouttes d'eau tombent, elles déplacent de l'air et donc les petites particules (faible inertie) les évitent. De ce fait, le nombre de collisions entre une grosse particule et les gouttes d'eau est le plus important. En théorie, le terme de « taux de lavage » est souvent utilisé pour caractériser ce type de déposition. Ce taux correspond à la fraction de composé atmosphérique (gazeux ou solide) éliminée par la précipitation par unité de temps :

$$Ti = \frac{C_l}{C_g}$$

avec :

T_i : taux de lavage du composé i

C_l : quantité de i capté par la précipitation

C_g : concentration du composé i dans l'air avant la précipitation.

Pour un gaz : $T_i = 2 * \pi * r_m * D_g * Sh(r_m) * N(r_m)$

avec :

D_g : coefficient de diffusion du composé gazeux dans l'air

r_m : rayon des gouttes de pluie (considéré constant)

$Sh(r_m)$: nombre de Sherwood

$N(r_m)$: nombre de gouttes de rayon r par unité de volume d'air.

Pour un composé solide :

$$T_i(r_p) = \int_0^{\infty} \pi * r^2 * V(r) * E(r, r_p) * N(r_p) * d_r$$

avec :

r : rayon de la goutte

r_p : rayon de la particule

$V(r)$: vitesse de la goutte

$N(r_p)$: nombre de particules

$E(r, r_p)$: efficacité de collision.

$E(r, r_p)$ se définit comme le rapport du nombre total de collisions entre les gouttes et les particules sur le nombre de particules contenues dans un volume connu. Pour cette formulation, quelques hypothèses ont été émises comme par exemple :

- $V(r) \gg \gg V_p(r_p)$ avec $V_p(r_p)$: vitesse de la particule,
- $(r + r_p)^2 \approx r^2$.

Le système de collecte permet d'exclure les dépôts secs (poussières) qui ont souvent une origine locale ainsi que les dépôts occultes (givre, brouillard,...). Les concentrations des différents éléments chimiques sont par conséquent représentatives du transport des polluants sur de moyennes ou longues distances.

Le cumul annuel des espèces chimiques déposées par unité de surface est alors appelé dépôt humide ou dépôt stricto sensu, ou plus simplement, dépôt annuel.

Le dépôt humide est défini comme : $D_h = C * H$ (mm)

où :

Dh : dépôt humide (mg/m²)

C: concentration moyenne pondérée du volume de pluie (mg/L)

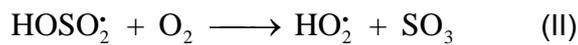
H(mm) : hauteur des précipitations (mm).

⇒ Durant leur chute vers le sol, les hydrométéores entrent en collision avec des polluants atmosphériques présents au sein et sous le nuage. Ceci détermine en majorité la composition chimique des précipitations.

⇒ La compréhension de la chimie des précipitations requiert une connaissance de la chimie atmosphérique.

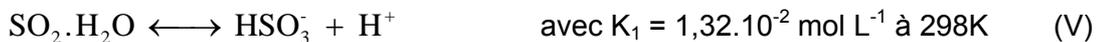
III.1.4.2 Oxydation du SO₂

En phase gazeuse, le principal mécanisme d'oxydation du SO₂ est la réaction faisant intervenir le radical hydroxyle OH[•] (49). Le mécanisme présenté ci-dessous reste cependant une modélisation simplifiée de ce processus d'oxydation.



La durée de vie de SO₂ basée sur la réaction avec le radical OH[•] est estimée à environ 1 semaine. D'après les estimations de Calvert et Stockwell (50), le taux d'oxydation du SO₂ par ce processus varie de 0,7 % h⁻¹ pendant l'été à 0,12 % h⁻¹ en hiver.

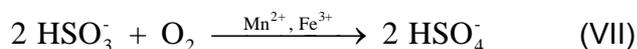
La présence de gouttelettes d'eau dans la troposphère offre une autre phase dans laquelle l'oxydation du SO₂ peut se produire. Il est d'ailleurs établi que la transformation du SO₂ en H₂SO₄ dans la troposphère aura lieu essentiellement en milieu aqueux (49). Avant de s'oxyder, le SO₂ se dissout dans l'eau en établissant des équilibres chimiques similaires à ceux du CO₂ :



Comme le montre la constante de Henry (H), le SO₂ est un gaz très soluble dans l'eau. Remarquons néanmoins que, d'après ces équilibres chimiques, le SO₂ devient moins soluble quand l'acidité augmente. Le dioxyde de soufre dissous comprend donc trois espèces chimiques: le dioxyde de soufre hydraté (SO₂·H₂O), l'ion hydrogénosulfite (HSO₃⁻) et l'ion sulfite (SO₃²⁻). La forme prédominante va dépendre de l'acidité de la solution aqueuse dans laquelle le SO₂ est intégré. Pour les gouttelettes atmosphériques dont le pH est compris entre 2 et 7, la plupart du SO₂ dissous est sous forme d'ion hydrogénosulfite (HSO₃⁻).

Plusieurs voies d'oxydation de l'ion hydrogénosulfite en ion hydrogénosulfate peuvent s'opérer suivant le pH et la présence de catalyseurs.

Les travaux de Martin (51) et ceux de Hoffmann et Boyce (52) montrent que O_2 oxyde le SO_2 en milieu aqueux selon la réaction (16), catalysée par certains ions métalliques comme Fe^{3+} et Mn^{2+} .

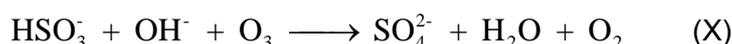


Dans le cas de Fe^{3+} , l'apport catalytique de cet ion à la réaction d'oxydation HSO_3^-/O_2 décroît rapidement pour un $pH \geq 4$, en raison de la formation de complexes hydroxyles, tels que $Fe(OH)^{2+}$ et $Fe(OH)_2^+$ (53). La vitesse de la réaction HSO_3^-/O_2 , catalysée par Mn^{2+} , est relativement élevée et constante dans une gamme de pH allant de 3 à 6 et décroît en dehors de cette zone. Martin (51) évoque l'existence d'un effet synergique entre Fe^{3+} et Mn^{2+} . La vitesse de la réaction HSO_3^-/O_2 en présence des deux ions est approximativement de 3 à 10 fois plus importante que la somme des vitesses des réactions catalysées individuellement. Une autre variété d'ions métalliques comme $Cu(II)/Cu(I)$, $Co(III)/Co(II)$ et $V(IV)/V(III)$ ont aussi une action catalytique sur la réaction d'oxydation HSO_3^-/O_2 (52). Néanmoins, dans les conditions atmosphériques, la vitesse de la réaction HSO_3^-/O_2 catalysée par les ions métalliques ne semble pas approcher celles des autres voies d'oxydation du SO_2 . En effet, le taux d'oxydation du SO_2 , dans un aérosol contenant du sulfate d'ammonium et des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} , a été estimé à seulement $0,02 \% h^{-1}$ (54).

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , présent dans la phase aqueuse de l'atmosphère, oxyde rapidement l'ion HSO_3^- lorsque le pH du milieu est inférieur à 5 (réactions (VIII) et (IX)) (55). Dans la gamme de pH des gouttelettes de nuage (entre 2 et 7), la vitesse de cette réaction augmente fortement quand le pH diminue (56, 57).



L'ozone, oxydant atmosphérique puissant, contribue également à l'oxydation du dioxyde de soufre en phase aqueuse. Maahs (58) suggère pour cette oxydation le mécanisme suivant:



D'après Martin (51), la vitesse de cette réaction croit fortement quand le pH augmente. Dans l'atmosphère, cette voie d'oxydation est importante uniquement pour un $pH \geq 4,5$ (59).

Bien que les réactions avec H_2O_2 et O_3 soient rapides, ces deux voies d'oxydation sont limitées dans l'atmosphère par le transfert des réactifs gazeux SO_2 , H_2O_2 et O_3 à l'intérieur des gouttelettes d'eau. Le taux global d'oxydation par ces deux voies est de 1 à 2 $\% h^{-1}$ environ (60).

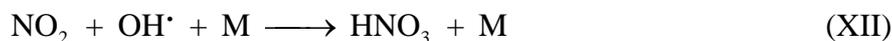
D'après Schwartz (61), les oxydes d'azote NO, NO₂, HNO₂ et HNO₃ sont aussi des agents d'oxydation pour le soufre dissous. Néanmoins, seule la réaction entre NO₂ et S (IV), en milieu fortement basique, peut constituer une voie d'oxydation prépondérante dans l'atmosphère (réaction (XI)) (62).



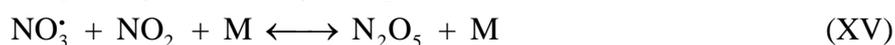
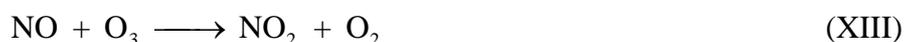
Cette réaction est catalysée en solution par des particules riches en carbone (63).

III.1.4.3 Oxydation des composés azotés

Les radicaux OH[•] jouent également un rôle important dans le processus d'oxydation des composés azotés en phase gazeuse. De jour, l'oxydation du NO₂ par le radical OH[•] forme directement de l'acide nitrique (réaction XII) (60).

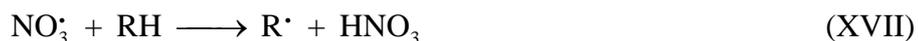


D'après les estimations de Calvert et Stockwell (50), le taux de conversion des NO_x en HNO₃ par ce processus varie de 6,2 % h⁻¹ l'été à 1,1 % h⁻¹ l'hiver. Dans une atmosphère modérément polluée, la conversion du NO₂ en HNO₃ peut atteindre près de 20 % h⁻¹ dans les moments les plus ensoleillés de la journée. Durant la nuit, la concentration des radicaux OH[•] décroît rapidement, laissant place à un mode de formation nocturne d'acide nitrique en phase gazeuse (réactions XIII à XVI).



La contribution de ce processus nocturne à la production d'HNO₃ dans l'atmosphère est encore mal appréciée. Le radical nitrate NO₃[•], formé par la réaction XIV, réagit relativement lentement avec plusieurs variétés de composés organiques.

Dans le cas des alcanes et des aldéhydes, la réaction forme de l'acide nitrique par substitution d'un hydrogène atomique (Grosjean) (64):



Finlayson-Pitts et Pitts (59) estiment qu'environ 15 % de l'acide nitrique formé dans une atmosphère polluée, provient de ces réactions de substitution radicalaire (réactions XVII et XVIII).

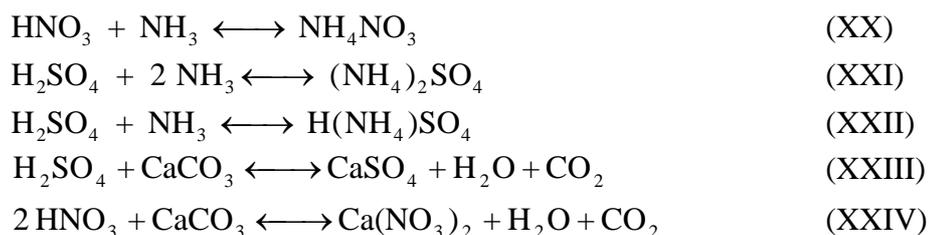
issue du transport à longue distance. En moyenne, 80 % des retombées de SO₂ se font sous forme liquide contre 20 % de dépôts secs.

La forme des retombées dépend en premier lieu de la distance des sources d'émission. A proximité des sources, on retrouvera des proportions plus importantes de polluants gazeux et de particules sèches sous leur forme primaire. Inversement, les transports les plus longs concernent des éléments dissous dans l'eau, correspondant à des formes secondaires de polluants.

III.1.4.4 Réactions de neutralisation de l'acidité

Les acides nitrique et sulfurique, une fois formés dans l'atmosphère, peuvent se comporter chimiquement ou physiquement de façon différente. L'acide nitrique est plus volatil et peut exister en concentration significative en phase gazeuse alors que l'acide sulfurique a une faible pression de vapeur (<10⁻² Pa) et se retrouve plutôt sous forme particulaire.

L'acide nitrique et l'acide sulfurique peuvent réagir avec les bases présentes dans l'atmosphère et notamment réagir avec le gaz ammoniac ou les particules de CaCO₃ pour donner une variété de sels neutralisés dont les principales formes chimiques sont présentés ci-dessous :



Plusieurs observations, en diffraction X (65) et en microscopie électronique (66), témoignent de la présence de ces sels neutralisés dans certains aérosols et hydrométéores. Des paramètres météorologiques comme l'humidité et la température vont fortement conditionner la formation de ces sels neutralisés. Wolff (67) indique que les nitrates sont surtout retrouvés dans des aérosols de grande taille, associés à des particules alcalines d'origine terrigène. Sisterson (68) souligne que la réaction XX entre NH₃ et HNO₃, est réversible et fortement dépendante de la température. En présence de H₂SO₄, le nitrate d'ammonium NH₄NO₃ réagit très rapidement pour former (NH₄)HSO₄ et HNO₃. Comme le suggèrent Wagner et Steele (1988), H₂SO₄ va être préférentiellement neutralisé par NH₃, et HNO₃ par des particules terrigènes riches en CaCO₃.

Les sels d'ammonium ainsi obtenus se présentent sous forme d'aérosols secs ou humides en fonction de leur point de déliquescence (Tableau 1). Le point de déliquescence correspond à l'humidité relative pour laquelle l'aérosol absorbe spontanément de l'eau pour devenir liquide à une température donnée. Le point de déliquescence de ces sels diminue avec la température.

Tableau 1: Point de déliquescence de sels d'ammonium à 25°C et tailles des aérosols secs correspondants

Sels	Point de déliquescence % d'humidité à 25° C	Tailles de l'aérosol sec en μm
NH_4NO_3	61,8	0,2 - 0,4
NH_4Cl	80,0	1,8 - 2,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	79,9	1,8 - 2,0

III.1.5 Les dispositifs de mesures des retombées atmosphériques

Les années 70 ont vu le développement de réseaux internationaux de surveillance des retombées atmosphériques, tel que NADP (National Atmospheric Deposition Network) aux Etats-Unis, CAPMON (CANadian Air and Precipitation Monitoring Network) au Canada et EMEP en Europe. Tous ces réseaux avaient pour objectif de disposer de moyens d'observations capables de renseigner sur l'évolution spatio-temporelle des dépôts atmosphériques et ainsi de modéliser les phénomènes de transport et les réactions mises en jeu. En vue de surveiller les polluants atmosphériques susceptibles d'agir sur le climat, un réseau mondial fut créé sous le nom de BAPMON (Background Air Pollution MONitoring Network) et placé sous l'égide de l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM) et de l'ONU dans le cadre du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE). Des critères adoptés à l'échelon international ont défini trois types de stations : des stations régionales, des stations à programme élargi et des stations de base de mesure de la pollution de fond.

Ces réseaux continuent encore actuellement de mesurer ces dépôts atmosphériques, avec moins de stations de mesures mais renforcés de nouveaux objectifs de surveillance en matière de pollution photo-oxydante, de particules, de métaux lourds et de polluants organiques persistants.

En France, dès 1977, la Direction de la Météorologie Nationale a mis en place le réseau BAPMoN français comprenant six stations dont trois fonctionnent encore aujourd'hui (70) : Abbeville, Carpentras et Gourdon.

III.1.5.1 Le réseau EMEP

Actuellement, le réseau EMEP est constitué de 106 stations réparties dans 25 pays d'Europe (Figure 4) dans lesquelles les dépôts humides, le dioxyde de soufre, le sulfate particulaire et l'ozone sont quotidiennement mesurés. Il est actuellement l'un des plus grands réseaux de mesure des retombées atmosphériques, son organisation interne et la centralisation globale des données étant assurées par le NILU (Norwegian Institute for Air Research), situé en Norvège. Le principal objectif du programme EMEP est de fournir régulièrement aux gouvernements partenaires des informations scientifiques pour supporter le développement et l'évaluation des protocoles internationaux visant la réduction des émissions polluantes.

Initialement, ce programme portait sur le transport transfrontalier des polluants acidifiants. Depuis les nouveaux protocoles, le programme EMEP traite aussi de la pollution photochimique (COV, O₃, NO_x), des particules et, depuis peu, des polluants organiques persistants (POP) et des métaux lourds. Il porte sur trois principaux points :

- L'établissement des inventaires des émissions européennes,
- La surveillance de la qualité de l'air et des dépôts dans des zones éloignées des sources de pollution,
- La modélisation du transport atmosphérique et des dépôts polluants.

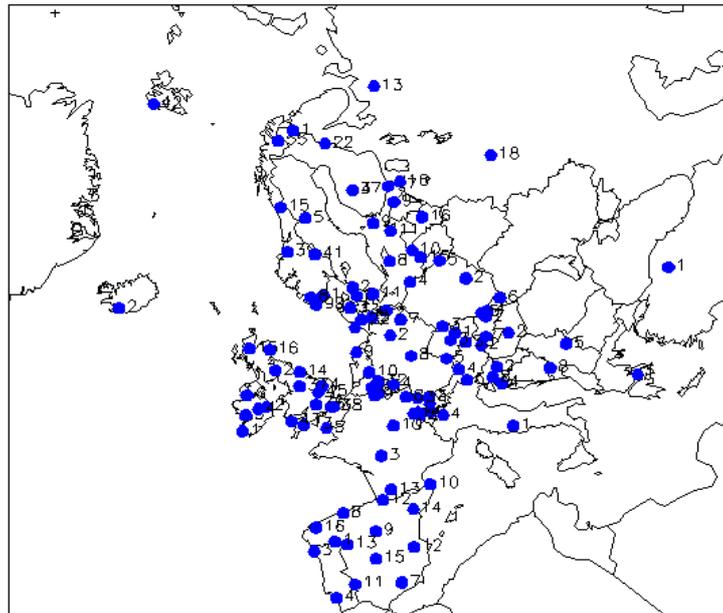


Figure 4 : Localisation des stations de mesure du réseau EMEP en 2005 (81 sites de mesures des pluies, 106 sites des composés sulfurés gazeux et aérosols, 57 sites pour les métaux lourds, 10 sites pour les POPs, 126 sites pour l'ozone et 11 pour les COV)

III.1.5.2 Le dispositif MERA

Suite à la publication du « livre blanc sur les pluies acides » (27) et pour répondre aux engagements pris par la France au plan international dans le cadre de la convention de Genève sur la pollution transfrontalière, le Ministère chargé de l'Environnement et l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) ont mis en place un programme de surveillance de la qualité de l'air en zones rurales. Ce programme, initié en 1984 sous l'appellation RENAMERA (REseau National de MESures des Retombées Atmosphériques), puis renommé MERA (MESures des Retombées Atmosphériques) en 1990 a comporté la création d'une dizaine de stations implantées sur l'ensemble du territoire national. Le choix de ces stations ainsi que les équipements nécessaires à leur fonctionnement sont issus des réflexions de groupes d'experts impliqués dans le problème des

transports de polluants sur de longues distances. Les opérations de relevé d'échantillons et de suivi au quotidien des matériels sont confiées dorénavant aux associations régionales de surveillance de la qualité de l'air. Les analyses physicochimiques sont confiées à différents laboratoires, spécialisés dans les mesures à faibles concentrations. Ils sont tous dotés d'un plan d'assurance qualité. La gestion globale du dispositif a été confiée, depuis 1989, au département Chimie et Environnement de l'École des Mines de Douai avec la mission d'entretenir les relations avec les instances européennes de l'EMEP. Le dispositif MERA a subi des modifications de stations depuis sa création afin de respecter les critères d'implantation européens. Les sites retenus doivent en effet être représentatifs d'une région donnée, en ce sens que les masses d'air atteignant la station doivent correspondre aux différents flux météorologiques touchant cette région. Ces stations ne doivent pas être sous l'influence directe de sources de pollution locales.

Chaque création de nouvelles stations a fait l'objet d'études spécifiques validées parfois par des mesures sur sites (moyens mobiles, COV, NO_x,...). La disposition actuelle est présentée sur la Figure 5 avec les caractéristiques définies dans le Tableau 2.

Le programme analytique de surveillance en vigueur en 2005 est présenté dans le (Tableau 3).

Les grandes étapes qui ont marqué l'évolution du dispositif MERA peuvent se résumer ainsi :

- Octobre 1979 : création des 5 premières stations sur des sites du CEA
- Janvier 1990 : rénovation du dispositif et création de nouvelles stations pour atteindre 10 sites opérationnels (2 en 1989 étaient encore fonctionnels)
- 1992 : mise en place des mesures de COV et composés carbonylés au Donon (1995 à Peyrusse Vieille, 2001 à La Tardière).
- 1995 : instauration d'un plan d'assurance de la qualité,
- 1998 : implantation des capteurs météorologiques et des analyseurs d'ozone,
- 2000 : remplacement des collecteurs de pluie Précis Mécanique par des collecteurs réfrigérés Eigenbrodt
- 2003 : démarrage des mesures de métaux lourds dans les précipitations, gaz et aérosols
- 2004 : démarrage des mesures de composés ammoniacés et soufrés par filterpack
- 2005-2006 : mesure de l'acide nitrique et des nitrates particuliers par filterpack, mesures de NO₂ par voie chimique et des PM10

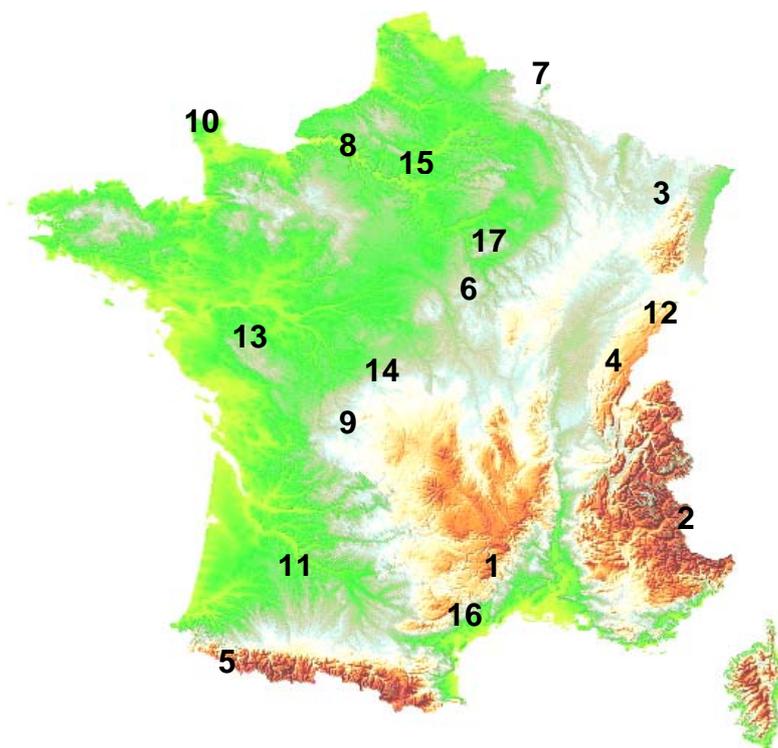


Figure 5 : Localisation géographique des stations du dispositif MERA (période 1979 à 2005)

N°	Station	Départ.	Alt.(m)	Paramètres	Ouvert.	Fermet.	EMEP
1	Aigoual	Lozère	1544	P/SG/SP/M	12/1989	1993	
2	Le Casset	Htes Alpes	1750	P/SG/SP/M/O	12/1989		X
3	Donon	Bas Rhin	775	P/SG/SP/M/O/V/C/NO2	12/1989		X
4	Bonnevaux	Doubs	836	P/SG/SP/M/O	12/1989	3/1998	X
5	Iraty	Pyr. Atlant	1300	P/SG/SP/M/O	12/1989		X
6	Morvan	Cote d'Or	620	P/SG/SP/M/O	12/1989		X
7	Revin	Ardenne	390	P/SG/SP/M/O	12/1989		X
8	Brotonne	Seine Maritime	115	P/SG/SP/M/O	12/1989		
9	La Crouzille	Haute Vienne	497	P/SG/SP/M/O	1978	6/2003	X
10	La Hague	Manche	133	P/SG/SP/M/O	1979	3/2003	X
11	Peyrusse Vieille	Gers	200	P/SG/SP/M/O/ V/C/ML/NH/OA/NO2	1995		X
12	Montandon	Doubs	836	P/SG/SP/M/O	4/1998		X
13	La Tardière	Vendée	133	P/SG/SP/M/O/V/C/NO2	7/2001		X
14	Le Montfranc	Creuse	810	P/SG/SP/M/O	11/2003		X
15	Vert Le Petit	Essone	64	P/SG/SP	10/1979	1988	X
16	Lodève	Hérault	252	P/SG/SP	10/1979	02/1984	X
17	Valduc	Cote d'Or	470	P/SG/SP	01/1978	08/1984	X

P= pluie SG=SO2 gaz SP=Soufre particulaire V = Composés Organiques Volatils ML=Métaux Lourds
C= Composés Carbonylés M= météo O=ozone NH=(NH3+NH4p) OA=(HNO3+NO3p) NO2

Tableau 2 : Caractéristiques et paramètres mesurés dans les stations du dispositif MERA

Comme le montrent ces différentes évolutions, les aspects métrologiques ont pris une grande place dans l'évolution du dispositif et ont nécessité, compte tenu des niveaux de concentration très faibles des polluants de réaliser des études préliminaires indispensables à la validation et la maîtrise des méthodes de mesure ou de prélèvement. Des études similaires ont dû être menées au niveau analytique compte tenu non seulement des niveaux de concentration mesurés mais aussi des supports de prélèvement.

L'application d'un système d'assurance qualité au dispositif MERA, dès 1995, a accentué encore la nécessité de garantir la qualité des matériels, des mesures et de toute la chaîne analytique.

PRECIPITATION	GAZ	AEROSOL	Gaz+Aérosol	METEOROLOGIE
pH, conductivité	SO ₂	Soufre particulaire	NH ₃ + NH ₄ ⁺	Pression, humidité
Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ⁼	O ₃	Pb, Cd, Zn, Cu, As, Ni, Cr	HNO ₃ + NO ₃ ⁻	Température
K ⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺	NO ₂			Vitesse et direction du vent
Hg, Pb, Cd, Zn, Cu, As, Ni, Cr	Hg			Rayonnement UV

Tableau 3 : Programme de surveillance du dispositif MERA en 2005

III.2 Métrologie des polluants atmosphériques à l'état de trace

La qualité des données utilisées dans toute exploitation ou interprétation scientifique est le facteur essentiel assurant la crédibilité de toute recherche. Bien souvent, le facteur clé où l'incertitude de mesure est la plus importante concerne l'échantillonnage. Il est donc impératif de prendre toutes les dispositions nécessaires pour que les équipements utilisés ou choisis soient évalués pour en connaître leurs niveaux de performance, leurs limites et défauts. Des améliorations peuvent éventuellement être proposées aux constructeurs ou si cela s'avère impossible tenter d'y remédier par ses propres moyens. Des procédures de maintenance préventive et curative doivent aussi être établies surtout au niveau de concentration rencontré en milieu rural. Afin d'évaluer le niveau de performance des matériels, des mesures en parallèle avec d'autres équipements peuvent être entreprises.

A l'origine de la mise en place du dispositif MERA, les deux premiers équipements de prélèvement étaient un collecteur de précipitation et un échantillonneur des composés soufrés à l'état gazeux et particulaire. Des études de performances ont donc été menées sur ces deux premiers systèmes. Puis les techniques filterpack et denuder/filterpack furent tout d'abord envisagées pour la mesure de composés soufrés (thèse A.Charron, 1999, [26]) compte tenu de la baisse significative de leur concentration mesurée dans l'air ambiant mais aussi

par la possibilité de mesurer d'autres espèces comme les composés ammoniacés [101] et nitrés [102]. Ces études se sont succédées et les principaux résultats sont résumés dans les paragraphes suivants. A noter que l'étude sur les composés nitrés n'a été réalisée que sur la technique de prélèvement retenue pour le dispositif MERA, à savoir le filterpack. Le couplage des mesures des espèces soufrées, ammoniacées et nitrées a fait également l'objet d'une évaluation dont les résultats sont présentés.

III.2.1 Techniques d'échantillonnage des retombées humides

Dans le cadre de l'étude du transport des polluants sur de longues distances, on ne s'intéresse qu'à la collecte des retombées humides. Les dépôts secs issus en grande partie de phénomènes locaux ne sont donc pas pris en compte. Les équipements qui sont utilisés dans les différents réseaux internationaux peuvent se révéler très différents, non seulement d'un point de vue morphologique, matériau de structure, mais aussi vis-à-vis d'un point de vue mécanique, mode de conservation des échantillons, système de détection des précipitations. Des exemples de différents concepts utilisés dans les réseaux internationaux sont présentés sur la Figure 6.

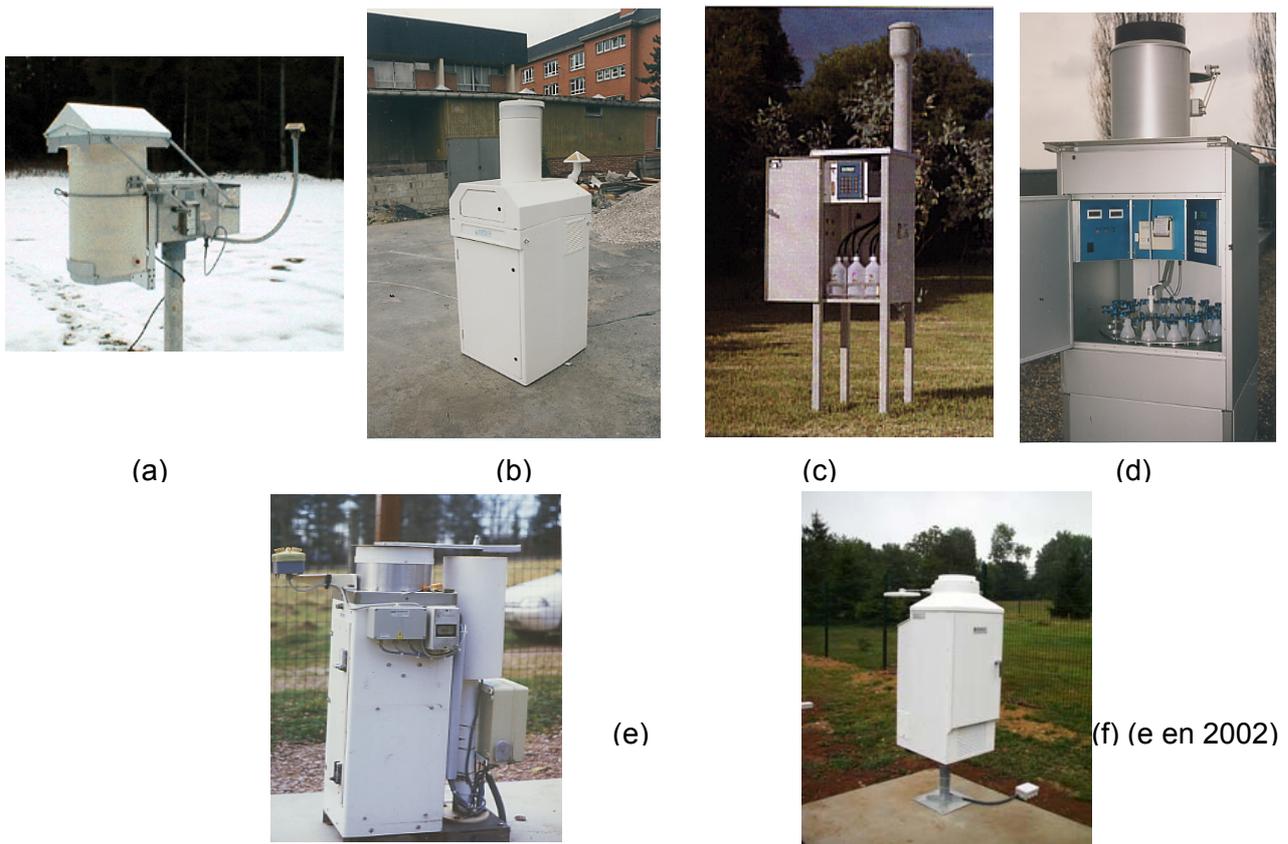


Figure 6 : Différents types de collecteurs de retombées humides
 (a) Canada (b) Grande Bretagne (c) Australie (d) Suisse (e) France (f) Allemagne

Le collecteur mis en place en 1990 dans l'ensemble des stations du dispositif MERA (Figure 6e, Précis Mécanique) était basé sur des plans Météo-France, il était en fait déjà utilisé dans le cadre du réseau Bapmon. Un aménagement supplémentaire y a été apporté dans le cadre de MERA pour permettre de collecter les échantillons sur une base journalière. Un détecteur commande l'ouverture du couvercle dès l'apparition de quelques gouttes de pluie permettant ainsi la collecte pendant l'épisode de pluie, le couvercle se refermant lorsque le détecteur est à nouveau sec. L'eau provenant des précipitations est recueillie dans la bague réceptrice de 400 cm² de surface, puis elle est canalisée par le cône de réception dans un flacon de 1 litre disposé à la base du collecteur. Les stations à fréquence de collecte journalière sont équipées de huit flacons, un des flacons étant utilisé en cas de retard de l'opérateur dans le relevé hebdomadaire des 7 flacons déjà employés dans la semaine. Une vanne de distribution opère le changement de flacon tous les jours à 9 heures TU (Temps Universel). Les flacons, en polyéthylène, sont renouvelés tous les mardis par l'opérateur de la station. Il faut préciser que cet appareil n'est pas conçu pour mesurer les hauteurs de pluie puisque, d'une part, le volume des flacons est limité à 1L, et qu'il faut, d'autre part, tenir compte du phénomène d'écrêtage en début de pluie dû au retard à l'ouverture du couvercle. Un pluviographe à augets basculeurs ou un pluviomètre transducteur à impulsions est par conséquent nécessaire afin de déterminer la pluviométrie réelle tombée sur chaque site.

Après quelques années de fonctionnement, un bilan technique permettait d'identifier les limites du collecteur utilisé. Un des premiers aspects concernait l'étanchéité du couvercle qui ne couvrait pas efficacement l'entonnoir et permettait aux particules de se déposer sur les parois de l'entonnoir et d'être entraînées ensuite par la précipitation ou même le vent. Un second aspect concernait la vanne de distribution en téflon qui, lors d'évènements pluvieux intenses, ne pouvait canaliser efficacement toute l'eau et débordait très régulièrement. On pourrait aussi ajouter le fait que les échantillons n'étaient pas réfrigérés et que, par conséquent, des réactions chimiques pouvaient encore se produire après la collecte et durant le transport. Pendant la période hivernale et même si un système de chauffage était placé sous l'entonnoir, certains évènements neigeux ou des périodes de gelée intense perturbaient les prélèvements.

Tous ces constats nous ont amenés à nous intéresser à d'autres matériels qui pouvaient respecter les caractéristiques de fonctionnement du dispositif MERA. C'est pourquoi, à l'exception du collecteur canadien, à fréquence de collecte hebdomadaire, l'ensemble des collecteurs présentés sur la Figure 6 a été étudié à l'Ecole des Mines de Douai. Ces études ont consisté dans un premier temps à caractériser et comparer les différents éléments clés du collecteur, à savoir principalement le système d'ouverture du couvercle, le circuit d'écoulement de l'eau, le mécanisme de changement des flacons et le détecteur de pluie.

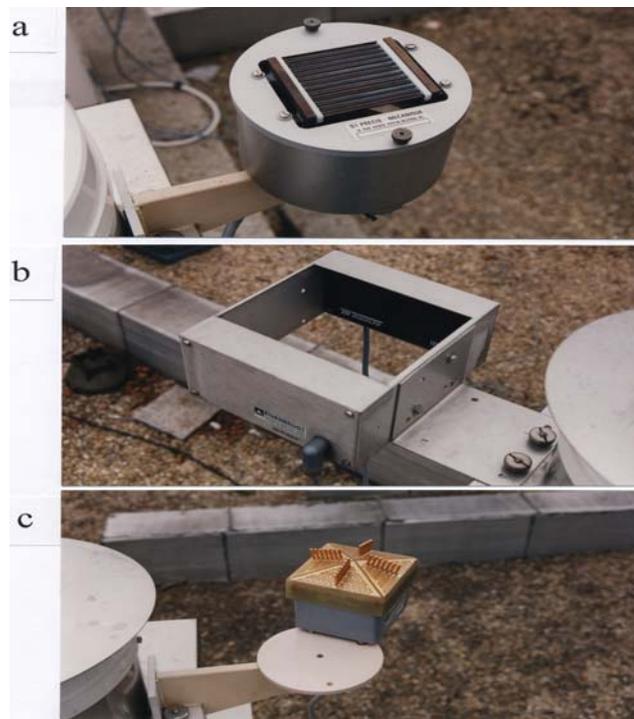
- **Le système d'ouverture**, qu'il soit à commande mécanique (crémaillère) ou électrique, doit être conçu de façon à ne pas amener l'eau et les poussières déposées sur le couvercle dans l'entonnoir. Les déplacements doivent donc être asservis pour éviter les mouvements brusques et la position finale du couvercle doit éviter les problèmes de rebonds. Il doit également assurer la parfaite étanchéité du couvercle et de l'entonnoir tout en évitant la

contamination de cet entonnoir. Des problèmes de condensation peuvent aussi subvenir sous le couvercle. La forme géométrique, le matériau et la taille du couvercle ont une grande importance, il faut notamment y éviter la stagnation de l'eau ou la neige.

- Le circuit d'écoulement de l'eau de pluie, de l'entonnoir jusqu'au flacon, ne doit, bien entendu, générer aucune contamination, et par conséquent, une structure inerte chimiquement est indispensable (polyéthylène haute densité, téflon ou verre suivant les polluants visés) pour toutes les pièces en contact avec l'eau collectée. Certains entonnoirs sont fournis en deux pièces vissées, ce qui peut être une source de stockage de poussières. La ligne de prélèvement reliant l'entonnoir au flacon ou à la vanne de distribution dans les flacons doit se présenter en une seule pièce sans raccord collé ou vissé.
- Pour les collecteurs journaliers, **la vanne de distribution** répartit les échantillons d'eau de pluie par changement automatique programmable. Ce système peut être une source de contamination si une maintenance régulière n'est pas réalisée. La vanne doit être accessible facilement pour cette maintenance. Elle doit pouvoir fonctionner dans toutes conditions météorologiques (bruine, fortes pluies, gel, neige,...) et garantir la bonne répartition des échantillons.
- **Le détecteur de pluie** est le point névralgique qui détermine la représentativité de l'échantillon. Il est évident que les premières gouttes de pluie sont essentielles pour connaître la composition de la masse d'air à l'origine de cette précipitation qui a aussi procédé au lessivage atmosphérique. Des travaux antérieurs (72, 73) 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 des dépôts humides. Nous avons mené à l'Ecole des Mines de Douai une étude spécifique sur les types de détecteurs dont les résultats ont été publiés en 1998 (Plaisance, 71). L'objectif de étude était d'évaluer les performances de trois détecteurs, de conceptions très différentes montés sur trois collecteurs MERA identiques en un même site et durant une période d'échantillonnage de huit mois. Les trois détecteurs testés, présentés sur la Figure 7 sont les suivants :
 - le détecteur à barreaux d'électrodes précis Mécanique, utilisé dans le programme MERA,
 - le détecteur pyramidal RS 85 à électrodes planes commercialisé par la société Eigenbrodt,
 - le modèle IRSS 88 à détection optique commercialisé également par la société Eigenbrodt.
- Les modes de détection de ces différents appareils sont les plus couramment utilisés dans les réseaux d'échantillonnage des précipitations. Les critères de comparaison choisis sont l'efficacité de collecte et le comportement d'ouverture et de fermeture de collecteur en fonction de plusieurs situations météorologiques. Les différences dans les

compositions chimiques des échantillons collectés par les trois dispositifs sont aussi examinées de manière à évaluer l'impact du détecteur sur la mesure des espèces ioniques et l'évaluation de l'acidité des précipitations.

- Les résultats montrent que les efficacités de collecte obtenues pour les trois dispositifs d'échantillonnage testés, sont relativement élevées, proches de 90 % pour les appareils munis de détecteurs à barreaux et IRSS 88 et de 96 % pour celui équipé du modèle RS 85.
- Des pertes d'efficacité de captage sont principalement enregistrées pour des pluies de faible intensité et de faible volume. Les données enregistrées des ouvertures et fermetures des collecteurs révèlent que ces manques de sensibilité, observés surtout pour les modèles à barreaux et IRSS 88, sont essentiellement liés aux caractéristiques fonctionnelles de ces détecteurs. Le détecteur à barreaux marque souvent des temps de retard pour l'ouverture et la fermeture du collecteur. Le détecteur IRSS 88 est parfois activé en absence de précipitation et a un fonctionnement par cycle qui retarde l'ouverture du collecteur. Le modèle RS 85 semble maintenir un bon niveau de détection, même pour des faibles événements pluvieux. Les compositions ioniques des échantillons collectés par les trois dispositifs sont assez similaires, bien que des différences significatives soient trouvées pour les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et H^+ . Ceci semble suggérer que ces trois collecteurs sont, de par leur système de détection, différemment exposés à la déposition sèche des poussières provenant du sol.



**Figure 7 : Différents détecteurs de précipitation étudiés :
a : modèle Précis Mécanique, b : modèle IRSS88 d'Eigenbrodt et c : modèle
RS 85 d'Eigenbrodt.**

Ces différents constats sur les caractéristiques et performances des collecteurs nous ont amenés dans un premier temps à adapter le détecteur à barreaux par le RS85 d'Eigenbrodt sur l'ensemble des collecteurs Précis Mécanique. Puis à partir des différents éléments techniques énumérés précédemment, la décision de changer le collecteur Précis Mécanique par celui qui présentait les meilleures performances technologiques à savoir le collecteur Eigenbrodt (Figure 6f).

Sur cette base de matériel, des discussions ont été engagées avec le constructeur pour corriger néanmoins certains défauts liés par exemple à la fonction de trop plein, ou encore à la possibilité de démonter et ainsi nettoyer le plateau de répartition des échantillons (Figure 8).

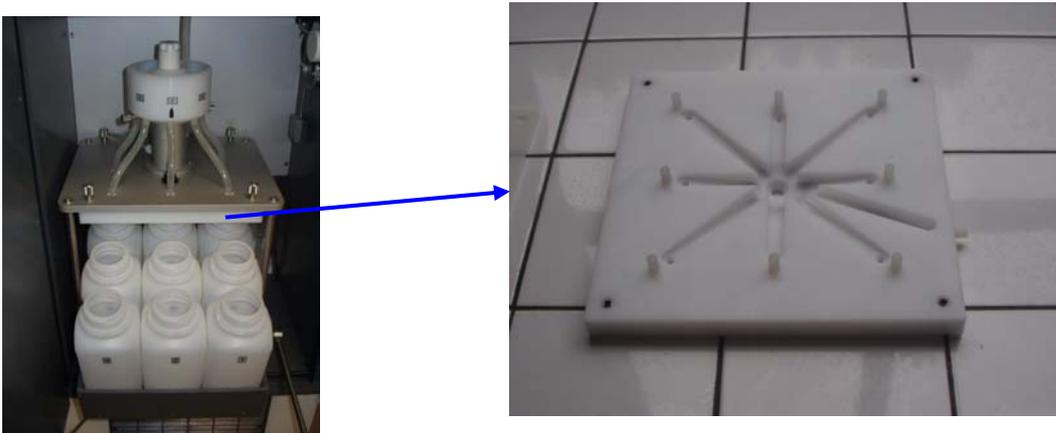


Figure 8 : Porte échantillons et plateau répartiteur modifié du collecteur Eigenbrodt NSA 181 KS

III.2.2 Techniques d'échantillonnage des composés soufrés, ammoniacés et nitrés par les systèmes filterpack/denuder

Dans les années 70, la problématique de l'acidité de l'air était la principale préoccupation des scientifiques mais aussi des pouvoirs publics. C'est à ce titre que le territoire français était couvert en grande partie de capteurs manuels d'acidité forte. Les premiers analyseurs séquentiels automatiques d'acidité forte apparaissent dès 1973 et seront les précurseurs de milliers d'analyseurs en continu faisant appel aux techniques optiques les plus avancées. La mesure par fluorescence UV en milieu gazeux a remplacé progressivement la technique d'analyse par acidimétrie après barbotage dans de l'eau oxygénée (acidité forte). Cette technique, normalisée par l'AFNOR et l'ISO, et retenue en tant que méthode référence par la directive européenne d'avril 1999, est plus sensible, plus spécifique et davantage reproductible en particulier aux faibles teneurs. Ces analyseurs automatiques, bien qu'onéreux, étaient adaptés aux concentrations mesurées en milieux urbain et industriel. Or, les émissions de SO₂, liées notamment à la consommation d'énergie primaire et aux consommations de

combustibles soufrés, n'ont cessé de décroître, depuis le début des années 80 (Figure 1) pour atteindre en certains endroits des niveaux de concentrations aux limites de détection des appareils.

Pour les espèces ammoniacuées, comprenant l'ammoniac gazeux NH_3 et l'ammonium particulaire, aucun appareil automatique, adapté aux teneurs rencontrées en milieu rural, n'existe sur le marché aussi, la méthode recommandée est la voie chimique par l'utilisation de filtres ou de denuders.

Pour les composés nitrés, comprenant principalement les oxydes d'azote NO et NO_2 , mais aussi les acides nitrique HNO_3 et nitreux HNO_2 , certains équipements automatiques ont été développés par des laboratoires de recherche mais ils ne sont pas adaptés aux niveaux de concentration rencontrés en site rural.

La technique retenue depuis 1990 au sein du dispositif MERA pour la mesure des composés soufrés à l'état gazeux et particulaire, et à l'identique de nombreux autres pays européens, consiste en un système de barbotage de l'air, préalablement filtré, dans une solution oxydante d'eau oxygénée à 0,3% qui fixe le SO_2 sous forme de sulfates. C'est ainsi qu'un appareil a été conçu spécifiquement (Figure 9) pour le dispositif MERA sachant que l'objectif d'EMEP fixait un pas de mesure de 24h.



Figure 9 : Echantillonneur des composés soufrés du dispositif MERA

Cet appareil était adapté aux concentrations de l'ordre de 5 à 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en milieu rural rencontrées pendant cette période. Au Morvan, par exemple, en 1995, près de 42% des mesures réalisées quotidiennement étaient inférieures aux limites de détection analytique définies alors à 0,5 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ pour SO_2 et 0,5 $\mu\text{gS}/\text{m}^3$ pour les sulfates particulaires. Ce système s'avère par conséquent inadapté à la surveillance en milieu rural lorsque les concentrations sont très faibles. Nous avons recherché par conséquent des solutions alternatives et deux techniques pouvaient satisfaire aux exigences de surveillance : les systèmes filterpack et denuder/filterpack.

Outre les performances chimiques de ces systèmes ils offrent la possibilité d'étendre la mesure à d'autres espèces comme les espèces

ammoniaquées, non mesurées dans le dispositif MERA, et jouant un rôle primordial dans l'équilibre des différents écosystèmes. C'est la raison pour laquelle, une étude des performances vis-à-vis de ces espèces a été menée suite à celle des espèces soufrées.

III.2.2.1 Présentation des systèmes de prélèvement

III.2.2.1.1 Le filterpack

III.2.2.1.1.1 Présentation

La technique de prélèvement par filtration à l'aide d'un filterpack est une technique très employée en Europe pour la mesure de pollution de fond de divers composés comme les espèces soufrées et azotées sous forme gazeuse et/ou particulaire. C'est aussi une technique simple à mettre en œuvre, ne nécessitant pas d'équipement complexe coûteux.

Le filterpack, présenté sur la Figure 10, est un boîtier fabriqué dans un matériau inerte, le polycarbonate ou le téflon, pouvant supporter plusieurs filtres en série. Le premier filtre exposé, généralement en téflon ou en nylon, assure la collecte des particules, les filtres suivants, majoritairement en cellulose, assurent la collecte sélective des gaz par l'intermédiaire de réactifs appropriés, imprégnés sur ces mêmes filtres. Un filtre imprégné, par exemple d'un réactif alcalin comme le carbonate de sodium, permet de piéger le dioxyde de soufre. Pour le prélèvement de l'ammoniac, l'acide citrique et l'acide oxalique sont les réactifs les plus employés, auxquels est ajouté un agent mouillant tel que le glycérol pour améliorer l'efficacité d'absorption en atmosphère très sèche.

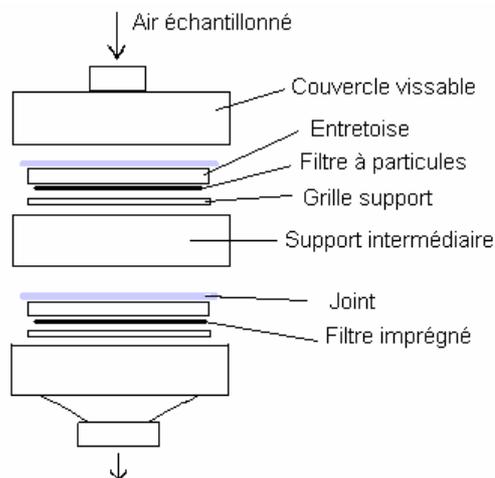


Figure 10 : Description du filterpack

Les filterpacks sont montés en laboratoire en atmosphère "propre" évitant ainsi toute contamination sur le site de mesure.

Comme l'indique la Figure 11, le dispositif d'échantillonnage est en général constitué d'une pompe, d'un régulateur de débit et du filterpack. Le débit

d'aspiration est de 1 à 2 m³/h suivant la gamme de concentration attendue ou le pas de temps de mesure. Le filterpack pourra être directement exposé à l'air ambiant pour limiter les pertes de particules dans l'entonnoir et dans la ligne de prélèvement.

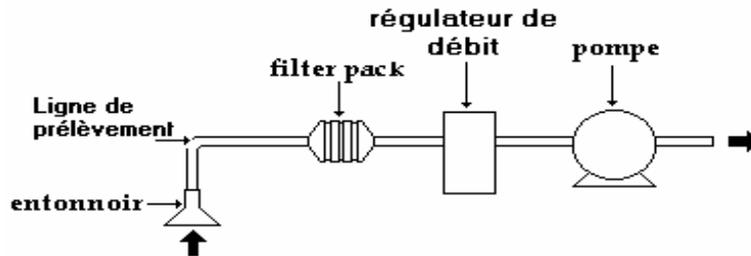


Figure 11 : Dispositif d'échantillonnage lors du prélèvement par filterpack

Le système peut être rendu autonome sur plusieurs jours de prélèvement en multipliant le nombre de filterpack et en ajoutant une électrovanne de distribution. Il faut alors veiller au conditionnement des filtres avant et après échantillonnage.

III.2.2.1.1.2 Artéfact

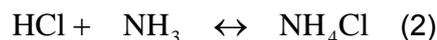
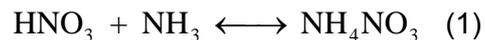
Cette technique est la plus employée en raison de son faible coût de fonctionnement. Mais certains auteurs ont montré que des artefacts pouvaient se présenter et restreindre les utilisateurs, pour l'ammoniac, à ne donner qu'une somme des concentrations en ammoniac et en sels d'ammonium.

Cet artéfact est dû à deux phénomènes :

- Interaction entre la phase gaz (NH₃ ou SO₂) et la phase particulaire déjà collectée sur le filtre.
- Concernant NH₃, il s'agit surtout des aérosols acides composés principalement de fines particules. Cela implique une surestimation de l'ammonium particulaire ou une sous-estimation de l'ammoniac prélevé sur le filtre imprégné.
- Concernant SO₂, il peut être piégé par des particules de nature alcaline collectées par le filtre. Les filtres en fibres de verre, basiques, et les filtres en Nylon fixent le dioxyde de soufre sous forme de sulfate (83, 84, 85, 86, 87, 88). Des faibles quantités de dioxyde de soufre seraient aussi piégées par les filtres en cellulose (89). Les filtres en Téflon ne présentant pas de caractère acido-basique marqué, réduisent, voire éliminent ces artefacts (84, 85, 87). Ce gain au niveau du filtre à particules peut induire également, comme pour NH₃, une surestimation du sulfate particulaire et une sous-estimation du dioxyde de soufre. Eldred and Cahill (90) n'ont pas observé d'artéfact lors d'une comparaison de systèmes d'échantillonnage ne prélevant que les particules de granulométrie inférieure à 2,5 µm. Leur résultat laisse supposer que ce sont principalement les grosses particules alcalines qui piègent le dioxyde de soufre.

- Les aérosols collectés sur le filtre peuvent se décomposer pendant l'échantillonnage. En effet, une modification de l'équilibre gaz-particules peut avoir lieu pour des variations de température, d'humidité relative ou des niveaux de concentrations atmosphériques. La vitesse d'échantillonnage et des chutes de pression à travers le filtre, peuvent aussi modifier les propriétés d'adsorption et de volatilisation des particules (91). Ces pertes sont à l'origine d'une sous-estimation de la mesure de la matière particulaire et une surestimation de la mesure des gaz.
- Les sels à base de sulfates ne sont pas volatils (95, 96), mais certains auteurs (97, 98, 99) ont observé une perte au niveau du filtre à particules dont la nature et la source n'ont pas été clairement identifiées. Cela pourrait être du dioxyde de soufre désorbé des particules au moment de l'échantillonnage.
- Ces transformations gaz-particules, dépendant de la température et de l'humidité relative sont aujourd'hui bien connues pour le nitrate d'ammonium et pour le chlorure d'ammonium (92, 93, 94) :

↳ une augmentation de la température déplace les équilibres (1) et (2) dans le sens de formation de NH_3 d'où une surestimation de la mesure de NH_3 [74]



↳ lorsque l'humidité relative de l'air est inférieure au point de déliquescence (Tableau 1), les aérosols passent alors de l'état liquide à l'état solide favorisant ainsi une évaporation de NH_3 .

↳ la dépression sur les aérosols, occasionnée par le colmatage du filtre, favorise l'évaporation de l'eau des aérosols accompagnée d'une évaporation de NH_3 [75].

III.2.2.1.2 Les systèmes denuder/filterpack

III.2.2.1.2.1 Présentation et principe du denuder

Un denuder est un tube dont les parois internes sont, soit enduites d'un réactif spécifique à l'absorption d'un gaz, soit construites dans un matériau susceptible d'adsorber spécifiquement un gaz.

Son principe repose sur la différence de diffusion entre les gaz et les aérosols. Lorsqu'un flux laminaire de mélange de gaz traverse un tube dont les parois internes sont capables de piéger l'un des gaz, ce dernier diffuse vers les parois. La couche de gaz proche de la paroi est piégée, créant ainsi un gradient de concentration des parois internes vers le centre du tube et entraînant ainsi un mouvement diffusionnel dirigé vers les parois du tube (régé par l'équation 3).

D'après l'intégration de l'équation de la première loi de Fick, dans des conditions laminaires, à température et à pression constantes, le flux unidirectionnel d'un gaz 1 (NH_3) à travers un gaz 2 (air) s'écrit :

$$F_{12} = -D_{12} \frac{dC_{12}}{dl} \quad (3)$$

avec F_{12} : le flux unidirectionnel du gaz 1 dans le gaz 2 ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

D_{12} : le coefficient de diffusion moléculaire du gaz 1 dans le gaz 2 ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

$\frac{dC_{12}}{dl}$: le gradient de concentration le long du trajet de diffusion (mol.cm^{-4})

C_{12} : la concentration du gaz 1 dans le gaz 2 (mol.cm^{-3})

Théoriquement, les particules contenues dans l'air prélevé traversent le tube sans être piégées. Le dépôt éventuel de particules dans le denuder peut être dû :

- à l'attraction électrostatique, le matériau composant le denuder devra donc être en verre.
- au poids des particules les plus grosses, les denuders seront alors placés à la verticale.
- à des turbulences dans le denuder, l'écoulement du gaz échantillonné devra donc être en régime laminaire.
- à la diffusion des particules, considérée comme négligeable devant celle des gaz.

Des mesures du taux rétention des particules dans un denuder ont confirmé ce dernier point (Tableau 4).

$$\text{taux de rétention} = \frac{C}{C_0}$$

avec C : la concentration en polluant à la sortie du denuder

C_0 : la concentration en polluant à l'entrée du denuder

Tableau 4 : Coefficient de diffusion et taux de rétention d'un denuder pour l'ammoniac et des particules de différentes tailles [76]

		Coefficient de diffusion à 20 °C et 1 atm ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	Taux de rétention d'un denuder annulaire (débit d'échantillonnage de 10 L.min ⁻¹)
Ammoniac gazeux NH₃		$2.326.10^{-1}$	0,024
Particules	$\varnothing = 0,01 \mu\text{m}$	$5.228.10^{-4}$	0,959
	$\varnothing = 0,1 \mu\text{m}$	$6.865.10^{-6}$	0,998
	$\varnothing = 1 \mu\text{m}$	$2.817.10^{-7}$	1,000

D'après ces résultats et dans l'hypothèse d'une mesure couplée des espèces gazeuses et particulaires, le denuder pourra être placé, dans la chaîne de prélèvement, avant le filtre à particules sans qu'il y ait interférence des particules sur la mesure des composés gazeux.

A l'origine, le denuder était un simple tube cylindrique [77]. Pour améliorer la capacité d'absorption, les denuders annulaires (Figure 12) ont été proposés [78], [79], [80]. Ils sont constitués d'au moins un tube intérieur concentrique. Plus récemment, sont apparus les denuders "honeycomb" (Figure 13) avec une structure en nid d'abeille qui augmente encore la surface de piégeage [81], [82].

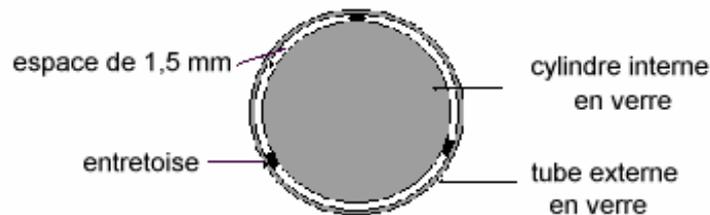


Figure 12 : Coupe transversale du denuder annulaire Chemspec

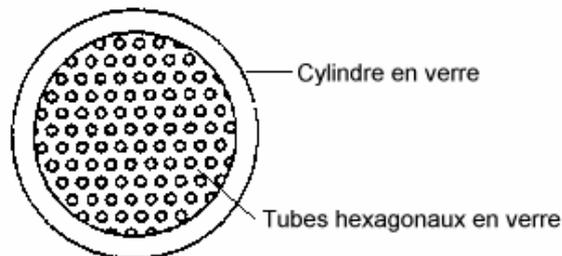


Figure 13 : Coupe transversale du denuder en nid d'abeille type HONEYCOMB

III.2.2.1.2.2 Présentation et principe du denuder/filterpack

Un système denuder/filterpack est constitué d'un ou plusieurs denuders pour le piégeage des espèces gazeuses, suivi(s) d'un filterpack pour le piégeage des espèces particulaires. Ainsi, cette technique évite les interactions possibles entre les gaz et les particules déjà collectées (artéfact décrit précédemment). Un procédé de ségrégation des particules est intégré au système d'échantillonnage. Il pourra s'agir d'un cyclone ou d'un impacteur ayant des coupures granulométriques respectives de 2,5 μm et 2,1 μm . La coupure granulométrique correspond au diamètre aérodynamique de particules pour lequel l'efficacité de piégeage est de 50%.

Plusieurs systèmes ont été développés et ont pu être évalués à l'Ecole des Mines de Douai. Ils sont décrits ci-après.

➤ Le système denuder/filterpack CHEMSPEC

Le système Chemspec a été mis au point par le Centre National de Recherche de Rome et a été commercialisé par la société Rupprecht & Patashnick (Etats-Unis) de 1995 à 1999. Il est constitué d'un ou plusieurs denuders, placés en amont d'un cyclone et d'un filterpack (Figure 14).

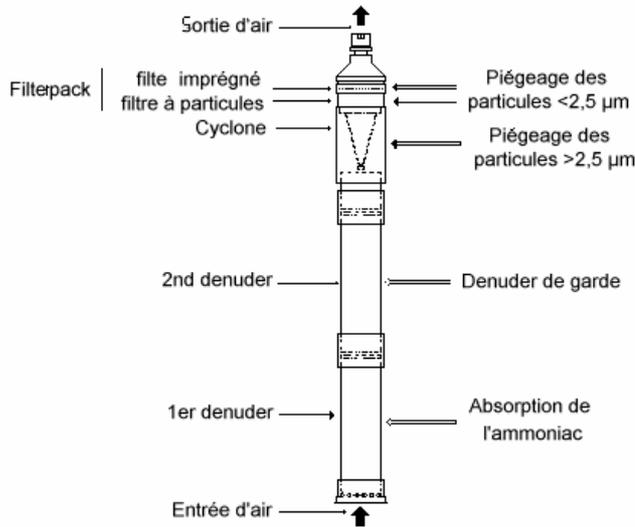


Figure 14 : Configuration du système denuder/filterpack ChemSpec

Le denuder est composé uniquement d'un tube externe et d'une tige interne en verre. La tige en verre est en retrait à l'une des extrémités du tube pour rétablir un flux laminaire dans le denuder (Figure 15). Sa surface interne est de 366 cm^2 .

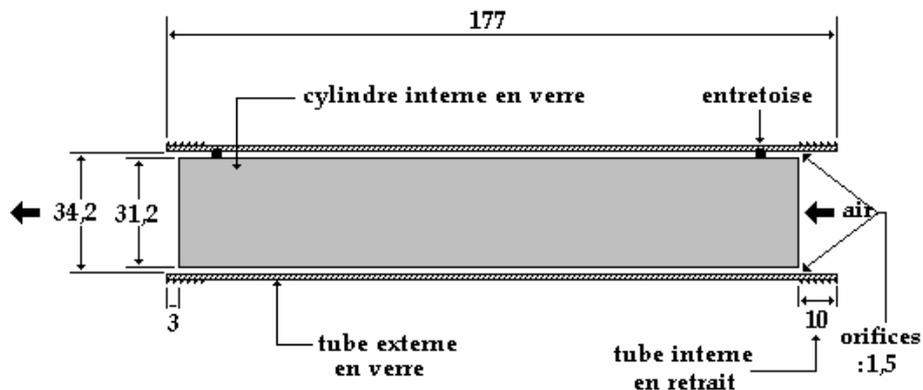


Figure 15 : Coupe longitudinale du denuder annulaire ChemSpec (côtes en mm)

L'unité cyclone/filterpack est en Téflon (Figure 16). Elle permet l'échantillonnage des particules de diamètre aérodynamique inférieur à $2,5 \mu\text{m}$ pour un débit de prélèvement de $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le filterpack contient un filtre en téflon pour les particules et un filtre en cellulose imprégné pour le piégeage des gaz évaporés du filtre à particules.

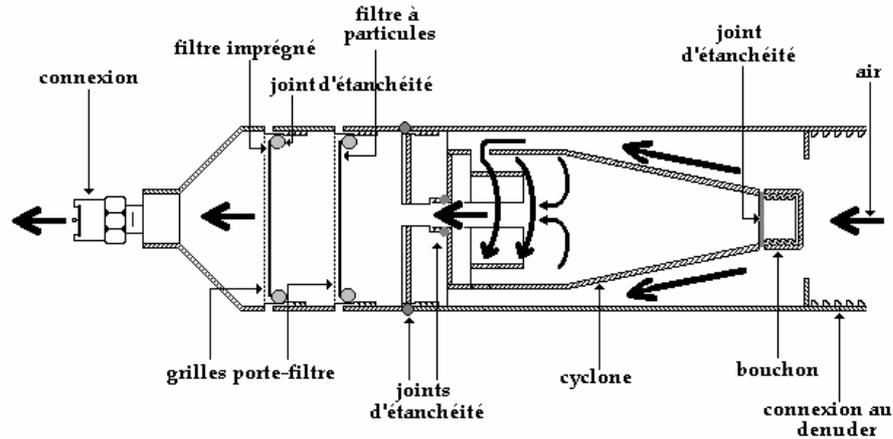


Figure 16 : Unité cyclone/filterpack Chemspec

Le dispositif de prélèvement est séquentiel. Il peut contenir jusqu'à huit lignes d'échantillonnage. Il est constitué d'une pompe et d'un régulateur de débit massique (RDM) (Figure 17). Le système est également équipé de capteurs de pression, de température et d'humidité. Un microprocesseur enregistre les données, pilote le système et calcule le volume d'air prélevé sur la séquence de temps choisie.

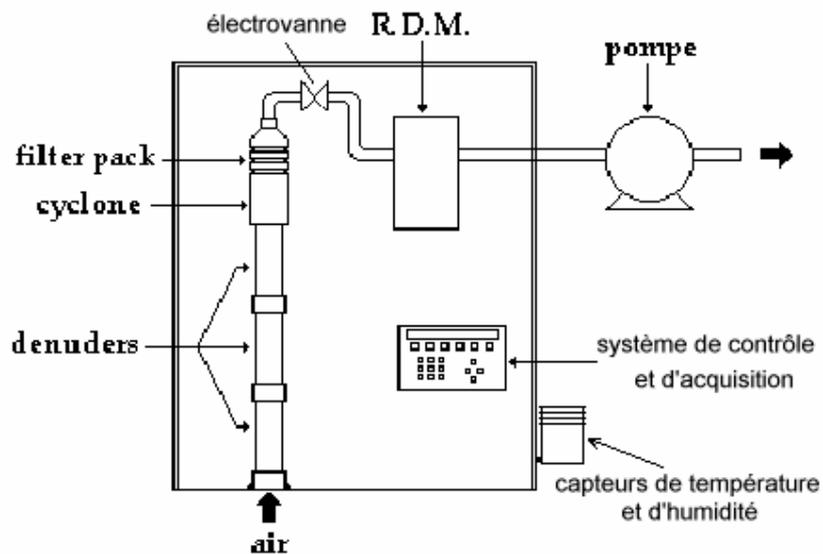


Figure 17 : Schéma fluide du système de prélèvement Chemspec

➤ Le système denuder/filterpack URG

Le système denuder/filter pack (Figure 18) a été mis au point par l'University Research Glassware © en collaboration avec l'US EPA³. Il comporte trois parties: le cyclone, les denuders et le filterpack.

- **Le cyclone**, placé à l'entrée de la ligne d'échantillonnage, permet l'élimination des particules de taille supérieure à un diamètre aérodynamique de $2,5 \mu\text{m}$ pour un débit de $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (i.e. au moins 50 % des particules de taille $2,5 \mu\text{m}$ sont retirées du flux d'air). Ce diamètre de coupure de $2,5 \mu\text{m}$ a été vérifié par Ye *et al.*, 1991 (100) à l'aide de particules de référence.
- **Le denuder**: Le denuder annulaire URG est formé d'un tube externe en acier inoxydable couvert intérieurement de Téflon et de deux tubes internes en verre, concentriques, placés autour d'une tige en verre (Figure 19, Figure 20). L'air traverse le denuder entre les tubes de verre (orifices annulaires d'environ 1 mm). Les tubes internes de l'une des extrémités du denuder sont en retrait par rapport au tube externe. Ce retrait est nécessaire au rétablissement du flux laminaire à l'entrée du tube, notamment, après le passage de l'air dans le cyclone (URG, 1995).
- **Un filterpack** en polyéthylène, situé en aval des tubes, permet, par l'intermédiaire d'un filtre en Téflon et d'un filtre en cellulose imprégné avec la solution de carbonate de sodium, la collecte du sulfate particulaire. Le filtre en cellulose collecte les pertes gazeuses au niveau du filtre à particules.

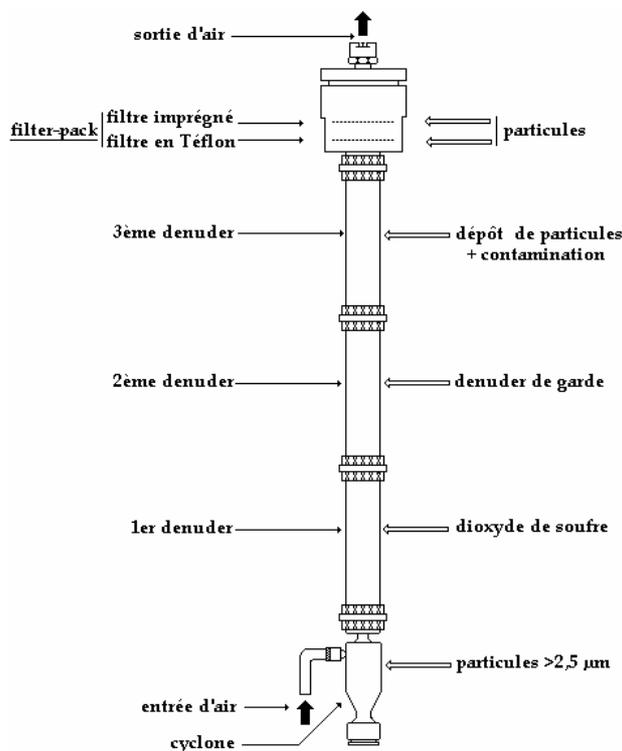


Figure 18 : Système denuder/filter pack URG[©] (University Research Glassware)

³ United States Environmental Protection Agency

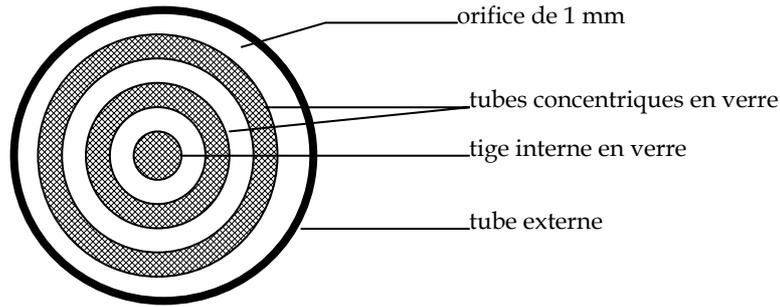


Figure 19 : Coupe transversale du denuder annulaire URG[®]

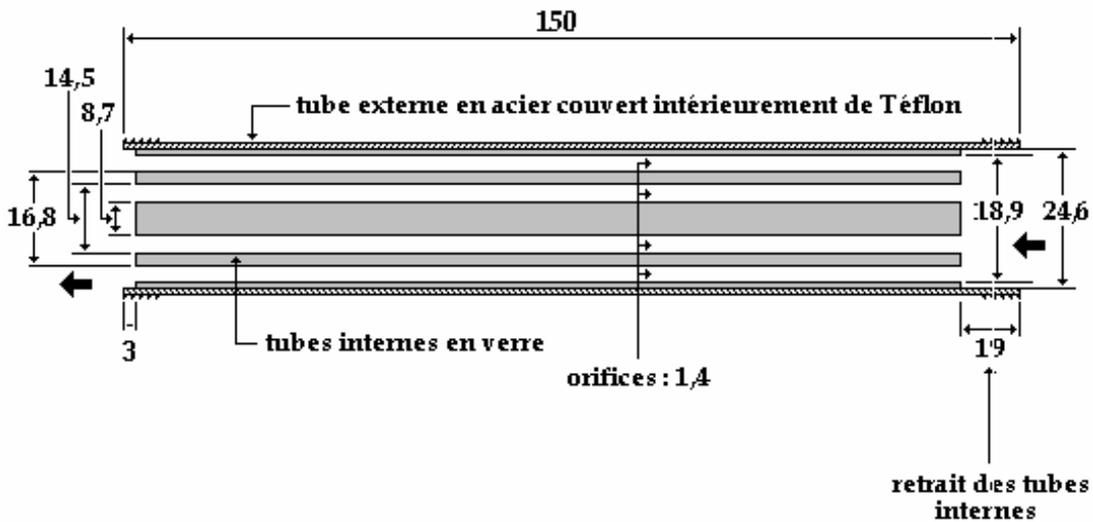


Figure 20 : Coupe longitudinale du denuder annulaire URG[®] (données en mm).

Une unité, composée d'une pompe et d'un RDM intégrés, maintient le débit constant à 10 L.min^{-1} . Un compteur à gaz est utilisé pour enregistrer le volume d'air échantillonné (Figure 21). La ligne de prélèvement denuder/filterpack est disposée entièrement dans un caisson thermostaté qui maintient les denuders et le cyclone à quelques degrés au dessus de la température ambiante de manière à éviter toute condensation de vapeur d'eau.

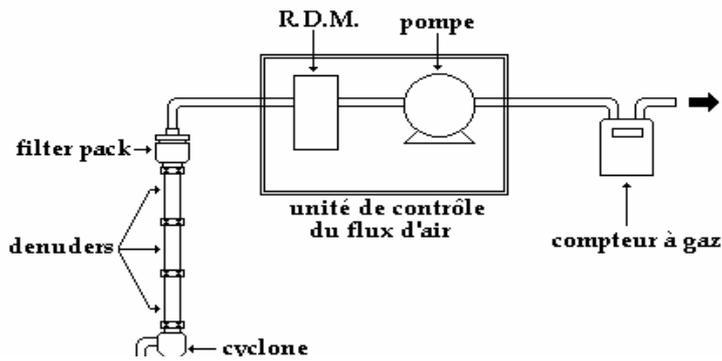


Figure 21 : Dispositif d'échantillonnage URG

➤ Le système denuder/filterpack CHEMCOMB

Le système Chemcomb a été développé par Koutrakis et al. [38] de l'université Harvard pour améliorer l'efficacité d'échantillonnage.

Il se présente sous forme d'une cartouche composée de trois parties : un impacteur, pour ne prélever que les particules de diamètre aérodynamique inférieur à $2,5 \mu\text{m}$, de denuders de structure en nid d'abeille (Honeycomb) et d'un filterpack (Figure 22).

Le denuder est constitué de 212 tubes hexagonaux en verre de 2 mm de côté insérés dans un tube en verre. Sa surface interne est de 508 cm^2 . La longueur du denuder n'est que de 3,8 cm et son diamètre de 4,7 cm.

L'impacteur est constitué d'une plaque percée et d'une plaque d'impaction placées l'une derrière l'autre. La disposition circulaire des trous de la plaque et la géométrie de l'ensemble permettent l'impaction des particules de tailles supérieures à $2,5 \mu\text{m}$ (pour un débit de $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) sur la plaque qui est recouverte d'une graisse de Silicone pour éviter l'envol des particules piégées.

Le filterpack, en Téflon, contient au moins deux filtres : un filtre en Téflon (Gelman Sciences; taille de pores $2 \mu\text{m}$) pour les particules et un filtre en cellulose (Schleicher and Schuell, grade 30) imprégné pour le piégeage des gaz évaporés du filtre à particules.

Le dispositif d'échantillonnage (Figure 23), constitué d'une pompe et de quatre régulateurs de débit, est équipé d'un microprocesseur qui permet un échantillonnage séquentiel et la gestion de capteurs de pression, de température et d'humidité. Les cartouches denuder/filterpack sont placées à l'extérieur du dispositif de prélèvement.

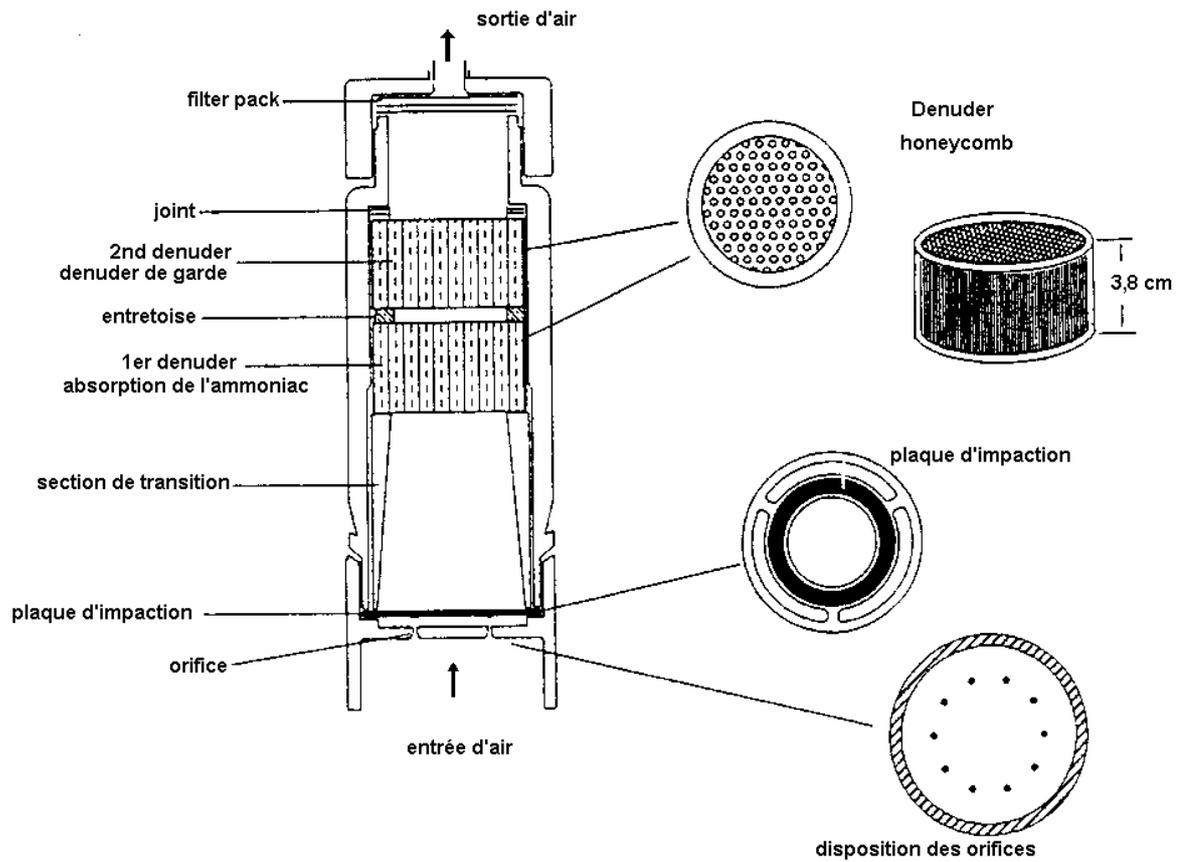


Figure 22 : Système Denuder/filterpack, denuder en nid d'abeille type CHEMCOMB (Rupprecht & Patashnik)

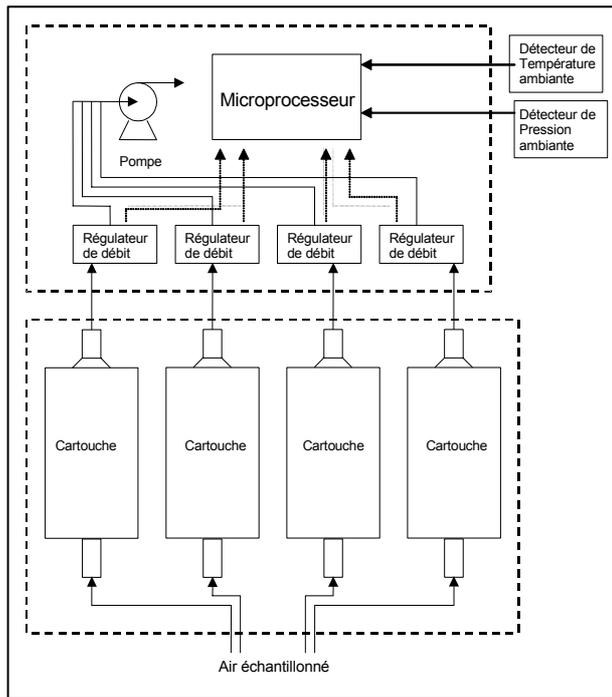


Figure 23 : Schéma fluide et photo du système de prélèvement PARTISOL 2300 (Rupprecht & Patashnik)

III.2.2.2 Evaluation des performances des systèmes de prélèvement des composés soufrés

Pour cette étude réalisée en 1997, nous disposions de l'ABS02, de filterpacks et des systèmes denuder/filterpack URG et Chemspec. Une intercomparaison de ces matériels sur site a ainsi été envisagée mais nécessitait au préalable une mise au point et une maîtrise des protocoles opératoires de préparation et d'analyses des échantillons présents après échantillonnage sous forme de solution, filtre ou denuder.

III.2.2.2.1 Préparation des matériels et analyses des échantillons

Une procédure de nettoyage des filtres, préconisée par l'EMEP, a permis d'abaisser la valeur des blancs (en moyenne : de 164 $\mu\text{g}/\text{filtre}$ à moins de 70 $\mu\text{g}/\text{filtre}$). Une procédure de nettoyage de chaque matériel ou pièce utilisée dans le processus de collecte ou d'analyse fut également élaborée. Durant la phase de mise au point, l'analyse des blancs denuders a révélé une contamination apportée par les joints caoutchouc des denuders Chemspec lors de la phase d'extraction avec H_2O_2 . En effet, les tests ont montré que les joints et les entretoises relarguaient des composés soufrés quand ils étaient mis en contact avec H_2O_2 sachant qu'un denuder contient six entretoises et chaque bouchon un joint. Une optimisation du temps de passage aux ultrasons fut également réalisée. Enfin, l'efficacité d'extraction du soufre dans les particules fut déterminée par l'utilisation de matériaux de référence NIST et confirma le fait que $91 \pm 4 \%$ des particules de soufre sont extraites avec le protocole défini dans le Tableau 5. Le

choix des filtres, solutions et traitements finalement retenus pour l'étude est résumé dans ce Tableau 5. Le choix de la technique d'analyse s'est porté sur la chromatographie ionique dont il a fallu déterminé les performances au sein de notre laboratoire. A noter aussi que les éluats issus des filtres ont été filtrés afin d'éviter toute risque d'obstruction de la colonne ou de la pré-colonne.

Matériel	Particule		SO ₂ gaz	
	Support filtrant	Extraction	Support de piégeage	Extraction
ABSO2	cellulose Whatman 40	-	Solution H ₂ O ₂ à 0,3%	-
Filterpack	Téflon, Gelman 1 µm	100µl éthanol + eau ultrapure + ultrasons	Filtre cellulose Whatman 40 imprégné de 300 µL KOH 1M + glycérol 10%v/v éthanol	10 mL H ₂ O ₂ 0,3%

Matériel	Filterpack				Denuder	
	Particule		Filtre imprégné		Sol. Imprégnation	Extraction
	Support Filtrant	Extraction	Support filtrant+ Sol Imprég.	Extraction		
Denuder /filterpack URG	Téflon, Gelman 1 µm	100µl éthanol + eau ultrapure + ultrasons	cellulose Whatman 40 imprégné 300µL Na ₂ CO ₃ (1% <i>m/v</i>) + glycérol 1% <i>m/v</i> dans eau- éthanol (1:1)	10 mL H ₂ O ₂ 0,3%	Na ₂ CO ₃ (1% <i>m/v</i>) + glycérol 1% <i>m/v</i> dans eau-éthanol (1:1)	10 mL H ₂ O+ 10 µL H ₂ O ₂ à 30%
Denuder /filterpack Chemspec	Téflon, Gelman 1 µm	100µl éthanol + eau ultrapure + ultrasons	cellulose Whatman 40 imprégné 300µL Na ₂ CO ₃ (1% <i>m/v</i>) + glycérol 1% <i>m/v</i> dans eau- éthanol (1:1)	10 mL H ₂ O ₂ 0,3%	Na ₂ CO ₃ (1% <i>m/v</i>) + glycérol 1% <i>m/v</i> dans eau-éthanol (1:1)	10 mL H ₂ O+ 10 µL H ₂ O ₂ à 30%

Tableau 5 : Caractéristiques des filtres et solutions des différents préleveurs pour la mesure des composés soufrés

III.2.2.2.2 Limites de détection

SO₂

Le Tableau 6 présente les limites de détection pour les 4 systèmes d'échantillonnage étudiés pour la mesure du dioxyde de soufre. Les valeurs de concentration des blancs des solutions de barbotage, des filtres imprégnés d'hydroxyde de potassium et des denuders URG sont inférieures à la limite de détection analytique de la chromatographie ionique, les limites de détection de ces trois méthodes sont calculées à partir de celle de la chromatographie ionique.

En raison des problèmes de contamination avec les denuders ChemSpec, leur limite de détection a été obtenue à partir de l'analyse de 7 blancs denuders préparés et analysés simultanément et prise comme égale à trois fois l'écart-type.

Les valeurs des limites de détection sont calculées à partir du volume d'air prélevé pendant 24 heures de prélèvement, à savoir 2,5 m³ pour l'ABS₂, 15 m³ pour le système URG et 20 m³ pour le système ChemSpec et le filter pack.

Tableau 6 : Limites de détection en SO₂ des 4 techniques de prélèvement (24 h de prélèvement).

	ABS₂	Filterpack	Système D/FP URG	Système D/FP ChemSpec
LD (µgS/m³)	0,28	0,004	0,005	0,157

Les limites de détection du dioxyde de soufre calculées pour le filterpack et le système URG sont très satisfaisantes et cohérentes avec les niveaux de SO₂ en zone rurale, très fréquemment inférieures à 0,5 µgS/m³. Les très faibles limites de détection des systèmes filterpack et URG proviennent des plus grands volumes d'air échantillonnés et des plus petits volumes d'extraction des filtres imprégnés et des denuders, associés aux faibles contaminations des denuders URG et des filtres imprégnés. La limite de détection du système ChemSpec est légèrement plus faible que celle de l'AbSO₂ mais reste, en raison des problèmes de contamination rencontrés, trop élevée.

SO₄²⁻ particulaire

Le Tableau 7 présente les limites de détection calculées pour le sulfate particulaire pour les 4 techniques de prélèvement. Les valeurs des blancs des filtres en téflon sont toutes inférieures à la limite de détection analytique de la chromatographie ionique.

Comme toutes les techniques collectent les particules à l'aide de filtres en téflon possédant de très faibles valeurs de blancs, les limites de détection du sulfate particulaire dépendent du volume d'air échantillonné pendant 24 heures.

Tableau 7 : Limites de détection (LD) en sulfate particulaire pour les 4 techniques de prélèvement (durée : 24 h)

	AbSO2	Filterpack	Système D/FP URG	Système D/FP ChemSpec
LD ($\mu\text{gS}/\text{m}^3$)	0,028	0,004	0,005	0,004

III.2.2.2.3 Efficacité de piégeage du SO₂

Les performances liées au prélèvement et notamment celles des systèmes denuders URG et Chemspec ont été déterminées dans un premier temps en laboratoire puis lors de la campagne de mesures.

- Essais en laboratoire

Les essais en laboratoire ont consisté à déterminer l'efficacité de piégeage du SO₂ pour les systèmes Chemspec et URG en faisant passer à travers 3 denuders en série un mélange gazeux de SO₂. Les trois denuders étaient imprégnés d'une solution alcaline de carbonate de sodium (1%(m/v) Na₂CO₃-1%(m/v) glycérol/1:1 eau:éthanol). Ces tests (26) ont montré que pour les deux systèmes :

- en moyenne plus de 90 % du dioxyde de soufre est collecté par le premier denuder
- le deuxième denuder collecte de faibles quantités de dioxyde de soufre
- la quantité de soufre mesurée dans le troisième denuder est généralement équivalente à celle du blanc et souvent inférieure à la limite de détection.

Suite à ces résultats, nous avons choisi pour la campagne de mesures de disposer trois denuders en série. Les deux premiers denuders collecteront la totalité du dioxyde de soufre (le deuxième denuder sert de tube de garde au cas où la capacité du premier serait dépassée) et le sulfate analysé dans le troisième denuder devraient provenir uniquement du dépôt de particules et de la contamination initiale (évaluée avec le blanc). On supposera aussi, compte tenu de la géométrie du système que les dépôts de particules sont les mêmes dans chaque denuder de la ligne de prélèvement.

- Campagne de mesure

Lorsque deux mêmes unités de prélèvement (par exemple, des filtres ou des denuders) sont disposées en série, l'efficacité de piégeage de la première unité peut être déterminée de la façon suivante :

$$E.P.\% = \left(\frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} \right) \times 100$$

où Q_1 et Q_2 sont les masses de soufre, sous forme de SO_2 , collectées respectivement par la première et par la deuxième unité de prélèvement. Ce calcul suppose bien sûr que la deuxième unité de prélèvement collecte le dioxyde de soufre non collecté par la première.

Les efficacités de piégeage de l'AbSO₂ et du filterpack ont été déterminées à partir de séries de 7 tests de 24 heures pour lesquels deux flacons de barbotage pour l'AbSO₂ et deux filtres imprégnés, pour le filterpack, ont été disposés en série dans les lignes de prélèvement. Les dispositifs d'échantillonnage restent les mêmes que ceux utilisés pendant la campagne. Le Tableau 8 présente les résultats de l'efficacité de piégeage du SO_2 et indique pour l'AbSO₂ un taux plus faible que pour les autres systèmes. Cette efficacité a pu être légèrement améliorée en diminuant le débit d'échantillonnage ou encore en utilisant un fritté, qui, en réduisant la dimension des bulles lors du barbotage, optimise le contact entre l'air et la solution.

Le filterpack NILU doté d'un filtre imprégné de KOH/glycérol possède une excellente efficacité d'absorption du dioxyde de soufre.

Concernant les denuders, l'efficacité, déterminée à partir des quantités collectées par les deux premiers denuders d'une ligne de prélèvement, montre d'excellents résultats, les quantités collectées par le deuxième denuder de la ligne de prélèvement sont inférieures à la limite de détection analytique (quantités inférieures à 0,07 μg de soufre pour les denuders URG et inférieures à 3 μg de soufre pour les denuders Chemspec). En conséquence, l'efficacité de piégeage des denuders Chemspec a pratiquement toujours été estimée à 100 %. Sachant qu'en raison de la limite de détection relativement élevée des denuders Chemspec, il faut être prudent dans la considération de certaines de ces efficacités qui peuvent être surestimées pour les plus faibles quantités collectées. Les efficacités d'absorption des denuders URG sont souvent supérieures à 98 % et sont proches de celles trouvées dans la littérature (79; 80; 81 ; 103). Les plus faibles efficacités sont calculées pour les plus petites quantités collectées, ce qui peut être la conséquence de contamination.

Tableau 8 : Efficacité de piégeage du SO_2 des systèmes de prélèvement

Système de prélèvement	Efficacité (%)	Ecart type(%)
AbSO ₂	89,9	5,7
Filterpack	97,1	2,9
D/FP URG	98,6	1,0
D/FP Chemspec	100*	ns

* du fait de la limite de détection élevée l'efficacité est surestimée pour les valeurs de faibles concentrations (écart type est non significatif)

III.2.2.2.4 Résultats de la campagne d'intercomparaison

III.2.2.2.4.1 Organisation de la campagne et étendue des concentrations mesurées

La campagne d'intercomparaison s'est déroulée à Douai entre avril et août 1998 et portait sur les quatre techniques de prélèvement du soufre gazeux et particulaire décrites précédemment :

- l'AbSO₂,
- le filterpack,
- le système denuder/filterpack ChemSpec,
- le système denuder/filterpack URG.

Des prélèvements de 24 heures ont été réalisés. Les prélèvements ont été initiés et arrêtés chaque jour de la semaine vers midi. Les entrées d'air de chaque technique sont disposées à 1m les unes des autres et à une hauteur supérieure à un mètre de manière à s'assurer que les différentes techniques sont soumises aux mêmes concentrations atmosphériques. Pendant la période de la campagne, les concentrations en sulfate particulaire mesurées à Douai, étaient proches de celles mesurées dans le dispositif MERA. Par contre, les concentrations en dioxyde de soufre étaient plus élevées en raison de la proximité de sources industrielles. Quelques pics de pollution ont été enregistrés au printemps.

Les mesures de SO₂ et de sulfate particulaire obtenues avec les différentes techniques pendant la campagne sont résumées dans le Tableau 9. La médiane a été préférée à la moyenne en raison de la forte dissymétrie des distributions des concentrations de quelques échantillons.

Tableau 9 : Concentrations en SO₂ et soufre particulaire mesurées pendant la campagne d'intercomparaison (38 échantillons)

$\mu\text{gS}/\text{m}^3$		D/FP Chemspec	D/FP URG	Filterpack	AbSO ₂
SO ₂	min-max	0,89-33,1	0,56-28,7	0,48-24,4	0,44-25,8
	médiane	3,16	2,94	2,58	2,30
SO ₄ ²⁻	min-max	0,84-4,37	0,65-3,52*	0,66-3,85	0,58-3,31
	médiane	1,37	1,45*	1,29	1,09

III.2.2.2.4.2 Outils statistiques

Les données obtenues avec chaque technique de prélèvement sont comparées à l'aide des outils statistiques suivants :

✉ Afin d'estimer si les paires d'échantillons obtenues avec deux systèmes différents sont statistiquement différentes, nous avons choisi d'appliquer le test non paramétrique des signes (pour un intervalle de confiance à 95 %). Le test est brièvement décrit en Annexes : Outils statistiques.

Une analyse par régression linéaire ainsi que le calcul du coefficient de corrélation de Bravais-Pearson compléteront l'information donnée par le test des signes en montrant comment les paires d'échantillons sont liées entre elles. Une méthode de régression linéaire, appelée régression orthogonale, prenant en compte l'existence d'incertitudes sur les variables x et y (contrairement à la méthode des moindres carrés qui suppose que l'incertitude sur la variable x est négligeable) a été choisie pour l'étude. Cette méthode est brièvement décrite en Annexes : Outils statistiques.

Le calcul des différences relatives permettra la quantification des différences entre deux systèmes. Les différences relatives (D.R.) sont calculées de la façon suivante :

$$D.R.(%) = \frac{C_i - C_j}{0,5 \times (C_i + C_j)} \times 100$$

Avec :

- C_i concentration atmosphérique mesurée avec le système i,
- C_j concentration atmosphérique mesurée avec le système j,
- C_i et C_j est la paire de concentrations obtenues avec les systèmes i et j disposés en parallèle.

Les différences relatives sont représentées à l'aide de boîtes à moustaches (description d'une boîte à moustaches en Annexes : Outils statistiques).

III.2.2.2.4.3 Cas du dioxyde de soufre SO₂

La représentation graphique des différences relatives entre les différents systèmes est indiquée sur la Figure 24. Les boîtes à moustaches montrent que les différences relatives des concentrations de SO₂ mesurées avec les différentes techniques de prélèvement sont très dispersées. Les plus faibles différences relatives sont observées entre les deux systèmes denuder/filterpack et les plus fortes pour les comparaisons incluant l'AbSO₂.

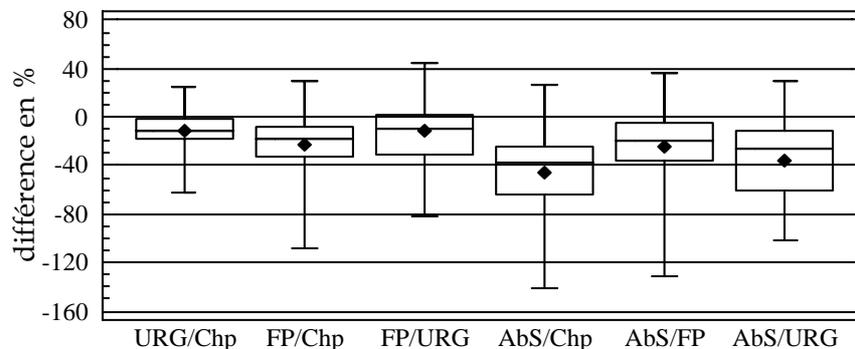


Figure 24 : Différences relatives des concentrations de SO₂ pour les techniques prises deux par deux représentées à l'aide de boîtes à moustaches

La Figure 25 représente la droite de régression linéaire des concentrations mesurées avec le système URG en fonction de celles mesurées avec le système Chemspec. Cette analyse montre qu'il existe une forte corrélation entre les mesures de SO₂ obtenues avec les deux systèmes. Comme l'indique la Figure 24, l'écart entre les données de SO₂ mesurées par ces deux systèmes est globalement faible. La médiane des différences relatives des concentrations de SO₂ mesurées avec le système URG par rapport à celles mesurées avec le système Chemspec est de -10 %. L'application du test des signes a montré que les quantités de dioxyde de soufre collectées avec le système denuder/filterpack URG sont statistiquement différentes de celles collectées avec le système denuder/filterpack Chemspec.

Les droites de régression linéaire des quantités de SO₂ mesurées avec le filterpack en fonction de celles mesurées avec les systèmes denuder/filterpack URG et Chemspec sont représentées Figure 27 et Figure 26 respectivement.

Les quantités de SO₂ collectées par le système denuder/filterpack Chemspec sont statistiquement différentes de celles collectées par le filterpack. Par contre, aucune différence statistique n'est trouvée entre le système URG et le filterpack (résultats de l'application du test des signes). Néanmoins, le filterpack mesure de plus faibles quantités de SO₂ que les deux systèmes denuder/filterpack. Les médianes des différences relatives des quantités collectées par le filterpack par rapport à celles collectées par les systèmes Chemspec et URG sont respectivement de -19 % et -9 %. Des résultats assez similaires ont été obtenus par Dasch *et al.* (97), Sickles *et al.* (104) et Sickles *et al.* (105) qui ont mesuré, à l'aide d'un système denuder/filterpack URG, des concentrations en dioxyde de soufre supérieures en moyenne de 15% à celles mesurées avec un filterpack.

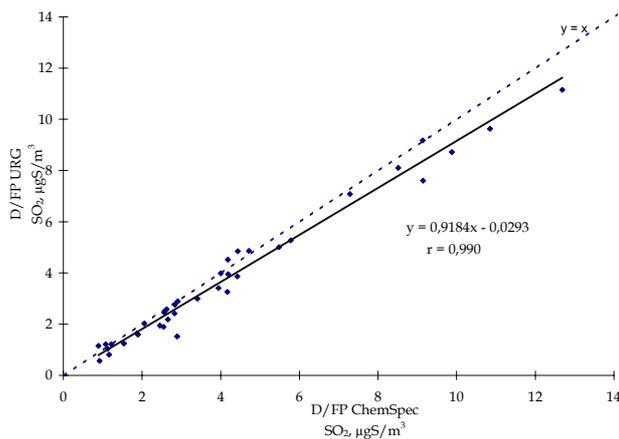


Figure 25 : Droite de régression linéaire et coefficient de corrélation pour le SO₂ collecté par les systèmes ChemSpec et URG

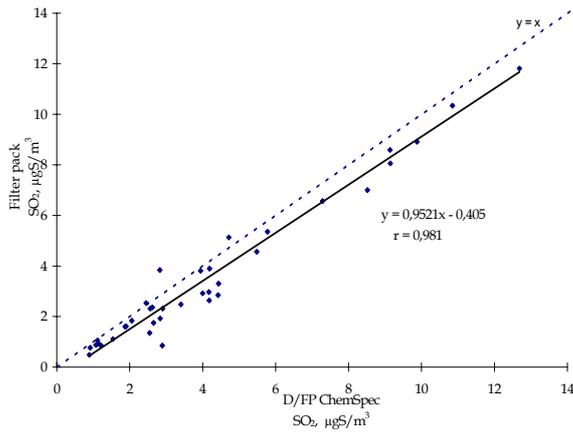


Figure 26 : Droite de régression linéaire et coefficient de corrélation pour le SO₂ collecté par le filterpack et le système Chemspec

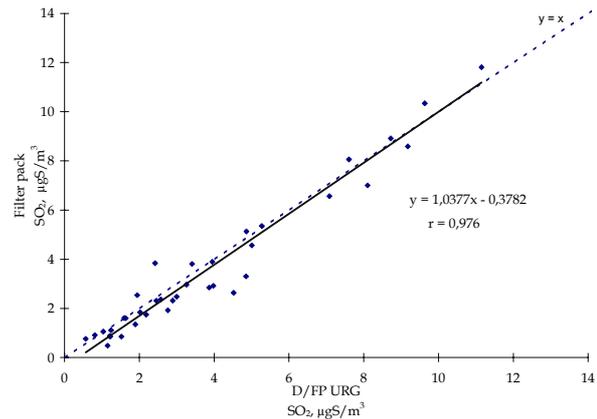


Figure 27: Droite de régression linéaire et coefficient de corrélation pour le SO₂ collecté par le filterpack et le système URG

La droite des concentrations de SO₂ mesurées avec le filterpack en fonction de celles mesurées avec le système Chemspec (Figure 26) montre une ordonnée à l'origine négative qui traduit l'existence d'une différence systématique entre les deux systèmes et indépendante des concentrations en SO₂. Cette ordonnée à l'origine négative peut être la conséquence des contaminations dans le système Chemspec.

Les quantités de SO₂ mesurées avec l'AbSO₂ sont beaucoup plus faibles que celles mesurées avec les trois autres systèmes. Elles sont statistiquement différentes pour un intervalle de confiance à 95 %. Les droites de régression linéaire (Figure 28, Figure 29, Figure 30) ainsi que le calcul des D.R. montrent l'existence d'un écart important entre les quantités de SO₂ mesurées avec l'AbSO₂ et celles mesurées avec les trois autres systèmes. Les médianes des D.R. entre les concentrations de SO₂ mesurées par l'AbSO₂ et celles mesurées par les systèmes Chemspec, URG et filterpack sont respectivement de -41 %, -25 % et -19 %. Les droites de Figure 29 et Figure 30 montrent des ordonnées à l'origine négatives révélant une différence systématique indépendante des concentrations en SO₂.

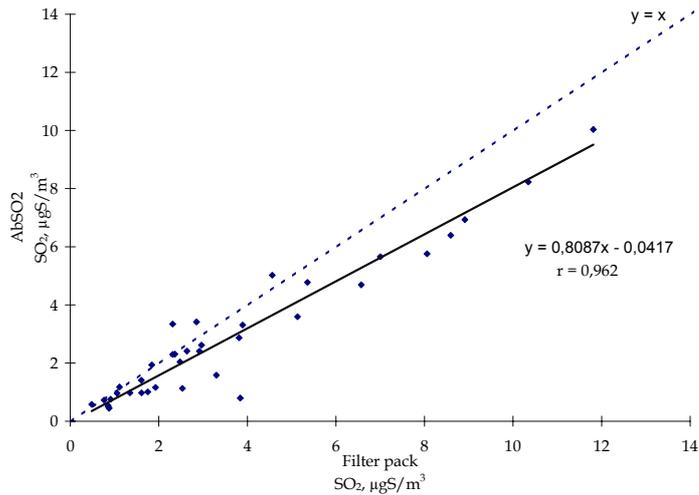


Figure 28 : Droite de régression linéaire et coefficient de corrélation pour le SO₂ collecté par l'ABSO2 et le filterpack

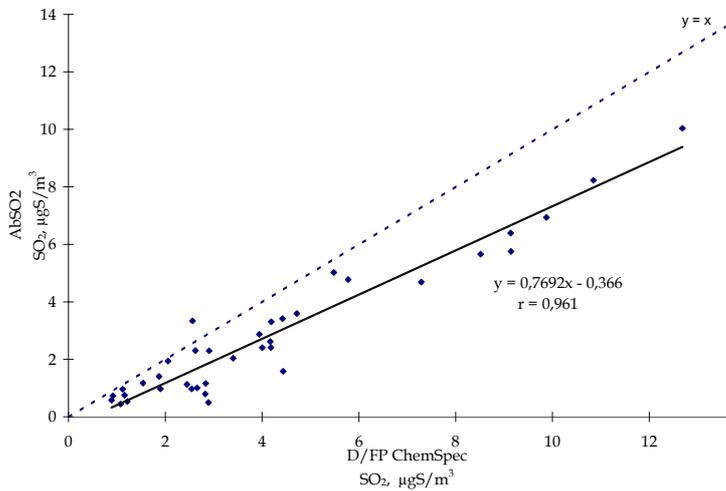


Figure 29 : Droite de régression linéaire et coefficient de corrélation pour le SO₂ collecté par l'ABSO2 et le système denuder/filterpack Chempsec

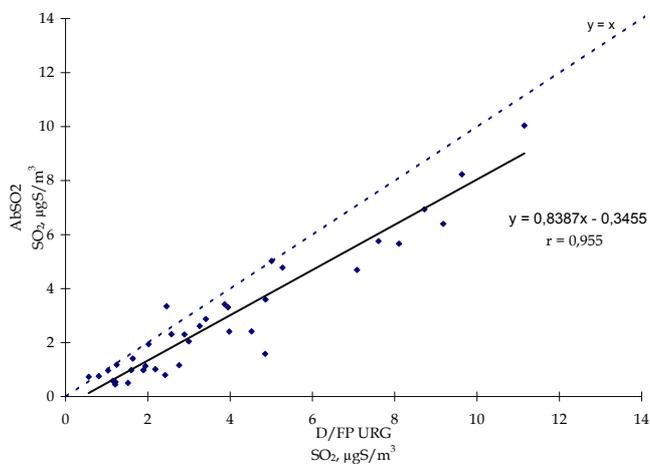


Figure 30 : Droite de régression linéaire et coefficient de corrélation pour le SO₂ collecté par l'ABSO2 et le système denuder/filterpack URG

III.2.2.2.4.4 Cas du sulfate particulaire.

Afin de comparer les différents systèmes, les particules collectées dans les cyclones des denuder/filterpack ($>2,5 \mu\text{m}$) ont été récupérées et analysées.

Néanmoins, les deux systèmes denuder/filterpack URG et Chemspec ont été comparés mais seulement 22 couples de points ont été validés ce qui restreint la représentativité de la comparaison.

La régression linéaire entre les sulfates de la fraction des particules inférieure à $2,5 \mu\text{m}$, collectés par les deux systèmes denuder/filterpack, est présentée sur la Figure 31. Le test des signes a révélé que les deux séries de données sont statistiquement différentes pour un intervalle de confiance à 95 %.

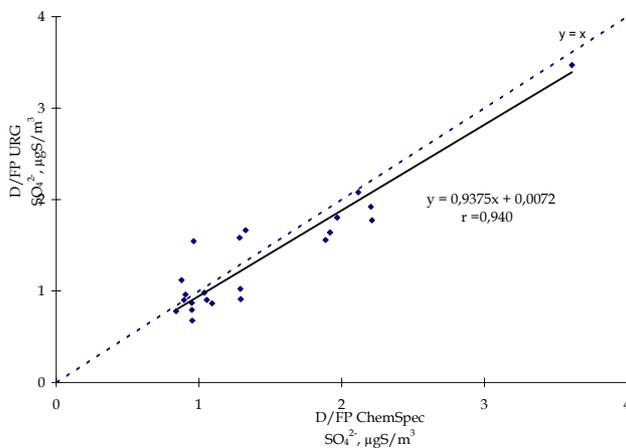


Figure 31 : Droite de régression linéaire et coefficient de corrélation pour les SO_4^{2-} de la fraction des particules inférieure à $2,5 \mu\text{m}$ collectés par les systèmes ChemSpec et URG

L'examen des D.R. (Figure 32) montre que les quantités de SO_4^{2-} (fraction $< 2,5 \mu\text{m}$) collectées par le système URG sont légèrement plus faibles que celles collectées par le système Chemspec. La médiane des D.R. entre les quantités de SO_4^{2-} collectées par le système URG et celles collectées par le système Chemspec est de -8 %. L'écart est en conséquent très faible et en raison du faible nombre de données et de leur dispersion, la considération des différences demande beaucoup de prudence.

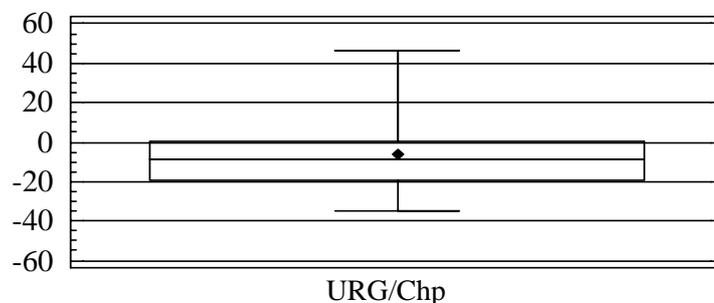


Figure 32 : Différences relatives des concentrations de SO_4^{2-} (fraction $< 2,5 \mu\text{m}$) collectés par les systèmes denuder/filter pack ChemSpec et URG, représentées à l'aide de boîtes à moustaches

La comparaison des différents systèmes de prélèvements pour la mesure des sulfates particulaires montre que les différences relatives des quantités de SO_4^{2-} particulaire mesurées avec les différents systèmes peuvent être assez importantes (Figure 33). Les écarts les plus importants sont observés pour les comparaisons incluant le système denuder/filterpack Chemspec.

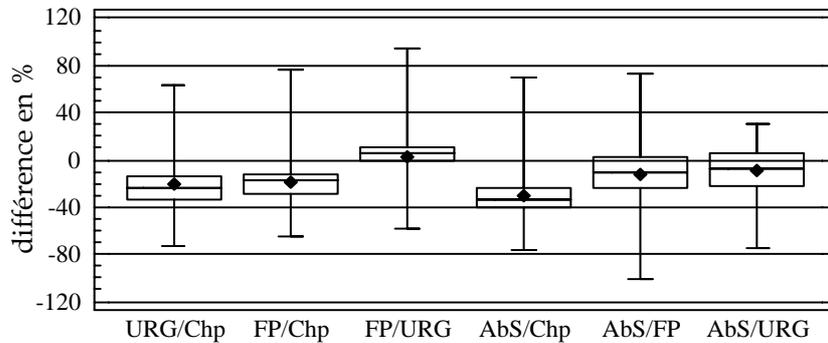


Figure 33 : Différences relatives des concentrations de SO_4^{2-} particulaires pour les différents systèmes de prélèvement

Les filtres imprégnés des systèmes denuder/filterpack, disposés en aval des filtres à particules, contiennent du soufre non piégé par le filtre à particules ou évaporé. Les quantités de soufre collectées par le filtre imprégné ont représenté, sauf dans quelques cas, moins de 5 % du soufre particulaire collecté. Ce soufre provient d'un dégazage de SO_2 des particules, dû au changement des conditions d'équilibre ou à des dépressions liées au colmatage pendant l'échantillonnage. Ces pertes existent de la même façon dans le filterpack.

Les Figure 34 et Figure 35 représentent les régressions linéaires des quantités prélevées avec le filterpack en fonction de celles prélevées par les systèmes denuder/filterpack. Les sommes des quantités de sulfates collectées par le cyclone et le filtre en téflon du système Chemspec sont statistiquement différentes des quantités de sulfate particulaire collectées par le filterpack. Elles sont globalement supérieures de 16 %.

Les sulfates prélevés avec le système URG (fraction $< 2,5 \mu\text{m}$) sont plus faibles de 4 % que ceux collectés par le filterpack, mais ne sont pas trouvés statistiquement différents. Cet écart de 4 % représente la part des sulfates présents dans la fraction granulométrique supérieure à $2,5 \mu\text{m}$ et peut être confronté à la part évaluée à l'aide du cyclone du système Chemspec.

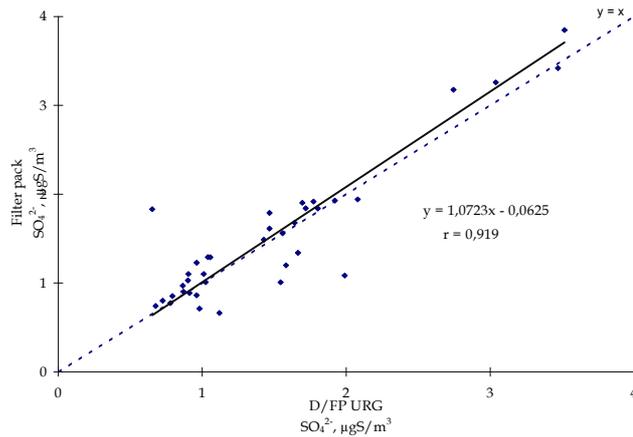


Figure 34 : Droite de régression linéaire et coefficient de corrélation pour les SO₄²⁻ particulaires collectés par le Filter pack et le système URG

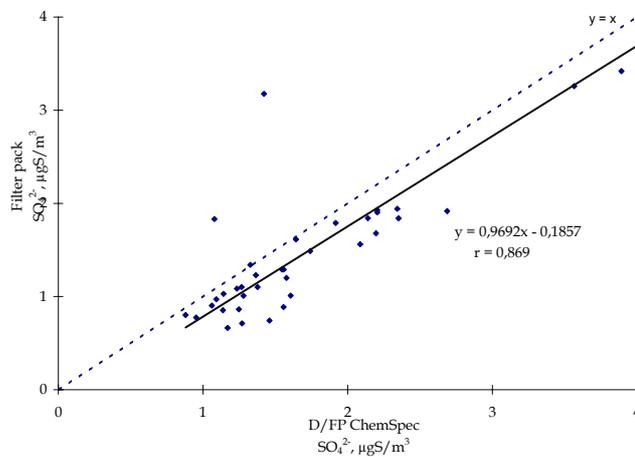


Figure 35 : Droite de régression linéaire et coefficient de corrélation pour les SO₄²⁻ particulaires collectés par le filter pack et le système ChemSpec

Avec ce dernier résultat, les sulfates présents dans la fraction des particules de granulométrie supérieure à 2,5 µm représentés en moyenne 17 % du sulfate total pour les prélèvements réalisés entre mai et août 98. Comme l'ont montré quelques études (John *et al.*, 1990 (106); Horvath *et al.*, 1996 (107), nous constatons que la majorité des sulfates est présente dans la fraction des particules inférieure à 2,5 µm.

Ce résultat est en accord avec le résultat précédent portant sur les plus fortes quantités de sulfates collectées avec le système Chemspec par rapport au filterpack.

L'application du test des signes a montré que l'AbSO₂ a collecté des quantités de sulfate particulaire statistiquement différentes de celles collectées par les systèmes Chemspec et filterpack. Les quantités de SO₄²⁻ collectées par l'AbSO₂ et par le système URG ne sont pas trouvées statistiquement différentes. L'examen des différences relatives révèle que l'AbSO₂ collecte des quantités de sulfate particulaire plus faibles que celles collectées avec les systèmes Chemspec et URG et avec le filterpack (médianes des D.R. de -31, -7 et -11 % respectivement). Malgré une médiane des D.R. importante entre le filterpack et le

système URG, l'application du test des signes n'a pas montré de différences statistiquement différentes. Ceci traduit la grande dispersion des données mesurées avec ces deux systèmes. Les droites de régression linéaire confirment la sous-estimation de l'AbSO2 (Figure 36, Figure 37, Figure 38).

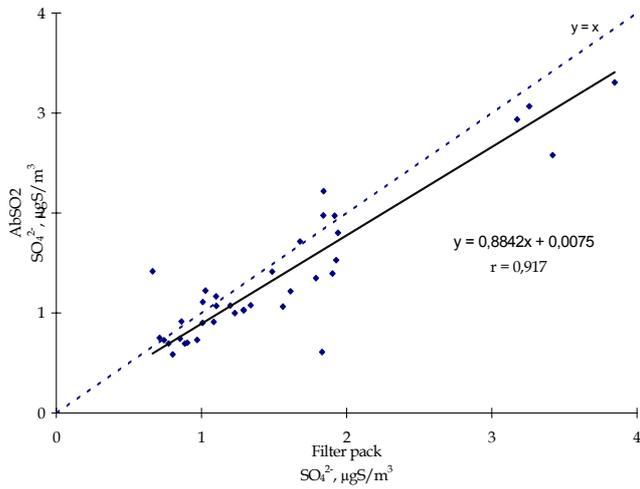


Figure 36 : Droite de régression linéaire et coefficient de corrélation pour les SO_4^{2-} particulaires collectés par l'AbSO2 et le filterpack

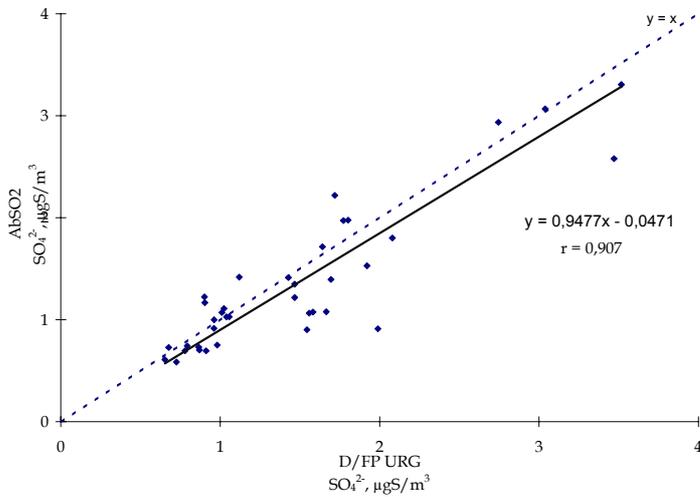


Figure 37 : Droite de régression linéaire et coefficient de corrélation pour les SO_4^{2-} particulaires collectés par l'AbSO2 et le système URG

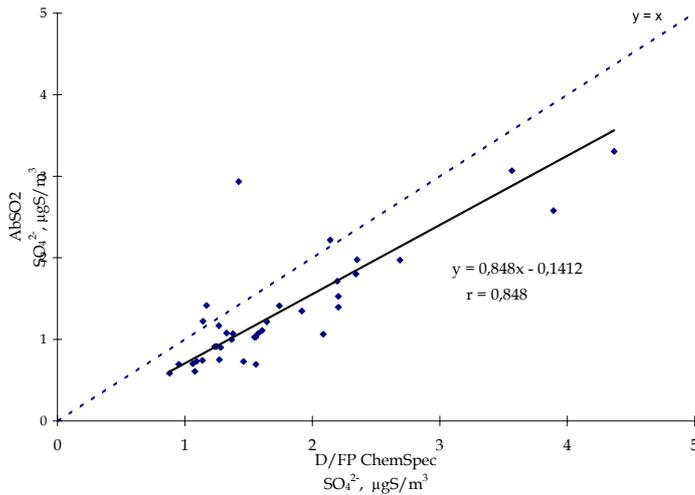


Figure 38 : Droite de régression linéaire et coefficient de corrélation pour les SO_4^{2-} particulaires collectés par l'AbSO2 et le système Chemspec

III.2.2.2.4.5 Origine des écarts trouvés entre les techniques de prélèvement

SO_2

Nous avons vu que les systèmes URG, filterpack et AbSO2 collectent de plus faibles quantités de SO_2 que le système denuder/filterpack Chemspec. Les deux systèmes denuder/filterpack sont néanmoins en assez bon accord puisque les différences relatives trouvées restent globalement relativement faibles.

Le piégeage du SO_2 par les particules reporté par Tsai et Huang, 1995 (108); Eatough *et al.*, 1995 (110) et Tsai et Perng, 1998 (109) ne peut pas permettre d'expliquer les différences observées pour les systèmes filterpack et AbSO2 puisque ces derniers n'ont pas montré de surestimation du sulfate particulaire, conséquence du piégeage du SO_2 . Au contraire, les systèmes filterpack et AbSO2 ont sous estimé le sulfate particulaire par rapport au système Chemspec.

Les excellentes efficacités d'absorption du dioxyde de soufre (> 97 %) calculées pour le filtre imprégné du filterpack et pour le denuder URG semblent indiquer qu'ils collectent la quasi-totalité du dioxyde de soufre. La plus faible efficacité de l'AbSO2 pour le SO_2 (90 %) n'explique qu'en partie les écarts trouvés entre l'AbSO2 et les autres systèmes pour le SO_2 .

Aucune relation n'a été établie entre les écarts trouvés entre les systèmes et les paramètres météorologiques mesurés pendant la campagne (humidité, température). Une hypothèse porte sur l'existence de pertes dans les dispositifs d'entrée des systèmes :

- effet de l'entonnoir et du tuyau du filterpack et de l'AbSO2,
- le cyclone du système URG collecte les grosses particules alcalines susceptibles de piéger du SO_2

☞ **Sulfate particulaire**

Une légère différence dans les diamètres de coupure des cyclones des deux systèmes denuder/filterpack peut être à l'origine de leur faible différence concernant les quantités de sulfate présents dans les fines particules.

Une perte de particules dans les dispositifs d'entrée d'air du filterpack et de l'AbSO₂, constitués d'un entonnoir de protection en polyéthylène et d'un tuyau en téflon, peut expliquer leurs sous-estimations du sulfate particulaire. L'AbSO₂ collecte de plus faibles quantités de sulfate particulaire que le filterpack, ce qui suggère que les pertes seraient accentuées aux faibles débits. Cette hypothèse est en accord avec Semb *et al.* (111) qui ont observé que les particules de taille supérieure à 2 µm sont déposées dans les dispositifs placés en amont d'échantillonneurs fonctionnant à faible débit. La plus faible efficacité de collecte du filtre à particules aux petits débits d'échantillonnage constitue une seconde hypothèse permettant d'expliquer les faibles quantités de sulfates particuliers collectées par l'AbSO₂. Il a été en effet noté que les échantillonneurs fonctionnant à faible débit possèdent une plus faible efficacité de collecte des particules de tailles comprises entre 2 et 5 µm (Semb *et al.*, 111). Il a été observé, lors de deux campagnes d'intercomparaison, que les techniques de prélèvement type AbSO₂ collectent de plus faibles quantités de sulfate que les filterpacks (Semb *et al.*, 111 ; Makkonen et Juntto, 112).

III.2.2.3 Evaluation des performances des systèmes de prélèvement des composés ammoniacés

Plusieurs méthodes, automatiques ou manuelles, existent pour la mesure de NH₃ et NH₄⁺, le choix dépendant des objectifs de la surveillance. Pour une mesure des concentrations journalières en ammoniac et en ammonium, des méthodes, séparant le prélèvement de l'analyse comme les filterpack ou systèmes denuder/filterpack, sont privilégiées.

La difficulté de mesurer sélectivement l'ammoniac gazeux et l'ammonium particulaire réside dans l'instabilité des aérosols collectés. D'une part, les équilibres présentés en III.1.4.4 dépendent fortement des conditions ambiantes de prélèvement ; d'autre part, le prélèvement combiné des gaz et des aérosols peut faire l'objet d'artéfacts.

Pour cette étude réalisée en 2000, nous disposons de filterpacks et des systèmes denuder/filterpack Chemcomb et Chemspec. Une intercomparaison des matériels sur site a également été programmée mais nécessitait également au préalable une mise au point et une maîtrise des protocoles opératoires de préparation et d'analyse des échantillons présents après échantillonnage sous forme de solution, filtre ou denuder.

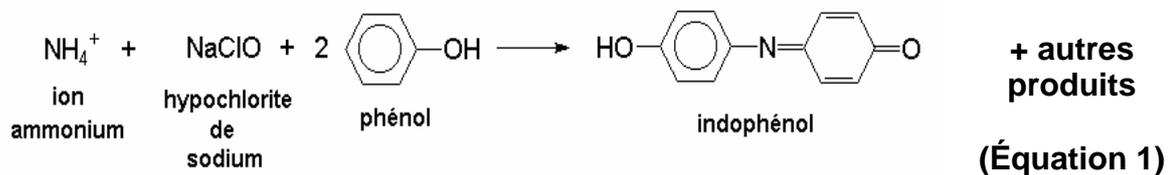
III.2.2.3.1 Détermination de la méthode d'analyse

Quelle que soit la technique utilisée, l'ammoniac est piégé avec un acide pour former un sel d'ammonium. La mesure de la quantité d'ammoniac piégée consiste donc à déterminer la quantité d'ammonium présente dans la

solution d'extraction. Les composés sous forme particulaire sont en général extraits à l'eau déminéralisée et par traitement ultrasonique, les aérosols d'ammonium sont solubilisés sous forme d'ions ammonium directement quantifiables. Un prélèvement d'air ambiant à Douai nous a permis d'apprécier qualitativement la composition d'un échantillon de particules avec notamment la présence en quantité assez importante de sodium (Na^+). D'un point de vue quantitatif, la meilleure limite de détection des systèmes denuder/filterpack affichée par les constructeurs pour la mesure de la concentration en ammoniac dans l'air est de $0,02 \mu\text{gN.m}^{-3}$. La limite de détection analytique équivalente doit par conséquent être inférieure à $0,05 \text{mgN.L}^{-1}$.

Compte tenu des critères présentés précédemment, deux méthodes sont principalement utilisées : la spectrophotométrie et la chromatographie ionique.

- La méthode par spectrophotométrie est appelée méthode à l'indophénol (norme AFNOR NFT90-015). Les ions ammonium de la solution d'extraction sont mis en présence d'hypochlorite de sodium et de phénol pour former de l'indophénol qui peut être analysé par spectrophotométrie d'absorption dans le visible ((Équation 1). Cette méthode reste la plus utilisée en raison de sa bonne limite de détection ($0,04 \text{mgN.L}^{-1}$, résultat d'essais dans nos laboratoires) et de son indépendance aux interférents, en l'occurrence le sodium. Néanmoins, sa mise en pratique est longue et délicate en raison de la toxicité du phénol et de l'agressivité de l'hypochlorite de sodium.



- La chromatographie ionique, configurée avec une colonne cationique de type CS12A, est une méthode qui présente un grand confort d'utilisation et une limite de détection acceptable. Cependant, les analyses réalisées sur notre échantillon test ont montré un net problème d'interférence avec le sodium. En effet, l'ammonium est coélué avec le sodium, rendant impossible sa quantification. Pour ces raisons, la société Dionex a mis au point, en février 2001, une nouvelle colonne chromatographique, la CS16, permettant une meilleure séparation du sodium et de l'ammonium. Nous avons réalisé des tests de performances et d'optimisation de cette méthode avec la nouvelle colonne CS16.

Une optimisation de la méthode a été réalisée afin d'obtenir un temps d'analyse correct, une limite de détection acceptable, une bonne séparation de l'ammonium et du sodium et une bonne répétabilité sur la gamme de concentration envisagée. C'est ainsi que les influences de la concentration en éluant (acide méthanosulfonique) et du volume de la boucle d'injection ont été

évaluées pour aboutir à la configuration et aux performances détaillées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Configuration et performances de la chromatographie ionique pour l'analyse de l'ammonium

Chromatographe	Dionex DX120
Pré-colonne/Colonne	CG16/CS16
Suppresseur	CSRS®-ULTRA 4 mm
Eluant	Acide Méthanosulfonique 40 mM
Débit d'éluant	1 mL.mn ⁻¹
Détection	Conductimètre
Volume de la boucle d'injection	50 µL
Pression de travail	1600 à 1700 psi
Température de travail	Température ambiante
Limite de détection	0,04 mg NH ₄ .L ⁻¹
Répétabilité (Coef. Variation CV %) ⁴	1,3 – 10,5 (gamme 15 – à 0,1 mgNH ₄ .L ⁻¹)

III.2.2.3.2 Protocoles de préparation et d'extraction des filtres et denuders

Pour les différents systèmes de prélèvement étudiés, des tests de performances et d'efficacité ont été menés sur les matériels et solutions utilisés. Le bilan de ces tests est présenté dans le Tableau 11.

Concernant les filtres à particules, un contrôle des filtres vierges n'a pas révélé de présence d'ammonium en quantités significatives (inférieure à la limite de détection analytique de 0,04 mg.L⁻¹ dans l'extrait soit 0,4 µgN par filtre soit 0,028 µgN.m³ pour un prélèvement de 14,4 m³). L'efficacité de l'extraction a aussi été vérifiée en doublant l'opération et pour constater que les concentrations en ammonium de la seconde extraction étaient toutes inférieures à la limite de détection analytique. Par ailleurs, des prélèvements ont été réalisés en parallèle sur site, sur un même échantillonneur, afin d'obtenir des mesures de concentration en ammonium de l'extrait comparables. L'écart relatif maximal⁵ est utilisé (ER) comme indicateur de la répétabilité de la méthode. Etant donnés les CV obtenus sur les tests de répétabilité de la méthode analytique (4,9% à 3 mgN.L⁻¹ et de 5,8% à 1 mgN.L⁻¹) et les erreurs sur l'ensemble des opérations, nous estimons à 10% l'incertitude de la mesure. Nous pouvons donc considérer les ER de ces essais comme satisfaisants, validant ainsi le protocole opératoire choisi.

Les filtres imprégnés prévus pour le piégeage de l'ammoniac sont imprégnés avec 300 µL d'une solution d'acide citrique 0,1 mol.L⁻¹ dans le

⁴ CV=100.σ/m avec σ : écart type sur dix mesures successives et m : moyenne des dix mesures

⁵ ER = max |100.(xi - m)/m| avec m : moyenne des concentrations et xi concentration de l'extrait

méthanol. Les filtres sont ensuite séchés sous atmosphère contrôlée avant d'être intégrés dans le filterpack. Après le prélèvement, les filtres imprégnés sont extraits avec 10 mL d'une solution aqueuse HNO_3 à $0,01\text{mol.L}^{-1}$. Lors de ces essais, plusieurs types de filtre ont été testés et il a été montré que les filtres TMPallflex en fibres de quartz ultrapures ou les filtres TMSchleicher and Schuell en fibres de verre étaient les moins chargés en ammonium (filtres vierge et imprégné) et présentés une bonne efficacité de collecte (96%). Les filtres TMSchleicher and Schuell étant beaucoup moins coûteux, ils ont été retenus pour l'étude sur site.

Les denuders des systèmes Chemspec et Chemcomb, après un nettoyage à l'acide chlorhydrique à 1mol.L^{-1} pendant 24 heures puis rinçage à l'eau ultrapure, sont enduits avec une solution d'imprégnation à base d'acide citrique. Différentes solutions d'imprégnation ont été étudiées et comparées à la solution d'acide citrique comme des solutions composées d'acide oxalique ou d'acide phosphorique (1 % dans un mélange eau : éthanol). Les denuders imprégnés d'acide citrique ont montré une efficacité moyenne de piégeage de 95 % contre 99 % pour les denuders imprégnés d'acide phosphorique ou oxalique. L'étude a aussi mis en évidence des quantités significatives d'ions oxalate sur le filtre placé en aval du denuder, ce qui est la conséquence d'une mauvaise tenue de la solution d'imprégnation. L'acide phosphorique apparaît donc comme l'acide le plus adapté à l'échantillonnage de l'ammoniac. Cependant, d'un point de vue analytique, l'acide phosphorique est un acide plus fort que l'acide citrique. Il limitera davantage l'efficacité du suppresseur de la chromatographie ionique et donc rendra plus forte et plus instable la conductivité mesurée. Après imprégnation, les tubes sont séchés pendant 20 minutes avec de "l'air zéro" obtenu par filtration et épuration chimique de l'air comprimé du laboratoire. Après le prélèvement, les denuders sont extraits, suivant leur type, à l'aide de la solution d'extraction décrites dans le Tableau 11. Il s'agit de les remplir de 10 mL de solution, de les secouer vigoureusement et de récupérer l'extrait dans un tube à essai afin de l'analyser par chromatographie ionique.

L'application de ce protocole de préparation et d'analyse sur des denuders témoins (non exposés) permet de valider le mode opératoire. En effet, les concentrations en ammonium des extraits d'une série de denuders sont en moyenne de $0,14\text{mgN.L}^{-1}$ pour les Chemspec et de $0,05\text{mgN.L}^{-1}$ pour les Honeycomb, ce qui est acceptable. Nous noterons toutefois de meilleurs résultats pour les denuders Honeycomb en raison de leurs facilités de nettoyage et d'imprégnation.

Enfin, une étude de la conservation des échantillons a été menée de manière à définir la durée maximale acceptable entre le prélèvement et l'analyse et les meilleures conditions de transport et de stockage. Ces essais de conservation ont pu être réalisés sur des filterpacks NILU et ont consisté en un prélèvement parallèle de 8 filterpacks composés de filtres imprégnés pour un premier essai, puis de filtres à particules et de filtres imprégnés pour un second essai. A l'issue du prélèvement, les filterpacks étaient emballés soigneusement, puis conservés à 4°C . L'extraction et l'analyse des filtres de deux filterpacks étaient effectuées chaque semaine pendant un mois. Les résultats ont montré peu d'évolution pour la teneur en ammonium des filtres imprégnés, le coefficient de variation (CV) calculé sur les 8 filtres étant de 6,4 % pour le premier essai et de 2,3% pour le deuxième. De même le CV de 2,9% obtenu sur la concentration en ammonium des filtres à particules du deuxième essai est très satisfaisant.

Matériel	Particule		NH ₃ gaz	
	Support filtrant	Extraction	Support de piégeage	Extraction
Filterpack	Téflon, Pall Gelman 2 µm	100µl isopropanol + 10 mL H ₂ O ultrapure + ultrasons	Filtre fibre de verre Schleicher and Schuell imprégné de 300 µL acide citrique 0,1M dans méthanol	10 mL HNO ₃ 0,01 mol.L ⁻¹

Matériel	Filterpack				Denuder	
	Particule		Filtre imprégné		Sol. Imprégnation	Extraction
	Support Filtrant	Extraction	Support filtrant+ Sol Imprég.	Extraction		
Denuder /filterpack Chemcomb	Téflon, Gelman 2 µm	100µl isopropanol + 10 mL H ₂ O ultrapure + ultrasons	Filtre fibre de verre Schleicher and Schuell imprégné de 300 µL acide citrique 0,1M dans méthanol	10 mL HNO ₃ 0,01 mol.L ⁻¹	10 mL acide citrique 1% (m/v) + glycérol 1% (v/v) dans éthanol	10 mL H ₂ O ultrapure
Denuder /filterpack Chemspec	Téflon, Gelman 2 µm	100µl isopropanol + 10 mL H ₂ O ultrapure + ultrasons	Filtre fibre de verre Schleicher and Schuell imprégné de 300 µL acide citrique 0,1M dans méthanol	10 mL HNO ₃ 0,01 mol.L ⁻¹	3 mL acide citrique 1% (m/v) dans éthanol	10 mL HNO ₃ 0,01 mol.L ⁻¹

Tableau 11 : Caractéristiques des filtres et solutions des différents préleveurs retenues pour la mesure des composés ammoniacaux

III.2.2.3.3 Limites de détection des méthodes d'échantillonnage

Les limites de détection des trois systèmes d'échantillonnage étudiés sont déterminées à partir de l'analyse de "blancs terrains" de différents essais, à savoir des échantillonneurs (denuders ou filterpacks) préparés, placés sur le dispositif de prélèvement mais non exposés. Ils sont conservés, extraits et analysés dans les mêmes conditions et suivant le même protocole que les échantillons exposés. Ils permettent ainsi d'évaluer le niveau de contamination durant les phases d'exposition, d'attente, de transport et de stockage des systèmes. La limite de détection est alors déterminée à partir de l'analyse d'une

série de "blancs terrain" d'un même essai. Notre méthode, reprenant les blancs de plusieurs essais, donne par conséquent les limites de détection majorées.

La limite de détection LD de la méthode est alors calculée à partir de l'écart type σ sur les concentrations mesurées sur les blancs terrains et suivant l'équation :

$$LD = 3 \sigma$$

Les résultats pour les trois systèmes de prélèvement, présentés dans le Tableau 12, montrent une limite de détection en $[\text{NH}_3]$ assez élevée pour le denuder Chemspec. Sa géométrie et sa constitution, qui rendent difficile son utilisation, influent sur la répétabilité de la méthode et donc, sur sa limite de détection. Pour les autres systèmes, les limites de détection sont suffisamment faibles pour la mesure de NH_3 et/ou de NH_4^+ au niveau de concentration rencontré dans le cadre du dispositif MERA.

Tableau 12 : Limite de détection des trois systèmes de prélèvement des composés ammoniacés dans l'air ambiant.

Echantillonneur	Filterpack NILU	Chemspec		Honeycomb	
Paramètre	$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$	$[\text{NH}_3]$	$[\text{NH}_4^+]$	$[\text{NH}_3]$	$[\text{NH}_4^+]$
Limite de détection ($\mu\text{gN.m}^{-3}$)	0,07	0,12	0,07	0,06	0,07

III.2.2.3.4 Efficacité de piégeage de NH_3

Lorsque deux unités identiques de prélèvement (filtres imprégnés ou denuders) sont disposées en série, l'efficacité de piégeage de la première unité peut être déterminée suivant l'équation : $100 * C_1 / (C_1 + C_2)$ où C_1 et C_2 sont les concentrations en NH_3 déterminées respectivement avec la première et la deuxième unité dite unité de garde.

L'efficacité de prélèvement en ammoniac des systèmes filterpack et denuder/filterpack a été étudiée d'une part, en laboratoire en générant une concentration en NH_3 connue dans l'air humidifié, et d'autre part, lors d'essais comparatifs sur site en conditions réelles de prélèvement.

III.2.2.3.4.1 Essais en laboratoire

Les essais en laboratoire ont consisté à diluer de manière dynamique un mélange comprimé de NH_3 à 1 ppm dans l'air plus ou moins humidifié.

Le montage fluide est schématisé sur la Figure 39. L'air de dilution, exempt de tout polluant, est obtenu par filtration et épuration chimique (gel de silice, purafil, charbon actif) de l'air comprimé du laboratoire. Les débits sont régulés à l'aide de régulateurs de débit massique. L'humidification de l'air de dilution se fait par barbotage de l'air épuré dans de l'eau ultrapure. Les débits f_1 et f_2 (Figure 39) seront ajustés pour obtenir l'humidité relative souhaitée.

La concentration en NH_3 est obtenue par réglage des débits f_1 , f_2 , et f_3 . Une chambre de mélange permet d'obtenir un régime turbulent de déplacement du fluide pour homogénéiser le mélange. La concentration C_m en NH_3 du mélange ainsi obtenue est calculée suivant l'équation :

$$C_g = \frac{C_b \times f_2}{f_1 + f_2 + f_3}$$

avec :

- C_g : la concentration en NH_3 du mélange généré (ppb)
- C_b : la concentration en NH_3 de la bouteille de gaz comprimé (ppb)
- f_1 : débit de gaz d'air de dilution sec (NL.mn^{-1})
- f_2 : débit de gaz à diluer (NL.mn^{-1})
- f_3 : débit de gaz d'air de dilution humide (NL.mn^{-1})

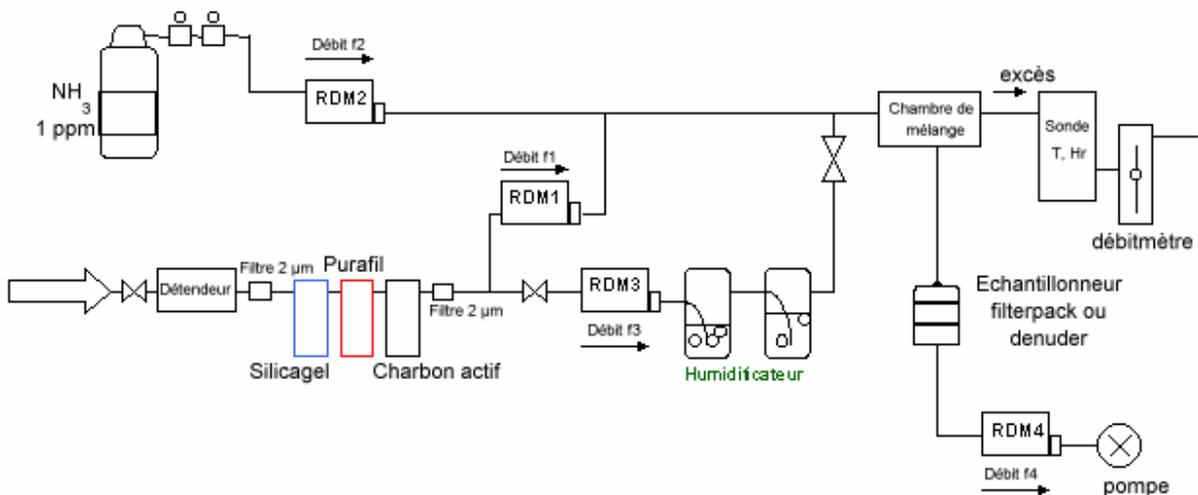


Figure 39 : Schéma fluide du dispositif de génération dynamique d'ammoniac gazeux

Les résultats obtenus pour le système filterpack présente une très bonne efficacité de piégeage, souvent proche de 100%, pour les essais réalisés à 50% d'humidité relative. En revanche, cette efficacité se dégrade en air sec. L'ajout d'un agent mouillant comme le glycérol permet de pallier ce défaut. Cependant, son utilisation est délicate, comme tout corps gras, il rend le nettoyage plus difficile et augmente les risques de contamination. Toutefois, l'étude a montré une efficacité très voisine de 100% jusqu'à 20% d'humidité relative, valeur minimale rarement atteinte dans les stations du dispositif MERA, même en site de montagne.

Les mêmes essais réalisés à 50% d'humidité relative avec les denuders Chemspec ont montré une efficacité variant de 84 à 93 %. La difficulté de préparation de ces denuders peut expliquer en grande partie ces résultats

médiocres. La solution d'imprégnation n'est semble-t-il pas parfaitement répartie. La géométrie du denuder peut également être remise en cause.

Les essais réalisés avec les denuders Honeycomb montrent des résultats plus satisfaisants avec une efficacité variant de 99,4 à 100 % pour une humidité relative minimale de 20%.

III.2.2.3.4.2 Essais sur site

La campagne d'essais comparatifs a permis de tester l'efficacité de piégeage en NH_3 des différents échantillonneurs. Les systèmes filterpack et denuder/filterpack étaient composés respectivement de deux filtres imprégnés et deux denuders en série. Les conditions d'humidité relative ont varié de 40 à 100%.

Les efficacités moyennes déterminées ont toutes été supérieures à 96 % avec des médianes supérieures à 99,5% ce qui est très satisfaisant. D'après ces résultats, l'utilisation d'un seul filtre imprégné ou d'un seul dénuder pour la mesure de NH_3 est suffisant dans le cadre d'une surveillance en continu.

III.2.2.3.5 Résultats de l'intercomparaison sur site

La campagne d'essais s'est déroulée en juillet et août 2001 dans l'enceinte de l'Ecole des Mines de Douai. Les prélèvements ont été effectués sur 5 périodes de 24 heures à l'aide du préleveur Partisol 2300. A chaque séquence de 24 heures, 2 filterpacks, 3 denuder/filterpacks Chemspec et 3 denuders/filterpacks Chemcomb étaient exposés simultanément. Les entrées d'air de chacun d'eux étaient disposées à 2 m les uns des autres et à une hauteur égale à 1,5 mètre de manière à s'assurer que les échantillonneurs étaient soumis aux mêmes concentrations atmosphériques. Pour chaque essai, des filtres et denuders ont été utilisés comme témoins. Un essai correspondait à environ 60 échantillons, compte tenu des témoins et des étalons de contrôle, à analyser par chromatographie ionique.

III.2.2.3.5.1 Cas de l'ammoniac

Le Tableau 13 présente les concentrations moyennes en ammoniac mesurées par les trois techniques étudiées. Ces concentrations se trouvent dans la gamme des concentrations habituellement mesurées en milieu rural non influencé.

Quatre essais sur les cinq réalisés ont été validés. En tenant compte de la complexité de la mesure et de la répétabilité de la méthode analytique, les écarts relatifs maximaux calculés montrent une assez bonne répétabilité de la mesure pour les trois techniques, avec toutefois de meilleurs résultats pour le denuder Honeycomb. Ceci s'explique par une meilleure conception et sa facilité de manipulation.

Tableau 13 : Résultats de mesures comparatives de la concentration en ammoniac dans l'air

NH ₃	Chemspec		Chemcomb		Filterpack	
	m (µgN.m ⁻³)	ER %	m (µgN.m ⁻³)	ER %	m (µgN.m ⁻³)	ER %
Essai 2	2.29	7.8	2.83	2.0	3.16	6.9
Essai 3	3.33	5.0	3.75	1.7	3.88	8.4
Essai 4	1.43	15.1	1.74	5.9	1.46	19.4
Essai 5	6.73	8.9	7.51	11.5	7.29	0.6

m : moyenne ER : écart relatif maximal (voir note de bas de page 81)

La Figure 40 présente la droite de régression linéaire orthogonale des concentrations mesurées par le système Chemcomb en fonction de celles mesurées par le système Chemspec. Cette analyse montre une très bonne corrélation entre les mesures d'ammoniac obtenues avec les deux systèmes. Les mesures faites par le système Chemcomb sont cependant plus fortes de 5,6 % sur la gamme de concentration rencontrée. Une analyse des différences entre les mesures en fonction de la concentration montre que cet écart est attribué aux fortes valeurs. Etant donné la difficulté de manipulation des denuders Chemspec, des pertes de matière lors de l'opération d'extraction étaient possibles. Par ailleurs, il apparaît un décalage systématique qui montre que les denuders Chemspec sous-estiment les teneurs mesurées par rapport aux denuders Honeycomb.

La comparaison effectuée entre les concentrations en ammoniac dans l'air mesurées par filterpack NILU et par denuder/filterpack Chemspec montre une légère surestimation du filterpack (Figure 41). En revanche, les concentrations d'ammoniac mesurées par filterpack NILU et par denuder/filterpack Chemcomb (Figure 42) ne sont pas significativement différentes.

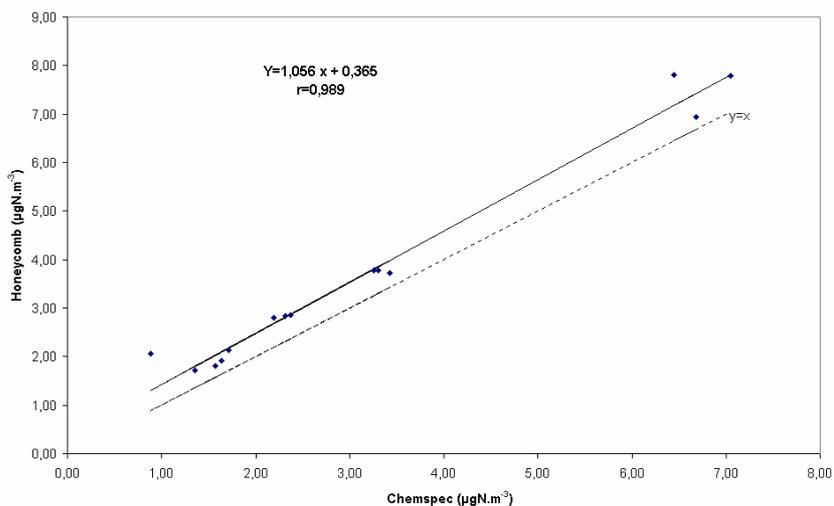


Figure 40 : Corrélation entre [NH₃] mesurée par le système denuder/filterpack Chemspec et le système denuder/filterpack Honeycomb

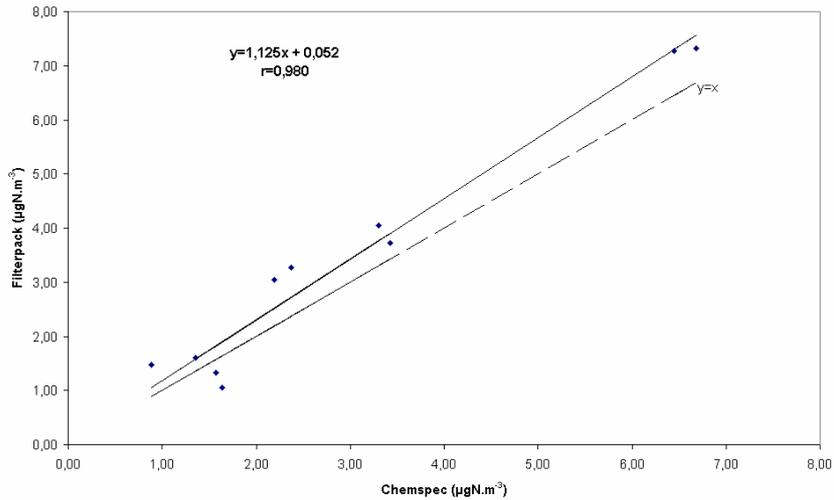


Figure 41 : Corrélation entre $[\text{NH}_3]$ mesurée par le système filterpack NILU et le système denuder/filterpack Chemspec

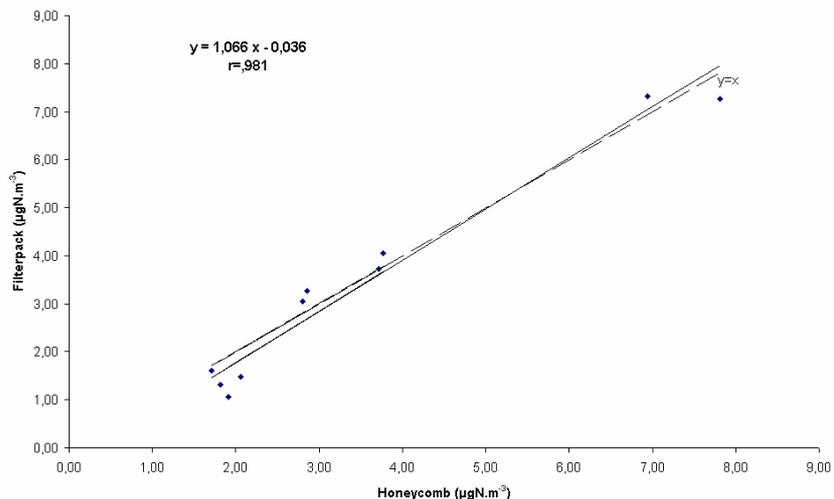


Figure 42: Corrélation entre $[\text{NH}_3]$ mesurée par le système filterpack NILU et le système denuder/filterpack Chemcomb

III.2.2.3.5.2 Cas de l'ammonium particulaire

La gamme des concentrations en ammonium particulaire mesurées lors de ces essais comparatifs (Tableau 14) est comparable à la gamme de concentrations mesurées en zone rurale dans d'autres pays européens.

Les écarts relatifs montrent, essai 1 mis à part, que la mesure de l'ammonium présent sur le filtre à particules du filterpack NILU est assez répétable et que les mesures de la concentration en ammonium particulaire dans l'air par les systèmes denuder/filterpack sont passablement répétables. Les essais de

conservation des aérosols ont montré la difficulté de la mesure de l'ammonium particulaire.

La droite de régression des concentrations en ammonium particulaire mesurées par le système Chemcomb en fonction de celles mesurées par le système Chemspec est présentée Figure 43. La corrélation est bonne, la pente de la droite est voisine de 1 et l'ordonnée à l'origine quasi nulle. Les résultats obtenus à l'aide des deux systèmes peuvent donc être considérés comme très proches.

Tableau 14 : Résultats de mesures comparatives de la concentration en ammonium particulaire dans l'air ambiant

NH ₄ ⁺	Chemspec		Chemcomb		Filterpack	
	m (µgN.m ⁻³)	ER %	m (µgN.m ⁻³)	ER %	m (µgN.m ⁻³)	ER %
Essai 1	0,46	70,7	0,40	79,6	1,58	20,2
Essai 2	3,61	22,9	3,60	10,5	6,31	3,9
Essai 3	2,31	23,6	3,01	55,4	5,93	12,0
Essai 4	0,62	20,6	0,68	6,3	2,21	2,1
Essai 5	5,31	12,7	5,14	5,3	12,29	0,0

m : moyenne Emax : écart relatif maximal (voir note de bas de page 81)

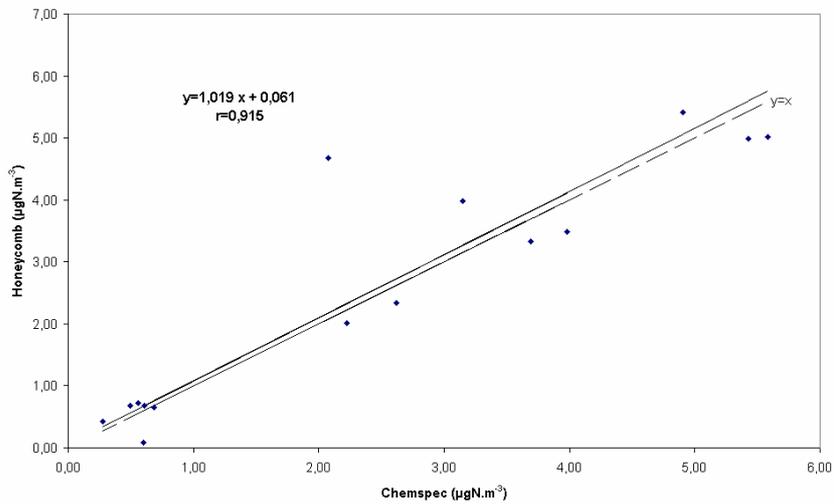


Figure 43: Corrélation entre les concentrations en ammonium particulaire mesurées par le système Chemspec et le système Chemcomb

La comparaison des mesures d'ammonium particulaire du système filterpack et des mesures du système denuder/filterpack ne sont pas présentées. En effet, la mesure de l'ammonium particulaire du système denuder/filterpack correspond à la mesure de l'ammonium sur le filtre à particules à laquelle s'ajoute

la mesure de l'ammoniac piégé sur le filtre imprégné. L'ammoniac ainsi piégé ne provient que de l'évaporation des aérosols du filtre à particules. En revanche, pour le système filterpack, il n'est pas possible de séparer l'ammoniac présent dans l'air ambiant de l'ammoniac résultant de la décomposition des aérosols. Compte tenu de cet artéfact, la comparaison n'est pas significative.

III.2.2.3.5.3 Somme en ammoniac et ammonium particulaire

Pour écarter les problèmes d'artéfacts de la mesure par filterpack évoqués préalablement, il est intéressant d'étudier les concentrations globales en ammoniac et ammonium particulaire déterminées avec chacune des techniques (Tableau 15).

Les écarts observés sur les résultats, montrent une assez bonne répétabilité compte tenu de la difficulté de la mesure. Il faut rappeler que le premier essai était particulier, et qu'un défaut de montage sur le filterpack d'un des systèmes Chemcomb de l'essai 3 explique les quelques résultats anormalement élevés.

Tableau 15 : Résultats des mesures comparatives de la concentration en ammoniac et ammonium dans l'air

NH ₃ +NH ₄ ⁺	Chemspec		Chemcomb		Filterpack	
	m (µgN.m ⁻³)	ER %	m (µgN.m ⁻³)	ER %	m (µgN.m ⁻³)	ER %
Essai 1	1,87	38,0	2,43	9,0	2,84	26,1
Essai 2	5,90	9,4	6,43	5,4	9,46	4,9
Essai 3	5,64	4,5	6,76	24,9	9,82	10,6
Essai 4	2,04	4,2	2,43	4,6	3,67	6,5
Essai 5	12,03	5,0	12,65	2,3	19,59	0,2

La Figure 44 présente la régression linéaire de la somme des teneurs en ammoniac et en ammonium particulaire prélevées par le système Chemcomb en fonction du système Chemspec. Les résultats sont très bien corrélés. La pente de la droite de régression obtenue est de 1,02. Les concentrations en espèces ammoniaquées mesurées par ces deux systèmes sont donc très proches. Nous noterons cependant un faible décalage systématique des deux systèmes déjà évoqué pour l'ammoniac.

Sur les Figure 45 et Figure 46 sont représentées les régressions linéaires des quantités prélevées avec le système filterpack NILU en fonction de celles prélevées avec les systèmes denuder/filterpack. Les mesures sont significativement supérieures de 60 % pour le filterpack avec de bons coefficients de corrélation. La majeure partie de cet écart semble imputable au prélèvement des particules.

D'un point de vue technologique, le filterpack piège l'ensemble des particules puisqu'il est directement exposé à l'air ambiant. En revanche, les systèmes denuder/filterpack sont équipés d'un cyclone ou d'un impacteur permettant une coupure granulométrique à 2,5 µm. Cependant, les particules d'ammonium sont surtout présentes dans les fines particules. En effet, l'ammonium particulaire est toujours un aérosol secondaire formé à partir de gaz. En général, les grosses particules sont d'origine terrigène ou marine et donc plutôt basiques, ce qui rend improbable la formation de grosses particules d'ammonium à partir de l'ammoniac.

Il reste le rare cas d'une influence forte (locale ou régionale) par une émission d'engrais pulvérisant à proximité d'une zone d'épandage ou d'une zone de production. Un essai comparatif a été réalisé entre deux systèmes filterpack NILU, deux systèmes filterpack NILU équipés d'un tube d'adduction et d'un entonnoir (coupure granulométrique non définie), deux systèmes filterpack Chemcomb équipés d'un impacteur piégeant les particules de taille inférieure à 2,5 µm (PM2,5), et deux autres équipés d'un impacteur PM10. Les résultats sont présentés dans le Tableau 16.

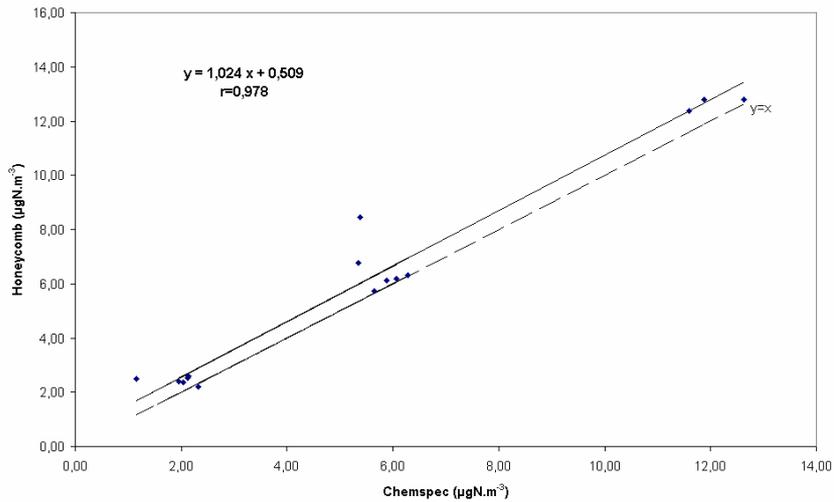


Figure 44 : Corrélation entre les concentrations en ammoniac et ammonium particulaire mesurées par le système Chemspec et le système Chemcomb

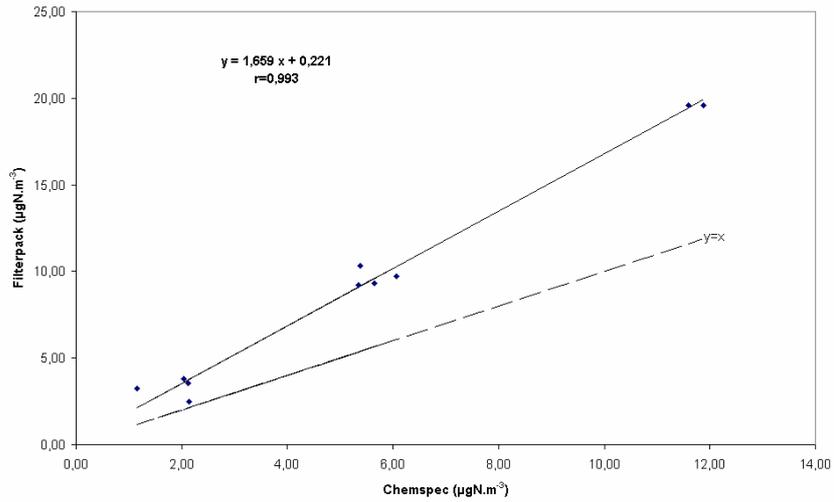


Figure 45 : Corrélation entre les concentrations en ammoniac et ammonium particulaire mesurées par le système filterpack NILU et le système Chemspec

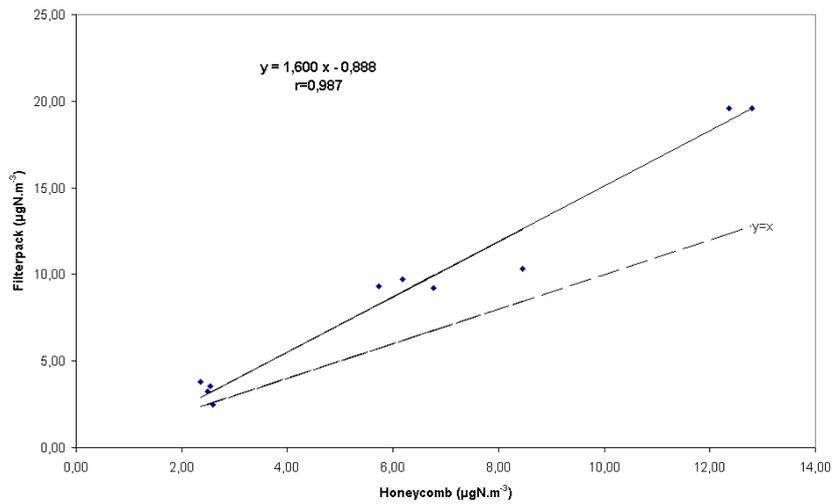


Figure 46 : Corrélation entre les concentrations en ammoniac et ammonium particulaire mesurées par le système filterpack et le système Chemcomb

Tableau 16 : Essai comparatif de systèmes filterpack équipés de moyens de coupure granulométrique différents ($\mu\text{gN}\cdot\text{m}^{-3}$)

	Denuder/filterpack CHEMCOMB				Filterpack NILU PM?		Filterpack NILU + tube d'adduction + entonnoir PM?	
	PM2,5		PM10					
Filtre à particules	2.62	2.68	2.66	2.62	2.63	2.57	2.61	2.58
Filtre imprégné	2.3	2.38	2.38	2.34	2.39	2.4	2.29	2.42
Filtre imprégné de garde	<LD	<LD	<LD	0.03	<LD	0.04	<LD	<LD
Somme ($[\text{NH}_3]+[\text{NH}_4^+]$)	4.92	5.06	5.04	4.99	5.02	5.01	4.9	5

Les sommes de NH_3 et NH_4^+ mesurées ne sont pas significativement différentes, confirmant le fait que les particules d'ammonium ont une taille inférieure à $2,5 \mu\text{m}$. Il faut souligner que cet essai a été réalisé en septembre 2001 dans des conditions météorologiques très différentes de celles des campagnes réalisées en août 2001. En effet, les conditions anti-cycloniques observées pendant les essais comparatifs du mois d'août favorisent le transport des aérosols sur de longues distances. En revanche les conditions dépressionnaires du mois de septembre favorisent plutôt un lessivage de l'atmosphère. Les aérosols proviennent alors de sources très différentes et peuvent donc être de natures différentes.

La comparaison entre les systèmes filterpack et le denuder filterpack ne pourra donc être étudié que sur un même site et sur une longue période pour tenir compte des différentes influences et des variations saisonnières.

En conclusion à cette étude sur les composés ammoniacés, il apparaît que les systèmes denuder/filterpack ont des performances très intéressantes au niveau des concentrations mesurées en milieu rural. En outre, la possibilité d'étendre la mesure à d'autres polluants comme les nitrates, les chlorures, les sulfates,...en fait une solution de choix. Malheureusement, la mise en œuvre de ces systèmes est assez lourde et onéreuse dans cette configuration. Aussi pour le dispositif MERA et compte tenu de la mesure des espèces soufrées, le choix de la technique de prélèvement s'est orienté sur la mesure par filterpack, représentant un bon compromis technique et financier par rapport aux autres méthodes.

III.2.2.4 Couplage des mesures des composés soufrés, ammoniacés et nitrés

Suite à l'étude sur les composés soufrés et ammoniacés, la possibilité d'extension aux mesures des composés nitrés a été étudiée en 2004 pour compléter le programme analytique à partir du choix qui avait été fait en faveur du filterpack. Outre l'optimisation du mode opératoire de la méthode, les essais en laboratoire et sur site ont permis la rédaction et la validation de deux procédures à destination du dispositif MERA.

L'analyse complémentaire des nitrates par chromatographie ionique ne posait pas de problèmes particuliers puisque la même colonne que pour les sulfates pouvait être utilisée. De même au niveau prélèvement, le même type de support de filtres et de solution d'imprégnation pouvait être utilisé. Il s'agissait donc dans cette étude d'évaluer les performances de la méthode de mesure combinée des espèces soufrées, nitrées et ammoniacuées. L'incertitude de mesure de la méthode par filterpack a également été déterminée.

III.2.2.4.1 Méthode de prélèvement et d'analyse

Pour la campagne d'essais, le système de prélèvement utilisé était le préleveur Partisol Speciation 2300 de marque Rupprecht & Patashnick. La configuration des filterpacks pour cette étude est décrite ci-après en détail, ceci dans le but de bien appréhender l'ensemble des opérations réalisées pour chaque niveau de filtre.

- **Le filtre à particule** : Le filtre PTFE utilisé est référencé Pall Gelman Zefluor 2µm diamètre 47 mm. Il ne nécessite aucun traitement préalable. Ce filtre ne présente généralement pas d'impuretés mais néanmoins un contrôle de la pureté des filtres a été réalisé pour chaque nouveau lot de filtres. Pour ceci, des analyses, en nitrates, en sulfates et en ammonium, de 7 filtres vierges pris aléatoirement dans différentes boîtes sont réalisées après avoir pris soin d'éliminer le filtre placé au-dessus de chaque boîte. Cette opération permet de déterminer le seuil de tolérance pour ce lot de filtres (moyenne + 3σ) à intégrer dans la chaîne de mesure et de contrôle qualité. A leur retour au laboratoire et immédiatement après le démontage des filterpacks, le filtre est inséré dans un tube à essais fermé avec 20 mL d'eau déminéralisée ultrapure de façon à être complètement immergé. Après une heure d'attente, il est traité aux ultrasons pendant 30 minutes. L'extrait peut ensuite être analysé ou stocké au réfrigérateur jusqu'à l'analyse par chromatographie ionique.
- **Le filtre imprégné pour la mesure de SO₂ et HNO₃ gaz** : Le filtre en cellulose utilisé est référencé Whatman grade 40 de diamètre 47 mm. Ces filtres sont généralement sans impuretés mais néanmoins un contrôle de la pureté des filtres est nécessaire pour chaque nouveau lot de filtres ou au moins tous les six mois. Pour ceci, 7 filtres vierges sont imprégnés et extraits suivant les méthodes décrites ci-après, puis analysés. Ces filtres seront pris aléatoirement dans différentes boîtes après avoir pris soin d'éliminer le filtre placé au-dessus de chaque boîte. Cette opération permet de déterminer le seuil de tolérance pour ce lot de filtres (moyenne + 3σ) à intégrer dans la chaîne de mesure et de contrôle qualité. S'il s'avère qu'un nettoyage des filtres est nécessaire, il consiste en une agitation de 45 minutes d'une série de filtres dans une solution aqueuse de 1,8 mM Na₂CO₃ / 1,7mM NaHCO₃. Les filtres sont ensuite rincés à l'eau déminéralisée ultrapure. Ces opérations sont à renouveler six fois. Enfin, les filtres sont séchés passivement 12 heures sous atmosphère contrôlée. La solution d'imprégnation est une solution de KOH à 1 mol.L⁻¹ avec 10 % v/v de glycérol dans le méthanol. Cette solution est préparée le jour de l'imprégnation et la pureté vérifiée en ajoutant 300 µL de cette solution à 20

mL de solution d'extraction suivie de l'analyse. Puis, environ 300 µl de solution d'imprégnation sont déposés en plusieurs fois sur le filtre. Le filtre est ensuite séché passivement sous atmosphère contrôlée pendant 10 minutes. Le filtre est ensuite introduit dans le filterpack. A leur arrivée au laboratoire et immédiatement après le démontage des filterpacks, le filtre est inséré dans un tube à essais fermé avec 20 mL d'une solution d'H₂O₂ à 0,3% de façon à être complètement immergé. L'ensemble est soumis aux ultrasons pendant 20 minutes. Le tube peut ensuite être analysé ou stocké au réfrigérateur jusqu'à l'analyse par chromatographie ionique des sulfates et nitrates.

- Le filtre imprégné pour la mesure de NH₃ gaz : Le filtre en cellulose utilisé est référencé Whatman grade 40 de diamètre 47 mm. De même que pour SO₂ et HNO₃, ces filtres ne présentent généralement pas de contamination en ammonium, néanmoins un contrôle de la pureté des filtres est nécessaire pour chaque nouveau lot de filtres ou au moins tous les six mois. Le cas échéant un nettoyage pourra consister en une agitation de 45 minutes d'une série de filtres dans une solution aqueuse d'acide citrique à 0,1 mol.L⁻¹. Les filtres sont ensuite rincés à l'eau déminéralisée ultrapure. Enfin, les filtres sont séchés passivement 12 heures sous atmosphère contrôlée. La solution d'imprégnation est une solution d'acide citrique à 0,1 mol.L⁻¹ dans le méthanol. Cette solution est préparée le jour de l'imprégnation et la pureté vérifiée en ajoutant 300 µL de cette solution à 20 mL de la solution d'extraction suivie de l'analyse. Puis, environ 300 µl de solution d'imprégnation sont déposés en plusieurs fois sur le filtre. Le filtre est séché sous atmosphère contrôlée pendant 10 minutes. Le filtre est ensuite introduit dans le filterpack. A leur arrivée au laboratoire, sous atmosphère contrôlée, le filtre est inséré dans un tube à essais fermé avec 20 mL d'une solution d'HNO₃ à 0,01 mol.L⁻¹ de façon à être complètement immergé. L'ensemble est soumis aux ultrasons pendant 20 minutes. Le tube peut ensuite être analysé ou stocké au réfrigérateur jusqu'à l'analyse par chromatographie ionique de l'ammonium.

Les caractéristiques et les performances de la technique d'analyse par chromatographie ionique utilisée pour cette étude sont indiquées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Caractéristiques et performances de la chromatographie ionique pour les composés ammoniacés, soufrés et nitrés

	NH_4^+	SO_4^{2-}	NO_3^-
Appareil	DIONEX 120		
Pré-colonne/Colonne	AG16/CS16	AG4A/AS4A	
Suppresseur	CSRS-ultra	ASRS-Ultra	
Détection	Conductimètre		
Vol de boucle (μl)	50	50	
Eluant (Concentration en 10^{-3} M)	Acide méthanosulfonique (40mM)	$\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1,7/1,8)	
Limite de détection	$0,04 \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{l}^{-1}$	$0,03 \text{ mg SO}_4^{2-} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,02 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{l}^{-1}$
Répétabilité (CV %) (Gamme de concentration avec passeur d'échantillon)	1,3 - 10,5 ($15 - 0,1 \text{ mgNH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$)	1,2 - 7,5 ($10,0 - 0,1 \text{ mgSO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$)	1,0 - 6,8 ($10,0 - 0,2 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$)

III.2.2.4.2 Résultats des mesures sur site et étude des performances

III.2.2.4.2.1 Mesures sur site

Ces mesures réalisées directement sur le terrain permettent, outre l'optimisation des modes opératoires pour cette méthode de prélèvement par filterpack, d'établir les performances de la méthode à savoir les limites de détection et sa répétabilité.

Les résultats moyens obtenus sur le site de Douai pendant la période de mars 2004 à février 2005 ainsi que ceux mesurés à Peyrusse Vielle et Revin deux sites du dispositif MERA sont résumés dans les Tableau 18 et Tableau 19. Les concentrations sont bien évidemment plus fortes à Douai qu'en milieu rural. Les concentrations moyennes rencontrées en ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3\text{p}$) dans d'autres sites ruraux en Europe qui utilisent la même technique de prélèvement varient globalement de $0,02$ à $5-6 \mu\text{gN}/\text{m}^3$ en valeur maximale en Suisse (Riji), Allemagne (Westerland, Schauinsland) ou République Tchèque (Kosetice, Svratouch), la concentration moyenne approchant $1 \mu\text{gN}/\text{m}^3$.

Tableau 18 : Concentrations en composés soufrés, nitrés et ammoniacés mesurées lors des essais à l'EMD de mars 2004 à février 2005

	SO ₂ µgS/m ³	SO ₄ ²⁻ µgS/m ³	NH ₃ +NH ₄ ⁺ µgNm ³	HNO ₃ +NO ₃ ⁻ µgNm ³
Min - Max	0,01 - 15,24	0,28 - 6,20	0,89 - 14,19	0,27 - 4,46
Médiane	3,64	0,94	3,39	0,89

Tableau 19 : Concentrations en composés soufrés, nitrés et ammoniacés mesurées sur les sites MERA de Peyrusse Vieille et de Revin du 30/12/04 au 18/02/05

	SO ₂ µgS/m ³	SO ₄ ²⁻ µgS/m ³	NH ₃ +NH ₄ ⁺ µgNm ³	HNO ₃ +NO ₃ ⁻ µgNm ³
Min - Max	0,07 - 2,49	0,17 - 1,61	0,43 - 4,14	0,16 - 2,75
Médiane	0,28	0,38	0,94	0,51

III.2.4.2.2 Performances de la méthode

Limites de détection de la méthode

A chaque mesure était associé un blanc terrain installé sur le système de prélèvement pendant toute la séquence mais sans subir d'aspiration. Il permet d'évaluer le niveau de contamination des filtres durant les phases de transport, d'attente, et de stockage des filterpacks.

La limite de détection LD de la méthode a été déterminée à partir de l'écart type sur les concentrations mesurées dans les blancs terrains lors de la campagne d'essais et suivant la formule $LD = 3\sigma$. Les résultats obtenus pour chaque espèce sont présentés dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Limites de détection (LD) de la méthode de mesure des composés soufrés, nitrés et ammoniacés par filterpack déterminées à partir des essais réalisés à l'EMD

	SO ₂ µgS/m ³	SO ₄ ²⁻ µgS/m ³	NH ₃ +NH ₄ ⁺ µgNm ³	HNO ₃ +NO ₃ ⁻ µgNm ³
LD	0,02	0,02	0,13	0,02

La limite de détection du système filterpack est très satisfaisante pour la mesure des composés soufrés et nitrés. En revanche, la limite de détection obtenue pour l'ammoniac lors de cette campagne est médiocre. Les concentrations obtenues pour les blancs terrains étaient comprises entre 0,06 et 0,21 $\mu\text{gN.m}^{-3}$ avec une médiane à 0,11 $\mu\text{gN.m}^{-3}$. Les concentrations mesurées pour les blancs laboratoires (filterpacks préparés, stockés mais non placés sur le site de prélèvement) étaient en général inférieures à la limite de détection analytique. La contamination des blancs terrains apparaît donc plus imputable à un phénomène de contamination sur site.

Pour corroborer ce résultat à d'autres mesures, nous avons étudié les blancs terrains réalisés dans le cadre des mesures des composés ammoniacés et soufrés à Peyrusse Vieille et Revin, stations du dispositif MERA. Les limites de détection déterminées à partir de ces blancs terrains, sur une période de mesure du 30/12/2004 au 18/02/2005 sont présentées dans le Tableau 21. Il faut toutefois noter que les filterpacks restent en place sur le système de prélèvement pendant une semaine, le prélèvement ne durant que 24h. Les blancs terrains ont été mesurés à des concentrations en ammoniac comprises entre 0,13 et 0,27 $\mu\text{gN.m}^{-3}$ avec une médiane à 0,18 $\mu\text{gN.m}^{-3}$. En conséquence, la limite de détection de la méthode pour la mesure de $(\text{NH}_3+\text{NH}_4^+)$ est également la plus élevée avec une valeur de 0,10 $\mu\text{gN.m}^{-3}$. Les résultats obtenus sur les sites MERA confirment donc ceux obtenus à l'EMD.

Tableau 21 : Limites de détection (LD) de la méthode de mesure des composés soufrés, nitrés et ammoniacés par filterpack, pour 24 heures de prélèvement à 10 l.min⁻¹ déterminées à partir des mesures faites à Peyrusse Vieille et Revin du 30/12/04 au 18/02/05

	SO₂ $\mu\text{gS/m}^3$	SO₄²⁻ $\mu\text{gS/m}^3$	NH₃+NH₄⁺ μgNm^3	HNO₃+NO₃⁻ μgNm^3
LD	0,01	0,01	0,10	0,01

Suite à ces résultats, un échantillonnage passif des espèces ammoniacées sur les filtres exposés a été envisagé. En considérant le filterpack comme un échantillonneur passif de diamètre 47 mm, donc de section (S) 17,3 cm², de longueur (L) 5 cm, avec une durée de prélèvement (t) de 7 jours, un coefficient de diffusion de NH₃ (D) de 0.236 cm².s⁻¹ et une concentration moyenne ambiante en NH₃ (C) de 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$, nous obtenons par application de l'équation 2, une quantité (Q) de NH₃ piégée de 0,9 μg . Ceci, ramenée à un prélèvement journalier de 24h, correspond à une concentration de 0,06 $\mu\text{gN.m}^{-3}$, de 2 à 4 fois plus faible par rapport au niveau des blancs terrains obtenu, et qui n'explique donc pas les niveaux obtenus.

$$C = \frac{Q.L}{D.S.t} \quad \text{Équation 2}$$

Le phénomène d'échantillonnage passif n'est donc pas la seule explication à ces niveaux de blancs terrains élevés. En fait, d'autres pays européens utilisant la méthode filterpack ont révélé le même phénomène avec le même type de filtre et pendant la même période.

De même une étude de conservation sur site des échantillons exposés 24h mais en place dans le préleveur pendant 7 jours a permis de conclure que l'influence était faible pour l'ensemble des espèces mesurées tout en dépendant des teneurs rencontrées. En conséquence, lors de la mesure en routine, un blanc terrain a été systématiquement associé aux échantillons exposés pendant une semaine. Les critères de validation de la mesure ont été définis comme suit :

- la concentration mesurée sur le blanc terrain doit être inférieure à 20% de la concentration mesurée sur l'échantillon. Nous tiendrons compte de cette tolérance dans l'incertitude de mesure.
- La concentration mesurée sur le blanc terrain doit être inférieure à la moyenne + 3 écart-types de l'ensemble des mesures de blancs terrains d'une année de mesures sur un site donné.

Répétabilité de la méthode

Lors de cette campagne, les systèmes de prélèvement étaient systématiquement doublés dans le but d'évaluer la répétabilité de la méthode. L'évaluation de cette répétabilité sera donnée par le coefficient de variation (CoV en %) dont la méthode de détermination est décrite ci-après :

La concentration mesurée peut être modélisée par :

$$C_i = T_i + B_i + e_i$$

Avec :

- T_i : la valeur vraie,
- B_i : le biais systématique de la méthode
- e_i : l'erreur aléatoire de la méthode

Un couple de mesures parallèles avec une même méthode est donc représenté par $C_{i1} = T_i + B_i + e_{i1}$ et $C_{i2} = T_i + B_i + e_{i2}$

La répétabilité de la méthode est caractérisée par la distribution de e_i , (en supposant que l'erreur aléatoire pour chacune des mesures suit la même distribution). En considérant que les mesures réalisées avec une même méthode ont le même biais systématique, e_i s'écrit :

$$e_i = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_{i1} - C_{i2}) \text{ et donc } e_i = \frac{1}{\sqrt{2}} (e_{i1} - e_{i2})$$

La dispersion des e_i est calculée par :

$$M.MAD = \frac{1}{0,6745} \text{ médiane } (|e_i - \text{médiane}(e_i)|)$$

Le facteur (1/0,6745) prend en compte la déviation des distributions normales.

Enfin, le coefficient de variation CoV est défini comme :

$$\text{CoV} = \frac{M.MAD}{\text{médiane}(\overline{C}_i)}$$

où

$$\overline{C}_i = \frac{1}{2} (C_{i1} + C_{i2})$$

Les résultats obtenus pour la campagne de mesures à Douai sont présentés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Coefficient de variation obtenus pour les mesures parallèles réalisées à l'EMD des composés soufrés, nitrés et ammoniacés par filterpack

	SO ₂	SO ₄ ²⁻	NH ₃ +NH ₄ ⁺	HNO ₃ +NO ₃ ⁻
CoV %	5.4	6.1	14.5	5.0
Moyenne C_i µg(S ou N).m⁻³	4.45	1.26	4.85	1.13

Les CoV obtenus sont très satisfaisants pour les composés soufrés et nitrés. Il est nettement plus élevé pour les composés ammoniacés. Ils traduisent, d'une manière générale les effets aléatoires sur la mesure comme les problèmes de perte de matière sur les filtres, les difficultés d'extraction, la reproductibilité des débitmètres du système de prélèvement ou encore la répétabilité de la méthode analytique.

Conservation des échantillons

Afin de fixer les délais entre l'échantillonnage, le traitement de l'échantillon et l'analyse, nous avons mené des études de conservation. Huit filterpacks prélevés en parallèles le jour j ont été stockés, puis analysés à j+1, j+7, j+14, j+27.

Les résultats ont montré que les concentrations mesurées ne sont pas significativement différentes pour les composés soufrés et nitrés. Elles ne présentent pas de tendance particulière au cours du temps. En revanche, une

tendance significative a été observée pour les composés ammoniacés sur le mois ($0,4 \mu\text{gN}/\text{m}^3$ pour une concentration moyenne de $2,5 \mu\text{gN}/\text{m}^3$).

III.2.2.4.3 Estimation de l'incertitude de mesure par filterpack

L'incertitude de mesure de la méthode filterpack va permettre d'une part, d'estimer la fiabilité des résultats, et d'autre part, d'analyser le processus dans son ensemble pour en dégager les points critiques.

La démarche d'estimation de l'incertitude s'appuie sur le guide d'expression des incertitudes de mesure [113]. Elle se décompose en cinq étapes principales :

- La définition du mesurande
- Le recensement des sources d'incertitude
- La quantification des différentes sources d'incertitude
- Le calcul de l'incertitude type composé
- L'expression du résultat final

III.2.2.4.3.1 Définition du mesurande

La méthode de prélèvement par filterpack décrite précédemment permet la mesure de la concentration en SO_2 gazeux et SO_4^{2-} particulaire ($\mu\text{gS}/\text{m}^3$), de la somme de NH_3 gazeux et NH_4^+ particulaire ($\mu\text{gN}/\text{m}^3$), et de la somme de HNO_3 ($\mu\text{gN}/\text{m}^3$) gazeux et NO_3^- particulaire ($\mu\text{gN}/\text{m}^3$) dans l'air ambiant.

La concentration mesurée C_m dans l'air ($\mu\text{gN}/\text{m}^3$ ou $\mu\text{gS}/\text{m}^3$) est calculée à partir de la concentration C_a (mgN/L ou mgS/L) en SO_4^{2-} , NO_3^- ou NH_4^+ , analysée dans la solution d'extraction, du volume d'extraction V_{ext} (ml), du débit de prélèvement d ($\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ou normaux litres par heure) et du temps de prélèvement t (min) suivant l'équation :

$$C_m = 10^3 \cdot \frac{C_a \cdot V_{\text{ext}}}{d \cdot t}$$

III.2.2.4.3.2 Analyse des sources d'incertitude

L'analyse du processus de mesure permet de dresser le bilan des différents paramètres d'influence de la méthode. Ceux-ci sont représentés par le diagramme des causes et des effets représenté sur la Figure 47.

III.2.2.4.3.3 Quantification des sources d'incertitude

Les différentes sources d'incertitude étant identifiées, il s'agit alors de les quantifier notamment à partir des résultats d'étude de la méthode présentée précédemment et en tenant compte des règles de calcul défini dans la norme ISO 5725 (114).

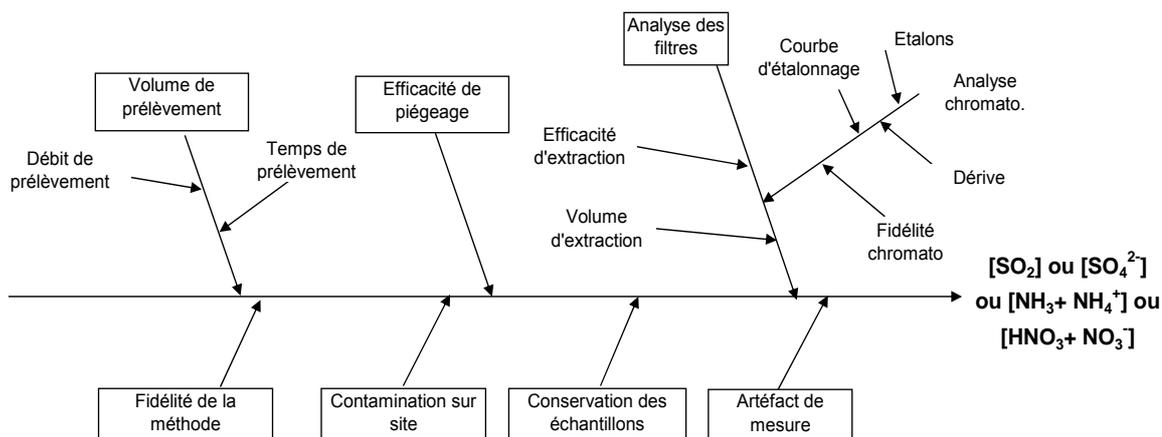


Figure 47 : Diagramme des causes et des effets des différentes sources d'incertitude pour la mesure des composés soufrés, nitrés et ammoniacqués par filterpack

Le volume de prélèvement

Le volume de prélèvement est calculé à partir du débit et du temps de prélèvement. Les débitmètres du préleveur sont vérifiés chaque semestre avec une tolérance pour la conformité de 3%.

L'incertitude u_d sur le débit à $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ est :
$$u_d = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{10 \times 3}{2 \times 100} \right) = 0,09 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$$

L'incertitude sur le temps de prélèvement à 1440 min (24h) est estimée à $u_t = 4$ mn.

L'analyse des filtres

L'analyse des filtres fait intervenir la concentration en espèces soufrées, nitrées ou ammoniacquées dans les extraits. Les extraits sont analysés par chromatographie ionique. Les sources d'incertitudes pour cette méthode sont l'étalonnage, la fidélité et la dérive dans le temps.

La *fidélité* de la méthode analytique fera partie intégrante de la répétabilité de la méthode globale. Sa détermination sera précisée ultérieurement.

L'*incertitude due à l'étalonnage* comprend l'incertitude sur les solutions étalons utilisées et l'incertitude sur le modèle linéaire utilisé comme courbe d'étalonnage. Compte tenu de la solution mère certifiée utilisée et des caractéristiques du matériel utilisé pour la dilution, l'incertitude liée à l'étalonnage

de l'outil analytique est $\frac{u_E}{C_{\text{ext}}} = 0,4\%$ quelle que soit l'espèce mesurée.

L'incertitude sur le modèle linéaire utilisé, à savoir la droite des moindres carrés, est calculée à partir des données d'étalonnage du

chromatographe. La mesure de l'aire de pic pour différentes solutions étalons permet de déterminer la droite des moindres carrés :

$$A_i = c_i \cdot B_1 + B_0$$

avec :

- A_i ènième mesure de l'aire de pic de la i^{ènième} solution étalon
- c_i la concentration de la i^{ènième} solution étalon
- B_1 la pente de la droite des moindres carrés
- B_0 l'ordonnée à l'origine de la droite des moindres carrés

L'incertitude $u(c_{ext})$ sur la concentration c_{ext} de l'extrait est :

$$u(c_{ext}) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_{ext} - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

avec :

- S l'écart type résiduel : $S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2}}$
- $S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2$
- p le nombre de mesures pour déterminer c_o
- n le nombre de mesures nécessaires à l'étalonnage
- \bar{c} la concentration moyenne des différents étalons
- i indice correspondant au nombre d'étalons pour l'étalonnage
- j correspondant au nombre de mesures pour obtenir l'étalonnage

En prenant comme exemple, une courbe d'étalonnage réalisée avec 1 mesure de 5 étalons nous obtenons $u(c_{ext}) = 0,24 \text{ mgS.L}^{-1}$ pour les espèces soufrées ou $u(c_{ext}) = 0,90 \text{ mgN.L}^{-1}$ pour les espèces azotées.

L'extraction des filtres à particules est une opération délicate puisque les particules sont collectées, en profondeur sur un filtre. De plus, ce filtre est en téflon (PTFE), matière hydrophobe, et l'extraction est faite dans l'eau. Cependant le mode opératoire adopté garantit une efficacité d'extraction de 98 à 100% pour les espèces soufrées et ammoniacuées. L'incertitude sur l'efficacité d'extraction est considérée comme négligeable.

La dérive du chromatographe est contrôlée à l'aide d'étalon de contrôle. L'écart maximum toléré est de 1%. L'incertitude due à la dérive est donc

$$\frac{u_{dérive}}{C_{ext.}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{100} \right) = 0,58 \%$$

L'incertitude sur le volume d'extraction est calculée à partir des caractéristiques de la micropipette utilisée. (pour $V_{\text{ext.}} = 20 \text{ mL}$, $u(V_{\text{ext.}}) = 0,11 \text{ mL}$).

L'efficacité de piégeage des filtres

Compte tenu des filtres à particules utilisés, l'efficacité de piégeage pour la phase particulaire est considérée comme étant de 100%. L'incertitude liée à l'efficacité de piégeage n'est donc pas prise en compte.

S'agissant des filtres imprégnés, les différents essais menés sur site et présentés ont montré des efficacités de piégeage des gaz voisines de 100%. Par conséquent, l'incertitude est considérée comme négligeable.

La conservation des échantillons

Le délai entre le prélèvement et l'analyse peut être de 2 semaines. Il comprend l'attente sur le préleveur entre le prélèvement et la récupération des filterpacks, le transport réfrigéré des échantillons, le stockage au frais des filterpacks en attendant l'extraction. En général, les extraits sont aussitôt analysés. L'étude de conservation montre une évolution significative des échantillons uniquement pour NH_4^+ . L'incertitude due à la dérive potentielle sera calculée à partir de la pente de la courbe de tendance établie sur une période de quatorze jours, avec une loi de distribution rectangulaire.

$$u_{\text{dérive}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{14 \times 0.013}{2} \right) = 0.053 \mu\text{gN.m}^{-3}$$

Les contaminations des filterpacks

Les filterpacks sont mis en place en mode ouvert sur le préleveur le mardi, en attente du prélèvement le jeudi et le lundi suivants. Ils sont donc sujets à contamination notamment par échantillonnage passif des gaz présents dans l'air ambiant. Ils peuvent être également contaminés lors de la préparation ou du traitement. Pour cela, un blanc terrain est réalisé chaque semaine. Les concentrations obtenues pour ces blancs sont significatives uniquement pour les espèces ammoniacués. L'incertitude due à cette contamination est déterminée à partir de la médiane des résultats obtenus sur ces blancs terrains, en considérant une fonction de distribution rectangulaire.

$$u_{\text{contamination}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{0.18}{2} \right) = 0.052 \mu\text{gN.m}^{-3}$$

L'artefact de mesure

L'artefact de mesure a été déjà présenté précédemment. Des études ont montré qu'il est négligeable pour les espèces soufrées. Concernant les espèces nitrées et ammoniacuées, les résultats de mesure se limiteront à ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$) et ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) particulières. En conséquence, l'incertitude due à l'artefact de mesure n'est pas prise en compte.

La fidélité de la méthode

L'étude de la fidélité de la méthode permet de tenir compte de tous les effets aléatoires qui influencent la mesure. Il s'agit de la répétabilité de la méthode comprenant la technique d'analyse, la préparation, le prélèvement ou le traitement des filterpacks. La fidélité a été estimée suivant la méthode décrite au paragraphe III.2.2.4.2.2. Les résultats sont présentés dans le Tableau 22.

III.2.2.4.3.4 Calcul de l'incertitude composée

Les composantes d'incertitudes individuelles ou groupées sont prises en compte pour fournir l'incertitude type composée.

La relation générale entre l'incertitude type composée $u(y)$ d'une valeur y et l'incertitude des paramètres indépendants dont elle dépend est :

$$u(y) = \sqrt{\sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_j}\right)^2 u(x_j)^2}$$

où $y=f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$ est une fonction de plusieurs paramètres considérés indépendants

Dans notre cas y peut être exprimé à partir du calcul de la concentration C_m des espèces soufrées, ammoniaquées et nitrés et des autres contributions à l'incertitude :

$$C_m = 10^3 \cdot \frac{C_a \cdot V_{\text{ext}}}{d \cdot t} + E_{\text{contamination}} + E_{\text{conservation}} + E_{\text{fidélité}}$$

avec :

- C_a la concentration en soufre ou en azote analysés dans l'extrait ($\mu\text{gS} \cdot \text{m}^{-3}$ ou $\mu\text{gN} \cdot \text{m}^{-3}$)
- V_{ext} le volume d'extraction (ml)
- d le débit de prélèvement ($\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$)
- t le temps de prélèvement (min)
- $E_{\text{contamination}}$ l'erreur due à la contamination des échantillons
- $E_{\text{conservation}}$ l'erreur due à l'évolution des espèces après échantillonnage
- $E_{\text{fidélité}}$: l'erreur due aux effets aléatoires sur la méthode

C_a peut être écrit : $C_a = C_{\text{mesurée}} + E_{\text{étalon}} + E_{\text{modèle linéaire}} + E_{\text{dérive}}$ exprimée en $\text{mgS} \cdot \text{l}^{-1}$ ou en $\text{mgN} \cdot \text{l}^{-1}$

avec :

- C_m la concentration en soufre mesurée dans l'extrait
- $E_{\text{étalon}}$ l'erreur due à l'incertitude sur les solutions étalons
- $E_{\text{modèle linéaire}}$ l'erreur due à l'utilisation d'un modèle linéaire pour établir la courbe d'étalonnage
- $E_{\text{fidélité}}$ l'erreur due à la dérive de l'outil analytique

L'incertitude type composée $u(C_m)$ peut donc s'écrire :

$$u(C_m)^2 = \left(\frac{V_{\text{ext}}}{d.t}\right)^2 \left[u_e(C_a)^2 + u_{\text{dérive}}(C_a)^2 + u_{\text{modèle}}(C_a)^2 \right] + \left(\frac{C_a}{d.t}\right)^2 \cdot u(V_{\text{ext}})^2 + \left(\frac{-m.V_{\text{ext}}}{d^2}\right) \cdot u(d)^2 + \left(\frac{-m.V_{\text{ext}}}{t^2}\right) \cdot u(t)^2 + u_{\text{eff}}(C_m)^2 + u_{\text{contamination}}(C_m)^2 + u_{\text{conservation}}(C_m)^2 + u_{\text{fidélité}}(C_m)^2$$

III.2.2.4.3.5 Expression du résultat et commentaires

Les incertitudes élargies $U(C_m)$ pour les composés soufrés, nitrés et ammoniacués sont présentées dans le Tableau 23. Elles sont calculées pour une concentration de $1\mu\text{g}/\text{m}^3$.

De même les parts relatives des différentes composantes de l'incertitude sont reportées.

Tableau 23 : Incertitudes de mesure de la méthode filterpack pour les espèces soufrées, nitrées et ammoniacuées, part relative des différentes composantes d'incertitude

Variances relatives (%)	SO ₂	SO ₄ ²⁻	NH ₃ +NH ₄ ⁺	HNO ₃ +NO ₃ ⁻
Fidélité	88.9%	96.0%	87.2%	84.6%
Conservation	0.0%	0.0%	1.0%	0.0%
Débit de prélèvement	4.7%	4.0%	0.6%	5.3%
Tps de prélèvement	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
Contaminations	6.4%	0.0%	11.2%	10.2%
Méthode analytique	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
Volume extraction	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
C_m	1,00 µgS.m⁻³		1,00 µgN.m⁻³	
U(C_m) (dans l'unité de C _m)	0.11	0.12	0.31	0.11
U(C_m)/C_m (%)	11%	12%	31%	11%

L'objectif de qualité des mesures affiché pour EMEP est une incertitude de mesure inférieure à 25 %. La méthode filterpack est donc convenable pour la mesure des espèces soufrées et nitrées. Au regard des variances relatives, les contributions des incertitudes sur la méthode d'analyse sont négligeables. Les parts prépondérantes reviennent à la fidélité (limite de détection, répétabilité, ...) de

la méthode et au débit de prélèvement. Pour les espèces ammoniacuées, les problèmes de contamination et de conservation des échantillons viennent s'ajouter. En outre la fidélité de la méthode pour ces composés est particulièrement élevée (CoV=14,5%). En conséquence, l'incertitude de mesure pour les espèces ammoniacuées est supérieure à l'objectif de qualité EMEP au niveau médian de concentration de $1\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ rencontré sur les sites MERA.

Il faut cependant noter que la fidélité a été déterminée à partir de mesures dupliquées réalisées à l'EMD en l'occurrence, à des concentrations supérieures aux niveaux rencontrés dans les sites du dispositif MERA. En toute rigueur, la fidélité devra donc être déterminée sur un site du dispositif MERA.

L'incertitude pourra également être optimisée en réduisant la part d'incertitude liée à la contamination sur site, notamment en soustrayant systématiquement aux échantillons les teneurs mesurées sur le blanc terrain de la semaine écoulée. Ainsi les incertitudes pourraient être diminuées de $0,02\mu\text{gS}\cdot\text{m}^{-3}$ pour les composés soufrés et de $0,02\mu\text{gN}\cdot\text{m}^{-3}$ pour les composés nitrés et ammoniacués.

III.2.2.5 Conclusion

La détermination sélective des polluants atmosphériques dans les phases gazeuse et particulaire est primordiale pour la compréhension et l'interprétation de la chimie atmosphérique et du mode de transfert des polluants.

Ces études ont donc permis de mettre au point une méthode de mesure, à savoir l'échantillonnage automatique sur une séquence journalière (24 heures) et l'analyse différée en laboratoire des composés soufrés, nitrés et ammoniacués, gazeux et particulaires, pour des concentrations inférieures à $10\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Tous les paramètres inhérents à l'analyse et au prélèvement ont été étudiés et maîtrisés, les incertitudes sur la technique filterpack retenue ont aussi été établies.

Une première étude a eu pour but d'étudier la comparaison entre les systèmes filterpack, denuder/filterpack et ABSO-2 pour les espèces soufrées. Les performances de l'ABSO-2 ont été jugées insuffisantes compte tenu des concentrations en espèces soufrées mesurées en zone rurale. Une bonne concordance entre les mesures a été observée pour les filterpacks et les denuder/filterpacks. Le système Chemspec a néanmoins présenté des problèmes de blancs liés aux matériaux utilisés.

Une autre étude comparative des systèmes de mesure des composés ammoniacués a permis de valider les performances des systèmes filterpack et denuder/filterpack pour une utilisation dans le cadre du dispositif MERA. Elle a toutefois mis en évidence, pour le filterpack, le problème d'artéfact de mesure lié à l'instabilité des aérosols ammoniacués ce qui limite la méthode à la mesure de la concentration globale en ammoniac gazeux et en ammonium particulaire. En outre, elle avait aussi montré le coût important de la mesure par denuder/filterpack.

Le choix de la méthode s'est donc porté sur le système filterpack pour la mesure combinée des composés soufrés, nitrés et ammoniacués. Des essais ont été réalisés pour optimiser le mode opératoire de prélèvement sur site, de

préparation et de traitement des échantillons. Ils ont comporté dans un premier temps en une étude sur la mesure combinée des espèces soufrées et ammoniacales. Ils ont ensuite été complétés par d'autres essais avec notamment la prise en compte des espèces nitrées. Ces essais ont permis, en outre, de déterminer les performances de la méthode : les limites de détection (LD) sont de $0,01 \mu\text{gS}\cdot\text{m}^{-3}$, $0,01 \mu\text{gS}\cdot\text{m}^{-3}$ de $0,01 \mu\text{gN}\cdot\text{m}^{-3}$ et $0,10 \mu\text{gN}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivement pour SO_2 , SO_4^{2-} , $(\text{HNO}_3^+\text{NO}_3^-)$ et $(\text{NH}_3^+\text{NH}_4^+)$. La LD reste particulièrement élevée pour $(\text{NH}_3+\text{NH}_4^+)$ en raison du niveau élevé des blancs terrains en NH_3 .

Par ailleurs, ces essais ont permis de déterminer les incertitudes de mesure de la méthode pour une concentration de $1\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, représentative des niveaux habituellement mesurés sur les sites du dispositif MERA. Ces incertitudes sont inférieures à l'objectif de qualité d'EMEP (25%) pour les composés soufrés et nitrés. En revanche, l'incertitude de mesure des composés ammoniacaux dépasse cet objectif avec une valeur de 31%.

Néanmoins, ces incertitudes seront encore à affiner par des essais sur les différents sites de mesure.

III.3 Modélisation sources récepteur

L'établissement des relations sources-récepteur et la compréhension des mécanismes physico-chimiques à l'origine des précipitations acides sont deux points « clé » du problème de l'acidification (Seinfeld, 115). La connaissance de l'influence d'une source particulière d'émissions polluantes, ou d'une « région source », sur un site donné peut déboucher sur la définition de stratégies de contrôle des émissions efficaces, pour différentes échelles (nationale, internationale). Elle peut permettre l'évaluation de l'abattement des émissions nécessaire à une réduction des dépôts acides. De nombreux auteurs (116, 117, 118, 119, 120, 121) ont étudié les sources pouvant être à l'origine des retombées atmosphériques acides sur un site récepteur.

Les processus atmosphériques à l'origine de la conversion de SO₂ en sulfates, ou de NO_x en nitrates, sont complexes. Ils ne dépendent pas uniquement des quantités émises de SO₂ ou de NO_x, mais aussi de nombreux paramètres comme les teneurs atmosphériques en oxydants (122, 19), le pH et la composition chimique des gouttelettes nuageuses (123). A cela s'ajoutent la diversité et la complexité des phénomènes météorologiques liés à un événement de pluie, accroissant la difficulté d'identification des relations sources-récepteur (124, 125, 121).

Plusieurs travaux de recherche (Loye-Pilot et Morelli, 126 ; Colin *et al.*, 127) ont montré l'intérêt de l'utilisation des trajectoires modélisées de masse d'air afin d'identifier les origines d'un événement de pollution. Cette approche simplifiée du phénomène associe à un événement de pollution le trajet modélisé de la masse d'air arrivant sur le site. L'analyse de ces informations a permis dans de nombreux cas d'identifier l'origine des composés et d'établir des liens entre les émissions et les observations réalisées sur un site récepteur.

Une rétro trajectoire se compose d'une succession de points dans un espace à quatre dimensions (latitude, longitude, altitude et temps), correspondant aux positions de la masse d'air aux heures qui précèdent son arrivée au site récepteur. Des méthodes statistiques ont été développées pour interpréter les informations fournies par un grand nombre d'observations et de rétro trajectoires. Elles se décomposent généralement suivant les traitements suivants :

- Les rétrotrajectoires sont classées par secteur en fonction d'un critère préalablement choisi, soit leur direction de provenance (SE, NE, NO ...), soit leur région de provenance (océanique, continentale...). Cette méthode a été utilisée pour identifier les secteurs géographiques responsables des fortes concentrations en polluants gazeux, particuliers ou présents dans les précipitations d'un site récepteur choisi.
- La classification hiérarchique est une alternative plus objective à la méthode de classification des trajectoires par secteur. Appliquée à un ensemble de rétro trajectoires, elle permet leur scission en un certain nombre de groupes suivant le degré de similarité de leur tracé. Stohl et Scheifinger (128) ont montré que le classement obtenu est cohérent avec les caractéristiques physico-chimiques des masses d'air (vitesse du vent, température, concentrations en polluants).

- Les modèles de type récepteur-orienté forment une sous-famille de ces méthodes qui sont parmi les plus évoluées. Ils ont été développés dans le but d'affiner la recherche des sources d'émission, en n'identifiant plus des larges secteurs géographiques mais des zones de plus petites dimensions définies par les cellules d'un maillage. La construction de ces modèles, contrairement à celle des méthodes présentées avant, combine les données sur la pollution d'un site avec les informations fournies par les rétrotrajectoires de masses d'air calculées à partir de ce site (positions géographiques et temps de résidence). Le modèle de Ashbaugh et al. (129) amène à l'établissement de champs de probabilité de présence de sources, tandis que des modèles plus récents développés par Seibert et al. (130) et Stohl (131) permettent de "projeter" les concentrations mesurées au récepteur sur l'ensemble du domaine couvert par les rétrotrajectoires.

III.3.1 Les modèles récepteurs orientés

III.3.1.1 Analyse du temps de résidence

Deux approches équivalentes basées sur l'analyse des temps de résidence des masses d'air, issues de l'exploitation statistique d'un nombre important de rétrotrajectoires ont été proposées par Ashbaugh (129) et Munn (132). Un maillage est surimposé à la région géographique couverte par les rétrotrajectoires. Le temps de résidence des masses d'air dans une unité de maille est calculé à partir du dénombrement de points de rétro trajectoires (correspondant aux positions de la masse d'air aux différentes heures de remontée). Le paramètre n_{ij} définit le nombre de ces points de rétro trajectoires présents dans l'unité de maille (i,j) . N est le nombre total de points de trajectoires dans la période étudiée. La probabilité de l'événement A , notée $P[A_{ij}]$, pour qu'une parcelle d'air réside dans l'unité de maille de coordonnées (i,j) , avant d'arriver au site récepteur, peut être exprimée par la relation suivante :

$$P \left[A_{ij} \right] = \frac{n_{ij}}{N} \quad \text{Équation 3}$$

Ashbaugh (1983) définit de la même façon les probabilités de résidence des masses d'air, dans l'unité de maille (i,j) , associées à des événements de pollution au site récepteur. Dans ce cas, deux valeurs seuils⁶ de concentration ou de déposition sont choisies. On dénombre à la fois les points de trajectoires associés aux événements de concentration ou de déposition supérieure à la première valeur seuil et ceux correspondant aux épisodes inférieurs à la deuxième valeur seuil.

⁶ exemple de valeurs seuils choisies :

$\bar{x} + \sigma$: valeur seuil au delà de laquelle les événements sont considérés comme "pollués"

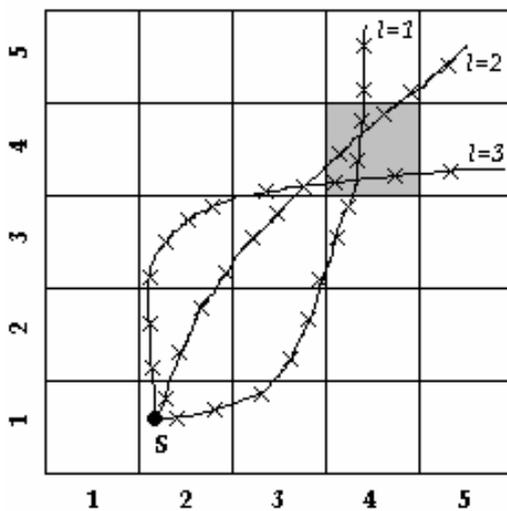
$\bar{x} - \sigma$: valeur seuil en deçà de laquelle les événements sont considérés comme "non pollués"

Si l'on considère, m_{ij} , le nombre de points de trajectoires présents dans l'unité de maille (i,j) , associés à des événements dépassant la première valeur seuil choisie, il représente le temps de résidence des masses d'air, dans la maille (i,j) , associées à des événements pollués au site récepteur. La probabilité de l'événement B, notée $P[B_{ij}]$, pour qu'une masse d'air à l'origine d'un épisode "polluant" au site récepteur réside dans la maille (i,j) est donnée par la relation suivante :

$$P[B_{ij}] = \frac{m_{ij}}{N} \quad \text{Équation 4}$$

Ashbaugh (129) applique la même démarche aux événements de faibles concentrations ou dépôts.

La Figure 48 illustre la démarche d'Ashbaugh dans le calcul des probabilités $P[A_{ij}]$ et $P[B_{ij}]$ sur un exemple simple à trois rétro trajectoires.



$l=1,2,3$ trois rétrotrajectoires de masse d'air finissant au site récepteur S, $l=2$ est associée à un événement « pollué » au site récepteur,

La probabilité qu'une masse d'air réside dans la région définie par la maille (4,4) est :

$$P[A_{4,4}] = \frac{n_{4,4}}{N} = \frac{6}{34}$$

La probabilité qu'une masse d'air associée à un événement « pollué » au site récepteur réside dans la région définie par la maille (4,4) est :

$$P[B_{4,4}] = \frac{m_{4,4}}{N} = \frac{2}{34}$$

Figure 48 : Exemple de calcul des probabilités de temps de résidence d'après la méthode d'Ashbaugh (1983)

La méthode d'Ashbaugh implique la réalisation et l'examen de trois cartes de probabilité, une pour l'ensemble des masses d'air, une pour les masses d'air associées à des événements "pollués" et une pour des masses d'air associées à des épisodes de faibles concentrations ou dépôts considérés comme "non pollués". Seule la comparaison des trois cartes permet l'identification des régions à l'origine des événements "pollués" au site récepteur.

La méthode d'Ashbaugh présente le désavantage d'attribuer des fortes probabilités aux unités de maille situées autour du site récepteur, là où toutes les rétro trajectoires convergent. Seules les probabilités de zones localisées à égales distances du site récepteur sont véritablement comparables.

III.3.1.2 Probabilité conditionnelle (PSCF)

Afin de corriger l'effet lié à la convergence des rétro trajectoires au site récepteur, Ashbaugh *et al.* (133) apportent des améliorations à la simple analyse des temps de résidence. Ils proposent pour cela une méthode basée sur la normalisation des champs de probabilité $P[B_{ij}]$.

Elle consiste à calculer la fonction de probabilité conditionnelle $P[B_{ij}/A_{ij}]$ qu'une masse d'air arrive "polluée" au site récepteur après avoir séjourné dans l'unité de maille (i,j), donnant ainsi la probabilité conditionnelle de l'événement B_{ij} si l'événement A_{ij} a lieu :

$$P [B_{ij} / A_{ij}] = \frac{P [B_{ij} \cap A_{ij}]}{P [A_{ij}]} \quad \text{Équation 5}$$

Puisque les événements B_{ij} forme un sous-ensemble de $\{A_{ij}\}$, $B_{ij} \cap A_{ij} = B_{ij}$, la probabilité conditionnelle peut s'écrire de la façon suivante :

$$P [B_{ij} / A_{ij}] = \frac{P [B_{ij}]}{P [A_{ij}]} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \quad \text{Équation 6}$$

Cette méthode consiste à normaliser $P[B_{ij}]$, la probabilité pour qu'une masse d'air "polluée" réside dans l'unité de maille (i,j), avec la probabilité de présence calculée pour l'ensemble des masses d'air $P[A_{ij}]$.

Poirot et Wishinski (134) proposent une autre méthode pour tenir compte de l'effet de distance au site récepteur. Ils définissent, initialement, un champ de probabilité conditionnelle $P[H_{ij}]$ à tout le domaine couvert par les rétro trajectoires. Ils définissent ensuite une fonction de densité de probabilité conditionnelle symétrique quelle que soit la direction avec un maximum au niveau du site récepteur. La valeur de cette fonction de densité décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne de site récepteur. La probabilité $P[B_{ij}]$ est ensuite normalisée par la probabilité conditionnelle $P[H_{ij}]$, qui est déduite de la fonction de densité préétablie. Cela revient à corriger le champ de probabilité $P[B_{ij}]$ à l'aide d'un facteur qui tient compte de la distance au récepteur.

La probabilité conditionnelle définie par Ashbaugh a été la méthode la plus largement utilisée pour des composés très divers mesurés dans l'atmosphère : les composés acidifiants (118, 135), les métaux (136, 137), l'ozone (138, 139), le carbone suie (140). Cette méthode est appelée " Potential Source Contribution Function (PSCF) " par Malm *et al.* (141). La probabilité conditionnelle PSCF s'applique principalement à la recherche de sources pour des phénomènes de pollution se développant sur des échelles régionale et globale.

Afin d'améliorer le pouvoir de résolution du modèle et d'étendre son champ d'application à des cas complexes de relations non linéaires entre les émissions et les observations, certains auteurs ont combiné l'approche à des techniques multivariées d'analyse des données. C'est ainsi que Sirois et Bottenheim (142) propose une combinaison PSCF et une classification pour analyser les données de concentrations en O_3 et en PAN mesurés dans un parc national du Canada. Pour exploiter les données de précipitations collectées en Ontario (Canada), Zeng et Hopke (118) utilisent en série l'analyse factorielle pour

identifier la nature chimique des sources principales et la méthode PSCF pour localiser ces sources.

Vasconcelos *et al.* (143) montrent que le modèle PSCF possède une résolution spatiale limitée pour la localisation des sources d'émissions. Ces travaux mettent en lumière la tendance du modèle à ne pas faire la distinction entre des unités de maille où sont réellement localisées les sources d'émissions et les surfaces unitaires voisines qui se situent sur le trajet des masses d'air en direction du site récepteur. Leur étude a également montré que la résolution spatiale du modèle pouvait dépendre de la distance avec le site récepteur, de la direction de provenance des masses d'air et de la saison.

Le degré de confiance à accorder à la valeur de la probabilité PSCF affectée à une unité de maille dépend également fortement du nombre d'événements pris en compte dans son calcul. Pour tenir compte de cet état de fait, Zeng et Hopke proposent l'utilisation d'une fonction de pondération W_{ij} telle que :

$$PSCF_{ij} = P[B_{ij} / A_{ij}] \times W_{ij} \quad \text{Équation 7}$$

W_{ij} est une fonction discrète qui dépend du nombre de points de trajectoires présents dans l'unité de maille considérée.

Dans la même optique, Hopke *et al.* (144) utilisent la technique du ré-échantillonnage avec remise ou "bootstrapping" pour augmenter le nombre de points de trajectoire dans les unités de maille. Cette technique itérative consiste à ajouter aléatoirement à l'analyse les données de rétro trajectoires appartenant déjà à l'ensemble initial jusqu'à obtenir un nombre suffisant de points de trajectoires dans les unités de maille du domaine étudié. Les valeurs de PSCF sont calculées après chaque sélection. Les valeurs de PSCF convergent au bout de 10 à 20 itérations. L'étude, menée par Hopke *et al.*, montre que cette méthode améliore sensiblement les résultats, en terme d'identification des sources, lorsque le nombre initial de rétro trajectoires est faible.

III.3.1.3 Total Integrated PSCF

Cheng *et al.* (145) ont développé une approche évoluée de la méthode PSCF. Elle part de l'hypothèse que les polluants mesurés au site récepteur peuvent provenir de différents niveaux de la couche limite atmosphérique. Chaque observation au site récepteur est associée à plusieurs trajectoires (généralement 2 ou 3) finissant à différents niveaux de pression.

Soient A^k , l'ensemble des événements correspondant à l'arrivée de masses d'air au site récepteur au niveau de pression k et B^k , l'ensemble des événements correspondant à l'arrivée de masses d'air "polluées" au niveau de pression k au site récepteur. La probabilité qu'une masse d'air ayant séjourné dans l'unité de maille (i,j) arrive "polluée" au site récepteur, au niveau de pression k , est donnée par :

$$P [B^{k_{ij}} / A^{k_{ij}}] = \frac{P [B^{k_{ij}}]}{P [A^{k_{ij}}]}, \quad k = 1, \dots, \nu \quad \text{Équation 8}$$

- ν est le nombre de niveaux de pression considérés au site récepteur.
- $P[A^{k_{ij}}]$ représente la probabilité de l'événement $A^{k_{ij}}$ pour qu'une masse d'air arrivant sur le site récepteur au niveau k ait séjourné dans la maille (i,j)
- $P[B^{k_{ij}}]$ représente la probabilité de l'événement $B^{k_{ij}}$ pour qu'une masse d'air "polluée", arrivant sur le site récepteur au niveau k , ait séjourné dans la maille (i,j) .

Si B indique qu'un des événements A^k est pollué, la probabilité de B , notée $P[B_{ij}]$, se calcule de la façon suivante :

$$P[B_{ij}] = \sum_{k=1}^{\nu} P[B^{k_{ij}} / A^{k_{ij}}] P[A^{k_{ij}}] \quad \text{Équation 9}$$

TPSCF est alors définie par la relation suivante :

$$TPSCF_{ij} = \frac{P[B_{ij}]}{\sum_{k=1}^{\nu} P[A^{k_{ij}}]} = \frac{\sum_{k=1}^{\nu} P[B^{k_{ij}} / A^{k_{ij}}] P[A^{k_{ij}}]}{\sum_{k=1}^{\nu} P[A^{k_{ij}}]} \quad \text{Équation 10}$$

Cette fonction TPSCF a surtout été utilisée pour des cas de pollution à l'échelle globale et lorsque les échanges verticaux (effets orographiques ou turbulences atmosphériques) pouvaient avoir un rôle important (146, 147). Gao *et al.* (137) ont montré que pour les espèces présentes dans les précipitations, la fonction PSCF fournissait des résultats plus satisfaisants que la fonction TPSCF. Ceci est sans doute lié aux poids équivalents que l'on donne aux trajectoires des différents niveaux de pression dans le calcul de la fonction de probabilité TPSCF.

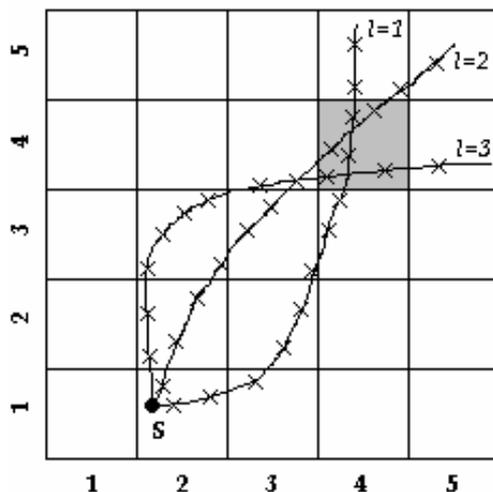
III.3.1.4 Le modèle de Seibert (1994)

Seibert *et al.* (148) ont proposé une amélioration à la méthode d'Ashbaugh en attribuant à chaque élément de la maille une concentration moyenne exprimée dans une échelle logarithmique et calculée à partir des concentrations mesurées au site récepteur. Cette nouvelle grandeur est pondérée par le temps passé par des masses d'air dans l'unité de maille considérée. Elle se définit par la relation suivante :

$$\log \bar{C}_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^M n_{ijl} \times \log C_l}{\sum_{l=1}^M n_{ijl}} \quad \text{Équation 11}$$

- \bar{C}_{ij} est la concentration attribuée à la maille (i,j),
- $l = 1 \dots M$, les indices des rétro trajectoires,
- M le nombre total de rétro trajectoires,
- C_l la concentration mesurée au site récepteur et associée à la trajectoire l
- n_{ijl} le nombre de points de trajectoire correspondant à la trajectoire l et attribués à l'unité de maille (i,j).

Le paramètre n_{ijl} correspond au temps de résidence de la masse d'air (dont le trajet atmosphérique est représenté par la trajectoire l) dans la région définie par la surface unitaire (i,j). Seibert *et al.* utilisent le logarithme des concentrations atmosphériques, puisque les distributions des concentrations suivent ou s'approchent de lois normales (Figure 49).



Les trois rétro trajectoires $l=1,2,3$ finissant au site récepteur S sont respectivement associées aux concentrations atmosphériques C_1, C_2, C_3 mesurées au site récepteur.

La concentration affectée à la maille (4,4) est :

$$\log \bar{C}_{4,4} = \frac{2 \times \log C_1 + 2 \times \log C_2 + 2 \times \log C_3}{6}$$

Figure 49 : Exemple de calcul des concentrations suivant la méthode décrite par Seibert et al.

Alarcon et Alonso (1996) ont associé un module Lagrangien à la méthode de Seibert *et al.* (1994) de façon à modéliser les pertes dues aux dépôts secs des aérosols pendant le transport dans l'atmosphère. Ce module consiste en une simple équation traduisant une diminution exponentielle des polluants en fonction du temps de résidence dans l'atmosphère. Ceci constitue un des premiers développements de modèles hybrides récepteur-orienté – Lagrangien.

III.3.1.5 Le modèle de Stohl (1996)

Cette nouvelle approche a pour objectif d'améliorer le pouvoir de résolution des méthodes d'Ashbaugh (1985) et de Seibert (1994) qui attribuent également la concentration C_i observée au site récepteur (ou la probabilité d'avoir cette concentration) à toutes les mailles traversées par la rétro trajectoire l . La méthode de Stohl (1996) suggère une autre définition de la concentration affectée à une unité de maille qui intègre dans le calcul, les résultats obtenus aux surfaces unitaires traversées par les différentes rétrotrajectoires. Pour cela, Stohl fait intervenir la concentration définie par la méthode de Seibert *et al.* (1994) comme pondérateur dans le calcul de cette nouvelle concentration.

La nouvelle concentration C_{q_l} affectée au point q de la trajectoire l localisé dans la surface unitaire de coordonnées (i,j) se définit de la façon suivante :

$$C_{q_l} = C_l \frac{V_{q_l}}{\bar{V}_l} \quad q = 1, \dots, N_l \quad \text{et} \quad l = 1, \dots, M$$

avec :

$$\bar{V}_l = \frac{\sum_{q=1}^{N_l} V_{q_l}}{N_l}$$

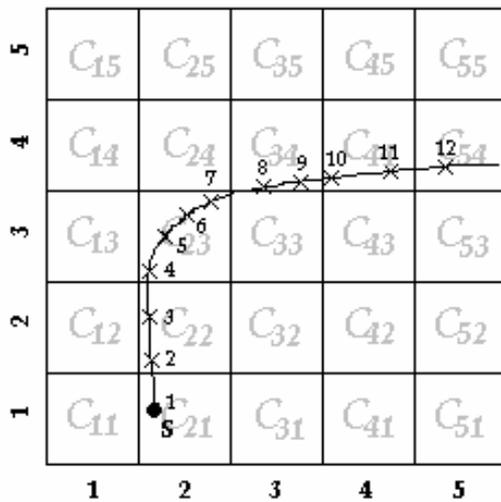
- N_l : Nombre total de points de la rétro trajectoire l dans le domaine géographique étudié
- V_{q_l} : Concentration de l'unité de surface (i,j) atteinte par le point q de la trajectoire l . Cette concentration V_{q_l} est calculée par la méthode de Seibert *et al.* (1994). \bar{V}_l est la moyenne des concentrations de Seibert *et al.* (1994) attribuées aux unités de maille atteintes par les N_l points de la trajectoire l . Stohl (1996) appelle cette étape la "redistribution des concentrations".

La Figure 50 présente le calcul de cette nouvelle concentration affectée au point $q = 5$ de la trajectoire $l = 3$ constituée, pour l'exemple, de douze points dans la zone géographique considérée.

On applique ensuite la formule de Seibert *et al.* (1994) aux concentrations C_{q_l} pour définir une concentration modélisée C_{ij} pour la cellule (i,j) qui se définit par la relation suivante :

$$\log \bar{C}_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^M \sum_{q \in \xi_{ijl}} \log C_{q_l}}{\sum_{l=1}^M n_{ijl}}$$

où ξ_{ijl} est l'ensemble des points de la trajectoire l dans la cellule (i,j)



La nouvelle concentration attribuée au point $q=5$ de la rétro trajectoire $l=3$ est :

$$C_{q=5,l=3} = C_{l=3} \frac{V_{q=5,l=3}}{V_{l=3}}$$

avec :
$$\overline{V}_{l=3} = \frac{\sum_{q=1}^{12} V_{ql=3}}{12}$$

dans laquelle :

$$q=1, V_{q=1,l=3} = C_{i=2,j=1}$$

$$q=2, V_{q=2,l=3} = C_{i=2,j=2}$$

.....

$$q=12, V_{q=12,l=3} = C_{i=5,j=4}$$

Les C_{ij} sont ensuite calculées avec la formule de Seibert.

Figure 50 : : Exemple de calcul des nouvelles concentrations affectées aux points de trajectoire dans le modèle de Stohl (1996)

Le modèle de Stohl, appliqué au soufre particulaire mesuré dans 14 stations du réseau EMEP, a permis d'identifier les zones d'émissions de dioxyde de soufre influentes, en bon accord avec les cartes d'émissions européennes de dioxyde de soufre. Virkkula *et al.* (149) présentent une application de ce modèle à des mesures de sulfates, ammonium et sodium particulaires réalisées sur un site de fond en Finlande. D'après les résultats de ces deux études, le modèle de Stohl semble mieux définir les gradients de concentrations entre les régions de fortes et de faibles émissions, tandis que le modèle de Seibert semble mieux localiser les zones de fortes émissions (150).

III.3.2 Application des modèles récepteurs orientés aux données du dispositif MERA

Les premiers travaux de recherche, menés en 1996 dans le cadre de la thèse d'Hervé Plaisance avec les données du dispositif MERA, ont consisté à établir les relations qualitatives et quantitatives qui pouvaient exister entre les concentrations (ou dépôts) mesurées sur site et les sources de polluants à l'origine des teneurs rencontrées dans les eaux de précipitation, les gaz et aérosols soufrés. Basée sur l'exploitation des données collectées sur une période de 4 ans (1990 à 1993), une première investigation a permis de mettre en évidence les tendances spatiales à grande échelle des compositions chimiques des précipitations collectées en France. Une analyse factorielle (Plaisance, 151), appliquée aux données de deux stations MERA (le Donon et le Morvan), a permis ensuite d'identifier et de hiérarchiser les types de sources (définis à partir d'associations d'ions connues), contribuant majoritairement à la chimie des précipitations. Les facteurs trouvés dans ces analyses ont été classés dans 4 catégories de sources différentes: acide, marine, neutre et crustale (agricole/terrigène). Les résultats de cette analyse sont présentés dans le Tableau 24.

Station	Facteur 1		Facteur 2		Facteur 3		Communalités	
	Donon	Morvan	Donon	Morvan	Donon	Morvan	Donon	Morvan
H ⁺	0.784	0.824	0.220	-0.059	-0.283	-0.180	0.743	0.715
SO ₄ ²⁻	0.906	0.911	0.160	0.180	0.268	0.215	0.919	0.909
NO ₃ ⁻	0.887	0.921	0.124	0.161	0.278	0.214	0.880	0.920
Cl ⁻	0.120	0.073	0.952	0.951	0.042	-0.054	0.923	0.912
Na ⁺	0.111	0.133	0.970	0.954	0.044	-0.021	0.955	0.929
NH ₄ ⁺	0.765	0.702	0.201	0.425	0.421	0.272	0.803	0.748
Ca ²⁺	0.257	0.274	0.002	0.066	0.832	0.773	0.758	0.677
Mg ²⁺	0.306	0.153	0.759	0.841	0.137	0.154	0.689	0.755
K ⁺	0.053	-0.030	0.132	-0.012	0.781	0.776	0.630	0.603
Variance	3.00	2.97	2.57	2.77	1.73	1.42	7.30	7.17
% Total variance	33.3	33.0	28.6	30.8	19.2	15.8	81.1	79.7
Source	Acide		Marine		Crustal			

Tableau 24 : Résultats de l'analyse factorielle sur les données de précipitation du Donon et du Morvan (période 1990 à 1993)

L'étape suivante d'exploitation a consisté à localiser ces types de sources au moyen du modèle récepteur orienté de type PSCF. Cette approche statistique a été adaptée puis appliquée aux données chimiques des précipitations des deux mêmes sites récepteurs du Morvan et du Donon. Les sorties cartographiques d'utilisation de ce modèle PSCF (151) ont indiqué que les forts dépôts acides enregistrés sur les deux sites étaient principalement liés aux émissions d'une large zone industrialisée du nord-est de l'Europe (comprenant l'Allemagne, la République Tchèque et la Pologne mais aussi de Grande Bretagne). Ceci est illustré sur la Figure 51 pour la source acide et la station du Morvan. Il faut néanmoins noter que les masses d'air précipitantes des secteurs nord et nord-est sont peu fréquentes (20% des événements pluvieux) et ne représentent que 15 à 20 % des hauteurs d'eau précipitées sur les deux sites.

La source marine provient, comme attendu, de l'océan Atlantique et la source terrigène du bassin méditerranéen. Une analyse saisonnière avait aussi montré les fluctuations de ces sources au cours des saisons et indiqué, pour la période de 1990 à 1993, des maxima d'acidité au printemps, d'embruns marins en automne et de sources crustales au printemps et en été.

La classification des événements en quatre secteurs géographiques établis selon les trajectoires de masses d'air a permis de révéler les différentes concentrations d'un secteur à l'autre (Figure 52). En fait, les concentrations des espèces acides augmentent de façon notable lorsqu'elles proviennent des zones industrialisées de secteur nord à nord-est, confirmant ainsi les résultats obtenus avec le modèle PSCF.

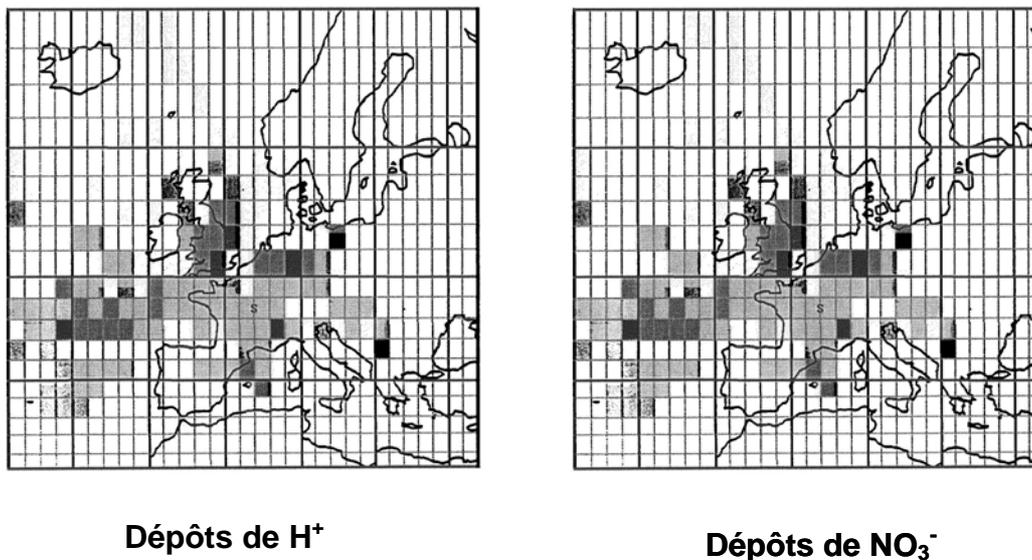


Figure 51 : Application du modèle PSCF au facteur acide des précipitations collectées au Morvan de 1992 à 1995

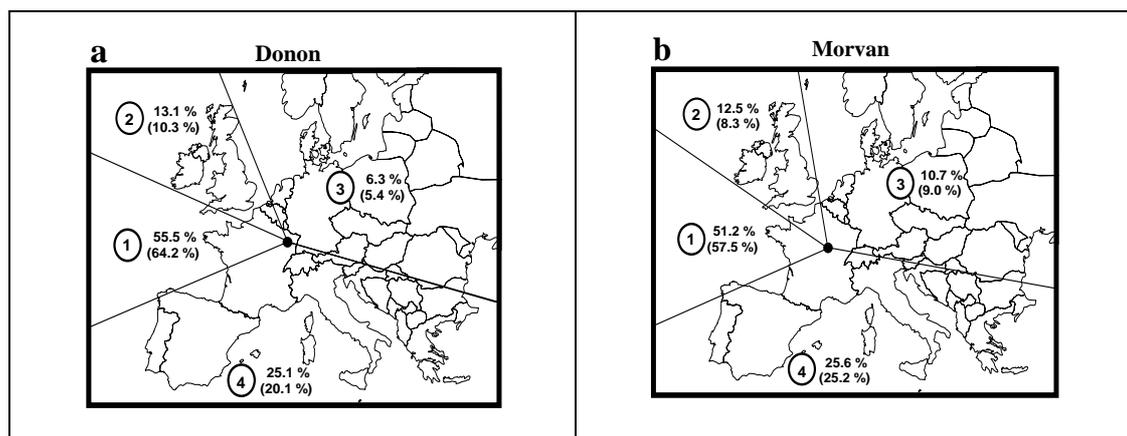


Figure 52 : Classification des rétrotrajectoires de masses d'air arrivant au Donon (a) et au Morvan (b) sur la période 1990-1993
(% nbre échantillon journalier ; % de la pluviométrie)

Plus globalement, ces premiers résultats permettaient d'appréhender avec une bonne approximation les zones sources à l'origine des concentrations ioniques des différents événements pluvieux. Cependant, l'application du modèle PSCF utilisé dans cette première étude, nécessitait, non seulement d'être étendue à une période plus longue afin d'augmenter la résolution de l'analyse mais aussi de prendre en compte les événements de précipitation qui se produisent avant d'arriver au site récepteur sur le trajet de la masse d'air ou encore de considérer le tracé de la rétro trajectoire au delà de 48 heures de remontée dans le temps. Une

évaluation précise des incertitudes liées à la détermination des rétro trajectoires apparaissait également nécessaire pour apprécier la justesse des analyses.

Les travaux de thèse d'Aurélie Charron ont permis de comparer les trois modèles récepteurs décrits précédemment : le modèle de Ashbaugh, le modèle de Seibert et le modèle de Stohl. Ces modèles ont été testés sur les données de précipitations de la station du Morvan sur la période de 1992 à 1995 (Charron, 152). Les applications ont concerné des traceurs d'espèces acides (SO_4^{2-} non marin, NO_3^- et NH_4^+). Les résultats des trois modèles ont été comparés aux cartes européennes des émissions de SO_2 , NO_x et NH_3 . Les régions sources identifiées par les trois modèles sont globalement assez proches et en accord avec les zones connues de fortes émissions en composés précurseurs. Un exemple pour le dioxyde de soufre est représenté sur la Figure 53.

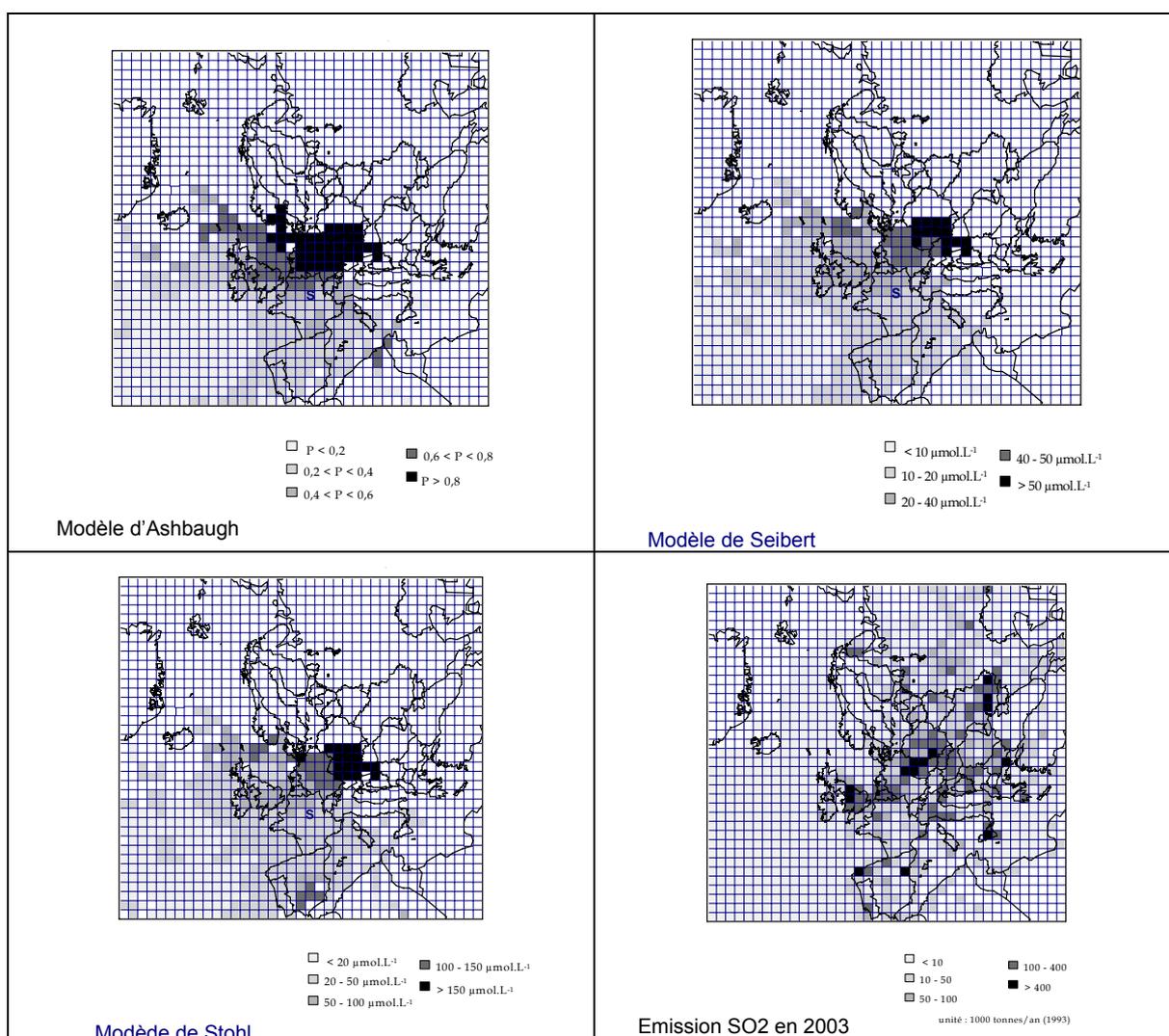


Figure 53 : Probabilité conditionnelle (Ashbaugh), concentrations modélisées (Seibert, Stohl) en sulfates non marins et émissions européennes de SO₂ en 1993

La comparaison entre les probabilités et concentrations modélisées et les émissions européennes de SO₂, NO_x et NH₃ a été complétée par l'application du test non paramétrique des rangs de Spearman (Annexe, point 6) dont le but est de déterminer s'il existe une relation entre les résultats modélisés et les émissions. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le Tableau 25.

Les valeurs de probabilité $p < 0,01$ indiquent qu'il y a, dans tous les cas, une corrélation statistiquement significative pour un intervalle de confiance à 99 %. Les trois modèles montrent, pour chaque polluant, des coefficients de corrélation assez similaires et plutôt élevés compte tenu de la nature des paramètres comparés. Ils confirment le bon accord entre les cartes des sources modélisées et les cartes d'émissions. L'existence de régions de fortes émissions sans influence sur les précipitations collectées au Morvan est en partie à l'origine des coefficients de corrélation moyens.

Tableau 25: Résultats du test des rangs de Spearman entre les probabilités et concentrations modélisées et les émissions européennes

MODELE	nss-SO ₄ ²⁻ vs.SO ₂	NO ₃ ⁻ vs.NO _x	NH ₄ ⁺ vs.NH ₃
Ashbaugh et al.	0,516 (<0,0001)	0,613 (<0,0001)	0,443 (<0,0001)
Seibert et al.	0,549 (<0,0001)	0,637 (<0,0001)	0,482 (<0,0001)
Stohl	0,602 (<0,0001)	0,627 (<0,0001)	0,353 (<0,0001)
N	446	281	170

Coefficients de corrélation, les valeurs de p sont entre parenthèses
N est nombre d'échantillons inclus dans la comparaison.

Les coefficients de corrélation obtenus entre les concentrations modélisées de nss-SO₄²⁻ et les émissions de SO₂, d'une part, et entre les concentrations modélisées de NO₃⁻ et les émissions de NO_x, d'autre part sont assez similaires et proches de 0,5 - 0,6. Ils sont beaucoup plus faibles pour les comparaisons entre les concentrations modélisées de NH₄⁺ et les émissions de NH₃. Ce résultat qui souligne la plus faible cohérence entre les cartes des sources modélisées de NH₄⁺ et les émissions de NH₃ confirme que les aérosols d'ammonium sont transportés sur de longues distances alors que NH₃ a tendance à se déposer très rapidement autour des sources.

En conclusion, les trois modèles ont fourni des cartes des sources modélisées des composés acidifiants collectés dans des précipitations très satisfaisantes. Ils ont révélé, pour les trois espèces étudiées, des régions sources assez similaires et en accord avec les cartes des émissions fournies par EMEP.

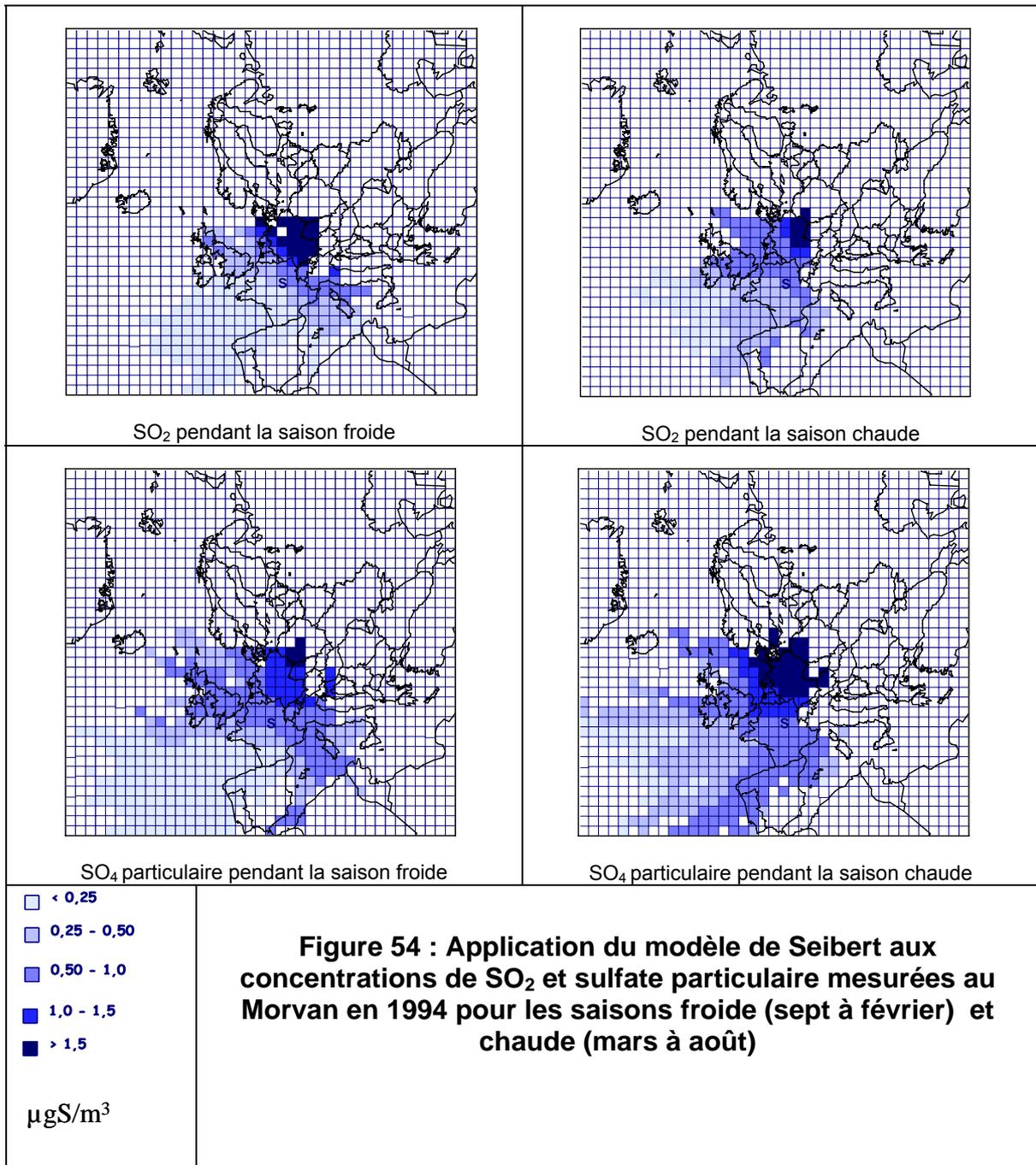
Certaines régions européennes de fortes émissions ne sont identifiées par aucun des trois modèles. Ce résultat peut être attribué, dans certains cas, au lessivage des masses d'air au niveau des Alpes et des Pyrénées.

A travers cette étude, les trois modèles ont aussi montré des différences et des qualités propres à chacun. Le choix d'un modèle peut s'effectuer en fonction de ses avantages et en fonction des objectifs de l'étude.

- La méthode de Ashbaugh est simple à mettre en oeuvre. Elle permet l'établissement, facilement et rapidement, de la cartographie des régions sources à l'origine des composés acidifiants mesurés en un site récepteur. Néanmoins, le classement des événements (pollués et non pollués) lui confère un plus faible résolution.
- Le modèle de Seibert fournit des concentrations modélisées dont les valeurs sont comparables aux concentrations mesurées au site récepteur. Une concentration affectée à une maille (i,j) du domaine d'étude signifie qu'en moyenne, lorsque des masses d'air traversent la région définie par cette maille, la concentration est mesurée dans les précipitations collectées au site récepteur. Un tel modèle pourrait permettre l'examen des relations quantitatives entre les concentrations des précipitations collectées au site récepteur et les émissions. La méthode de Seibert est aussi très simple à mettre en oeuvre.
- Les champs de concentrations établis avec le modèle de Stohl semblent mieux révéler les zones de plus fortes émissions. Cependant ils semblent aussi montrer des artefacts, comme l'attribution de fortes concentrations modélisées au sud de l'Espagne. L'utilisation de ce modèle peut être envisageable dans le cadre d'une recherche exhaustive de sources.

Suite à cette intercomparaison de modèles, le modèle de Seibert a été appliqué aux données des précipitations collectées au Morvan ainsi qu'aux mesures de SO₂ et sulfates particulaires. Ces travaux publiés par A.Charron (153) ont permis d'établir des premières relations quantitatives entre les émissions aux sources et les observations au site récepteur. Les rôles que jouent, l'ammoniac et certains composés terrigènes (calcite) dans la neutralisation de l'acidité, la hauteur des émissions de SO₂, l'activité photochimique (accroissement de l'oxydation de S(IV)→S(VI) durant la période chaude) et la météorologie (flux de nord et de nord-est en période froide et flux d'ouest en période chaude) sur les relations sources-récepteur ont été mis en avant.

L'application du modèle de Seibert aux données de SO₂ et sulfates particulaires, réparties suivant les saisons « chaude » et « froide », a permis de mieux appréhender les facteurs responsables de la variabilité des relations sources-récepteur. L'augmentation d'oxydants atmosphériques tels OH, H₂O₂ pendant la saison chaude et les changements des courants atmosphériques responsables des précipitations, d'une saison à l'autre, ont été révélés comme les facteurs dominants des variations saisonnières des composés acidifiants collectés au Morvan (Figure 54). Cette analyse a aussi permis d'identifier des zones au niveau du Royaume-Uni qui influencent les concentrations mesurées au Morvan pendant une seule des deux saisons. Enfin, l'influence des émissions océaniques naturelles se renforce pendant la saison « chaude » témoignant d'une augmentation des activités biogéniques pendant cette période.



III.3.3 Profil chimique des sources polluantes influençant les sites ruraux du dispositif MERA

L'examen des sources polluantes influençant les différentes stations du dispositif MERA et donc les différentes zones ou régions dont elles sont représentatives permet de :

- définir les zones émettrices de polluants acidifiants influençant différentes zones rurales françaises géographiquement et climatologiquement distinctes.

- comprendre les différences observées entre les différentes zones rurales étudiées. En particulier, nous nous sommes intéressés à l'impact de la l'origine des masses d'air sur chaque site étudié.

Cette étude, menée en deux temps, a porté sur l'ensemble des composés acidifiants mesurés dans le dispositif MERA, à savoir :

- le dioxyde de soufre gazeux et le sulfate particulaire.
- les espèces majeures mesurées dans les précipitations, potentiellement traceurs de composés acidifiants comme les sulfates, les nitrates, l'ammonium et le calcium.

Trois sites ont été retenus : le Morvan, Le Casset (Alpes) et Iraty (Pyrénées). Ces choix ayant été réalisés suite à un examen approfondi des profils chimiques de chaque station basé sur une analyse statistique des concentrations mesurées en composés soufrés gazeux et particulaires ainsi que des éléments majeurs présents dans les précipitations. Une analyse en composante principale a permis d'indiquer les associations ioniques et ainsi caractériser chaque profil chimique.

Afin d'examiner le profil chimique des sources polluantes à l'origine des événements enregistrés dans les stations, la méthodologie suivante a été utilisée :

- Les cartes de sources probables ont été calculées à l'aide de la méthode de Seibert et al. (1994) décrite précédemment. Les mailles auxquelles moins de 20 points de trajectoires sont affectés ont été retirées en raison de leur faible signification statistique.
- Une classification par Nuées Dynamiques (méthode K-means) a permis le classement des rétrotrajectoires en groupes de rétrotrajectoires en fonction de leur provenance et de la vitesse des vents. La méthode K-means est une classification itérative avec laquelle les distances entre groupes d'observations ont été évaluées avec la distance euclidienne simple. Les itérations sont arrêtées lorsque les déplacements des centres finaux des classes convergent vers 0. Dans notre cas, les centres finaux des classes sont les rétrotrajectoires « moyennes » représentatives de chaque classe. Les centres finaux sont ensuite projetés dans la carte EMEP. Les concentrations associées à chaque classe sont représentées à l'aide de boîtes à moustaches.

Les rétrotrajectoires de masses d'air tridimensionnelles ont été calculées au Service de l'Environnement Atmosphérique du Canada. Chaque échantillon journalier est associé à 4 rétrotrajectoires calculées au site récepteur à l'altitude de 925 hPa pour les heures de 12 hUT, 18 hUT, 0 hUT et 6 hUT. Les rétrotrajectoires sont ensuite représentées dans la carte EMEP à l'aide d'une projection stéréographique polaire vraie à la latitude 60 °N.

III.3.3.1 Identification et caractérisation des sources d'émission à l'origine des concentrations mesurées sur site en SO₂ et sulfates particulaires

Afin d'illustrer cette étude, seuls seront présentés dans ce paragraphe les résultats issus de la station du Morvan sur la période 1992-1995, ainsi que les secteurs d'origine des masses d'air des deux autres stations. Une conclusion générale permettra de différencier les sites.

Les deux cartes représentées sur la Figure 55 définissent les zones sources à l'origine du dioxyde de soufre et du sulfate particulaire mesurés entre 1992 et 1995 au Morvan.

Elles montrent que des concentrations inférieures à 0,5 µgS/m³ sont principalement mesurées au Morvan lorsque les masses d'air proviennent de l'océan Atlantique et que des concentrations supérieures à 2 µgS/m³ sont mesurées lorsque les masses d'air proviennent d'Europe Centrale. Ces résultats indiquent la cohérence des résultats obtenus avec un nombre de données plus restreint correspondant à une seule année. Ils conduisent aux mêmes conclusions ; à savoir que les plus faibles niveaux de concentrations semblent liés au faible apport des émissions océaniques (embruns, oxydation du sulfure de diméthyle), et les plus forts coïncident avec la zone européenne localisée à la frontière entre l'Allemagne, la République Tchèque et la Pologne, pays ayant les plus fortes émissions de dioxyde de soufre d'Europe.

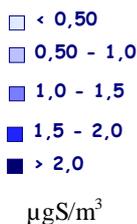
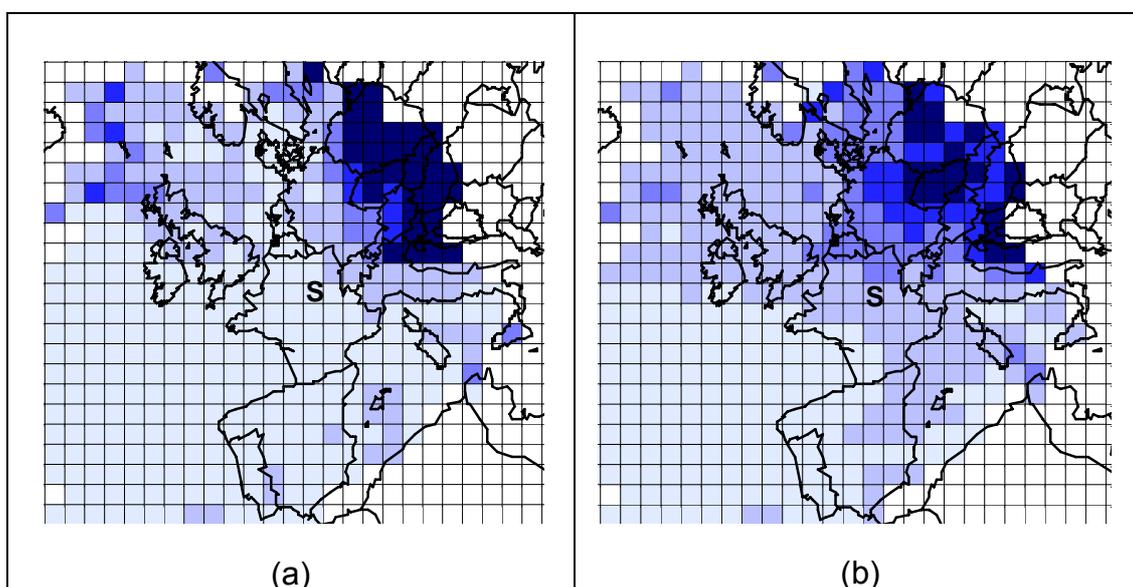


Figure 55 : Modélisation des zones sources à l'origine des concentrations mesurées en dioxyde de soufre (a) et sulfates particulaires (b) au Morvan entre 1992 et 1995

La classification par Nuées Dynamiques (Figure 56) nous a permis de définir, pour la période considérée (1992-1995), 5 types d'événements (5 classes de rétro-trajectoires). Leurs fréquences relatives ont été calculées. Le test de Kruskal-Wallis a montré que les valeurs des médianes des concentrations de dioxyde de soufre et de sulfate particulaire associées à chaque classe sont statistiquement différentes à un niveau de confiance de 95 %. Des boîtes à moustaches représentent les concentrations en dioxyde de soufre et en sulfate particulaire associées à chaque type d'événement (Figure 57).

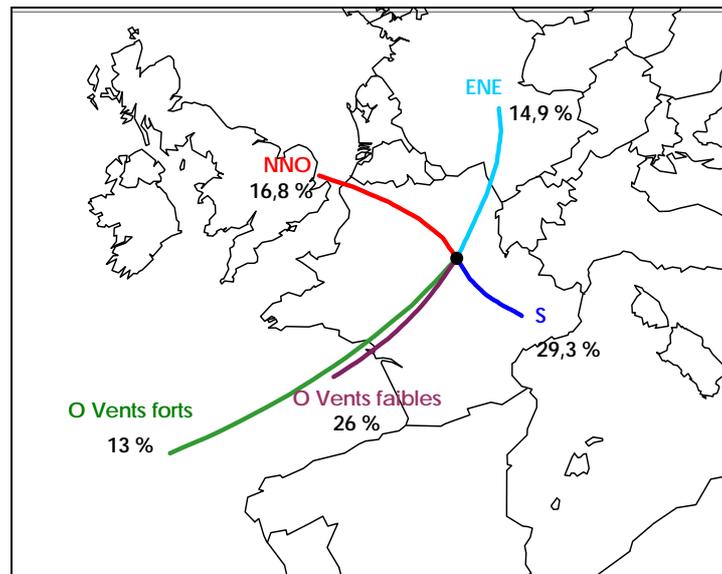


Figure 56 Centres finaux des classes, projetés dans la carte EMEP, et pourcentage de rétro-trajectoires associées à chaque type d'événements mesurés au Morvan entre 1992 et 1995

Les résultats indiquent que les vents d'ouest (O), généralement les moins chargés en polluants à caractère acide, sont les plus fréquents (39 % des événements), tandis que les vents d'ENE, les plus chargés à la fois en dioxyde de soufre et en sulfate particulaire, ont représenté seulement 15 % des événements. Ces résultats révèlent le secteur NNO comme second contributeur au budget de sulfate particulaire au Morvan, zone qui n'a pas été révélée par la carte des concentrations modélisées. Les secteurs NNO et S semblent contribuer aux mêmes niveaux de concentration en dioxyde de soufre.

Un examen de la fréquence des 5 classes d'événements par année et par saison a également montré qu'il peut y avoir une grande variabilité d'une année à l'autre ainsi que d'une saison à l'autre. Les vents forts d'ouest sont en fait plus fréquents pendant les saisons froides et les vents de NNO pendant les saisons chaudes. Les autres secteurs de provenance du vent sont assez équitablement répartis entre les deux saisons.

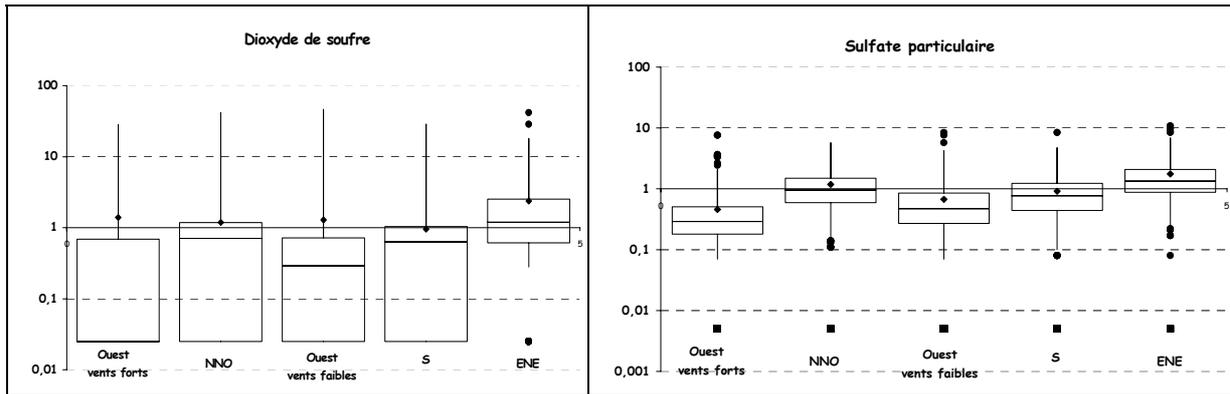


Figure 57 : Boîtes à moustaches des concentrations ($\mu\text{gS}/\text{m}^3$) en dioxyde de soufre et sulfates particulaires associées à chaque type d'origine des masses d'air

Afin d'examiner l'impact de l'évolution des émissions de 1992 à 1995, les concentrations, associées aux événements d'ENE et de NNO montrant les concentrations les plus élevées en composés soufrés, ont été comparées avec les émissions des zones géographiques correspondants à ces deux secteurs. C'est à dire :

- Pour la direction ENE, il a été pris en compte les émissions des pays suivants : Allemagne, Suisse, Pologne, République Tchèque, Slovaquie, Hongrie, Autriche, Italie, Slovénie et Croatie. Les émissions sont exprimées en milliers de tonnes par an.
- Pour la direction NNO, il a été pris en compte les émissions provenant d'Angleterre, de la Mer du Nord, de Belgique, des Pays-Bas, de Norvège. Il a aussi été tenu compte des émissions françaises car les masses d'air peuvent survoler le Nord de la France, zone où les émissions de dioxyde de soufre sont très importantes. L'ensemble de ces émissions est inférieur de 30 à 40 % par rapport à l'ensemble des émissions des pays localisés dans le secteur ENE.

Il est nécessaire de préciser que ce modèle sur les émissions de chaque secteur n'est pas parfait puisque, pour chaque pays, l'ensemble des émissions est considéré. Or, parfois, seules quelques zones sont traversées par les masses d'air. D'autre part, les émissions sont également entachées d'incertitudes. Ce modèle va nous donner néanmoins une idée de l'importance de l'évolution des émissions tout au moins d'un point de vue semi-quantitatif.

Les boîtes à moustaches, représentées sur la Figure 58 pour les vents de secteur ENE et NNO et tracées pour chacune des années de 92 à 95 nous indiquent que les concentrations en SO_2 ont effectivement diminué au cours du temps même si cela est moins marqué pour les vents de NNO. On peut également noter qu'en accord avec les niveaux relatifs des émissions de SO_2 , les concentrations en SO_2 mesurées au Morvan, lorsque les vents proviennent du secteur NNO, sont plus faibles que les concentrations en SO_2 mesurées lorsque les

vents proviennent du secteur ENE. Par contre, cette différence est beaucoup moins marquée pour les concentrations en sulfate particulaire (Figure 58). Le peu de différence entre les concentrations de sulfate particulaire associées aux deux secteurs suggère l'importance de la quantité d'oxydants dans l'atmosphère disponibles pour l'oxydation du dioxyde de soufre, déjà observé dans une étude précédente (Charron et al., 1993).

Les concentrations associées au secteur ENE diminuent de 1992 à 1995. Ces diminutions sont en accord avec les diminutions des émissions de SO_2 recensées pour ce secteur. Par contre, la diminution des émissions du secteur NNO ne semble pas avoir de conséquences sur les concentrations en sulfate particulaire mesurées au Morvan et associées à ce secteur. La présence de sources constantes (les embruns marins contenant du diméthylsulfide (DMS)) ne peut qu'en partie expliquer ce résultat (faible apport de l'océan au budget des émissions soufrées). Les concentrations en SO_2 liées au secteur NNO (Figure 58), en plus de leur diminution, semblent varier d'une année à l'autre. En 1992 et en 1995, 25 % des concentrations associées à ce secteur sont inférieures à la limite de détection. Il se pourrait que, pendant ces deux années, un plus grand nombre de trajectoires de masse d'air, en provenance de ce secteur, n'ait traversé aucune zone de fortes émissions anthropiques.

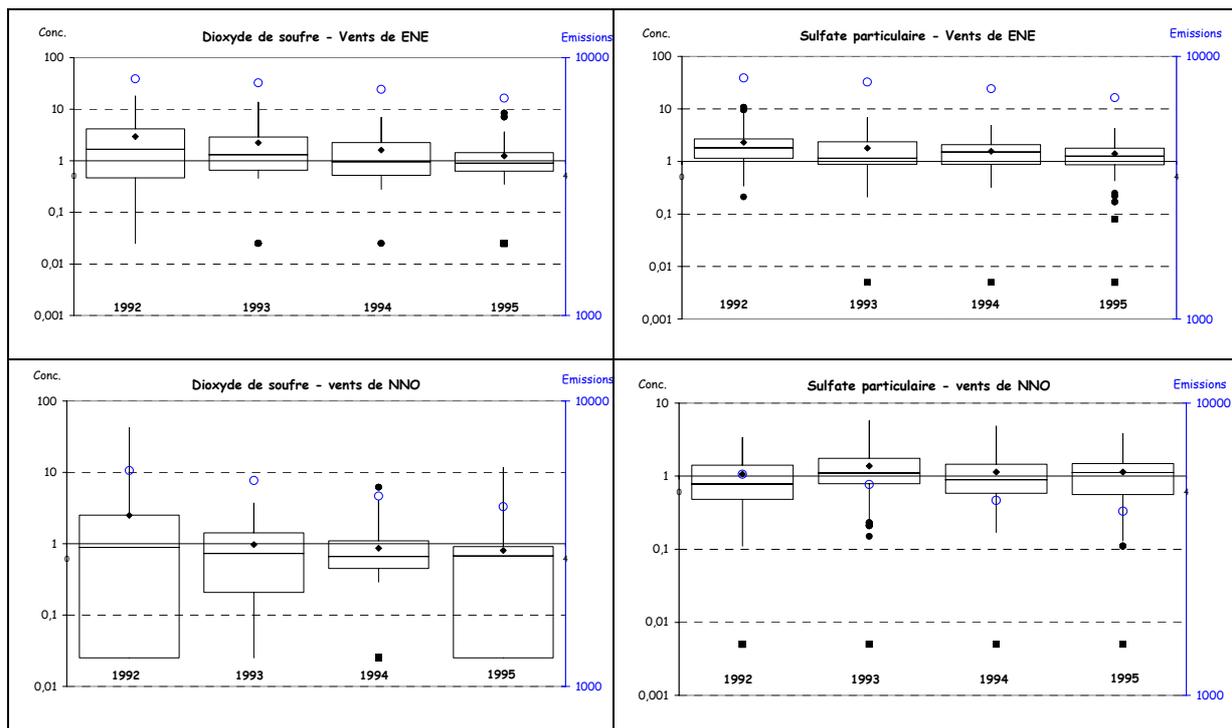
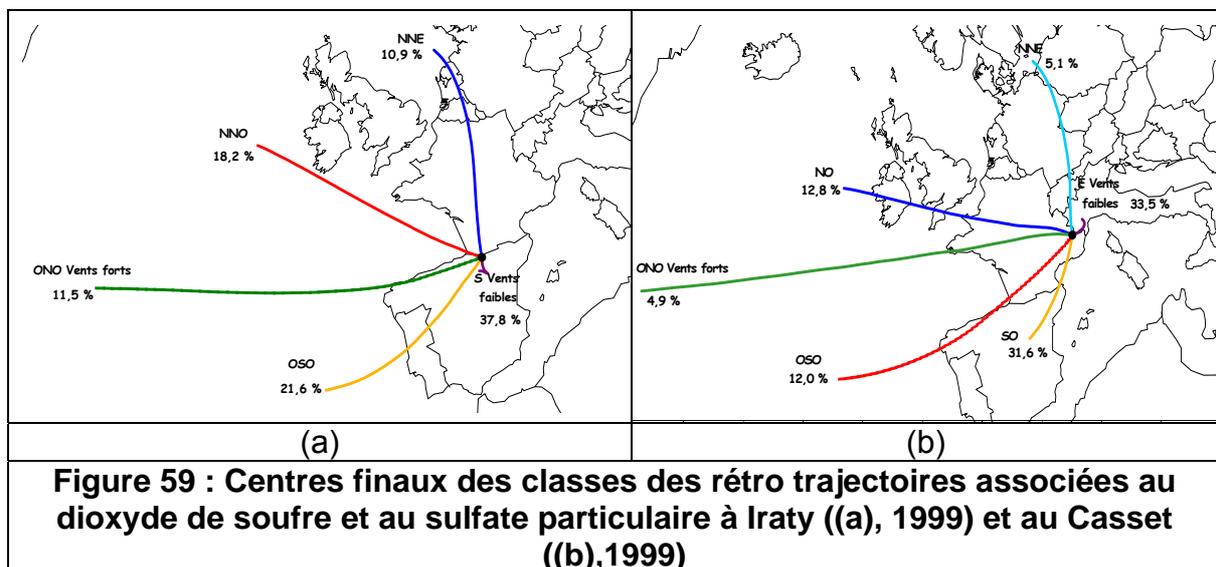


Figure 58 : Concentrations en dioxyde de soufre ($\mu\text{gS}/\text{m}^3$) et sulfates particulaires mesurées dans les masses d'air en provenance de la direction ENE et NNO de 1992 à 1995 (ordonnée de gauche, boîtes à moustache) et émissions de dioxyde de soufre en milliers de tonnes de 1992 à 1995 (ordonnée de droite, ronds blancs).

Une étude complémentaire a établi pour chaque saison chaude (mars à août) et froide (septembre à février) de 1992 à 1995 les cartes de concentrations modélisées en dioxyde de soufre et en sulfate particulaire. Ces cartes ont montré, à l'exception de l'année 1993, une même tendance à savoir une diminution des concentrations. Les cartes établies pour le dioxyde de soufre mesuré pendant les saisons froides de 1992 et de 1993 montrent clairement que certains événements de fortes concentrations ne sont pas attribuables au transport à longues distances. En effet, les fortes concentrations sont attribuées à une origine de type océanique. Ces résultats conduisent à formuler une hypothèse permettant d'expliquer l'absence de diminution des concentrations en sulfate particulaire dans les flux de NNO. La présence d'une source de SO_2 proche de la station du Morvan et plutôt localisée au NNO aurait été active en 1992 et en 1993. La proximité de cette source fait que seules les concentrations en SO_2 sont influencées. Le SO_2 n'a pas le temps d'être oxydé en sulfate pendant le transport atmosphérique. En effet, selon Wojcik et Chang (154) le temps de vie moyenne du SO_2 est estimé à 38 heures.

La comparaison des résultats obtenus suivant la même méthodologie de calcul aux deux autres stations d'Iraty et du Casset (voir Figure 59 pour les classes de rétrotrajectoires) a montré que ces sites sont influencés différemment. Les zones européennes fortement émettrices (principalement le "Triangle Noir", Pologne, République Tchèque, Est de l'Allemagne) ne semblent pas avoir le même impact.



L'ensemble des cartes obtenues nous permet d'affirmer que les niveaux en composés soufrés inférieurs à $0,3 \mu\text{gS}/\text{m}^3$ sont mesurés dans les trois stations lorsque les masses d'air proviennent de l'océan Atlantique et que les concentrations les plus élevées sont, en général, mesurées lorsque les masses d'air proviennent des zones continentales. Certaines zones semblent avoir un impact équivalent sur les trois sites (e.g. l'Espagne); mais, ce n'est pas le cas d'autres zones (e.g. l'Europe Centrale) qui semblent plus faiblement influencer le Casset et Iraty. Pour

ces deux sites, les masses d'air en provenance du sud (Espagne, Afrique du Nord) semblent contribuer de façon équivalente au budget du SO₂ et du sulfate particulaire que les masses d'air en provenance des régions fortement émettrices localisées en Europe centrale, en Angleterre, au Nord de la France et en Belgique. Les résultats de la classification ont montré que les concentrations en composés soufrés mesurées sur les trois sites lorsque les masses d'air proviennent du sud sont assez similaires (excepté les concentrations en SO₂ au Casset).

Le calcul (Tableau 26) des coefficients de corrélation sur les rangs de Spearman nous a permis de mieux décrire le "degré d'accord" entre les cartes obtenues pour les trois stations, c'est à dire sur la hiérarchie de contribution entre les différentes régions traversées par les masses d'air avant d'arriver au site récepteur. Le calcul des coefficients de corrélation de Spearman est réalisé sur les 214 mailles communes aux trois stations.

Tableau 26 : Coefficients de corrélation de Spearman entre les cartes de concentrations modélisées des trois stations (entre parenthèses, les valeurs de p)

	Casset		Iraty		Morvan	
	SO ₂	SO ₄ ²⁻ part	SO ₂	SO ₄ ²⁻ part	SO ₂	SO ₄ ²⁻ part
Casset			0,4189 (0,0000)	0,4613 (0,0000)	0,1054 (0,1240)	0,1790 (0,0090)
Iraty	0,4189 (0,0000)	0,4613 (0,0000)			0,4860 (0,0000)	0,3314 (0,0000)
Morvan	0,1054 (0,1240)	0,1790 (0,0090)	0,4860 (0,0000)	0,3314 (0,0000)		

Des corrélations statistiquement significatives ($p < 0,0000$) pour un intervalle de confiance à 99 % sont obtenues pour les deux espèces soufrées entre

- Le Casset et Iraty,
- Iraty et Morvan.

On n'observe pas de corrélation entre les cartes de SO₂ du Casset et du Morvan, mais une corrélation statistiquement significative pour un intervalle de confiance à 95 % entre les cartes de sulfate particulaire de ces deux stations.

L'ensemble de ces résultats indique l'existence d'une certaine cohérence entre les cartes.

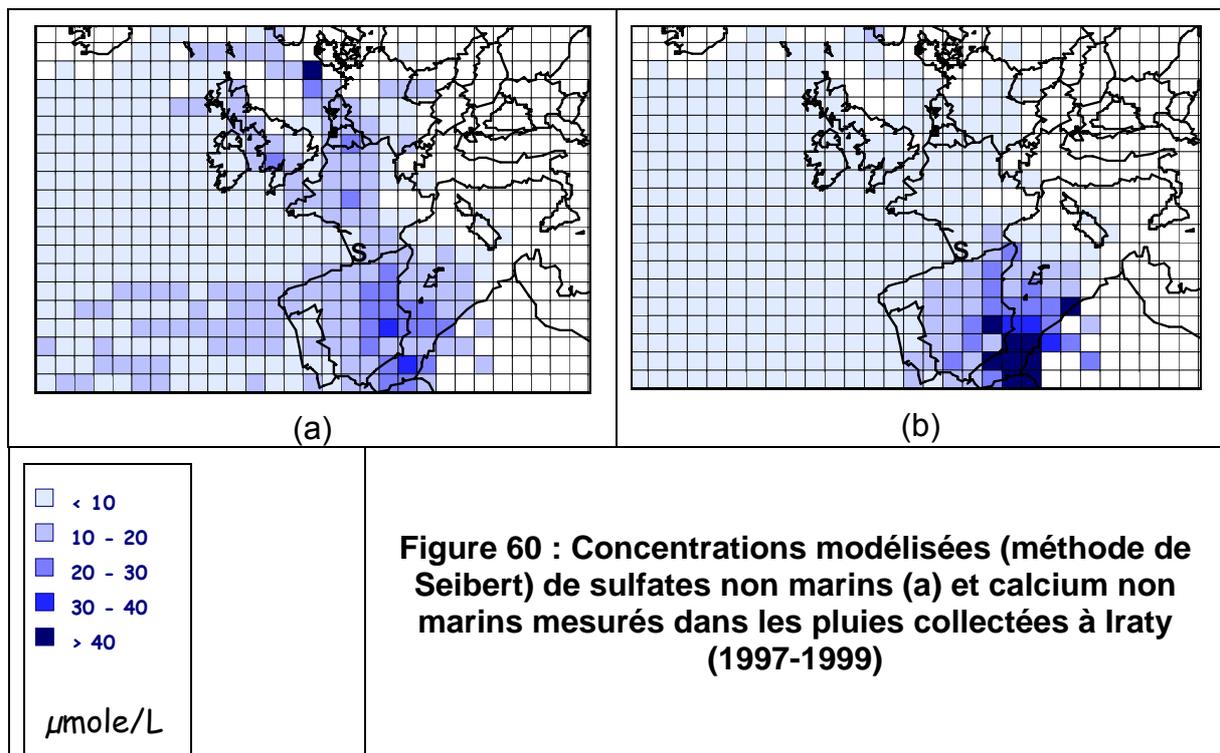
Les classifications par Nuées Dynamiques ont montré des similitudes et des différences entre la climatologie des masses d'air arrivant sur les trois sites. Deux grandes directions de provenance sont communes aux trois sites. Il s'agit de la direction O/ONO vents forts et de la direction NO/NNO. Le Casset et Iraty montrent des similitudes supplémentaires pour les vents de provenance NNE et SO/OSO.

Globalement, les stations du Casset et d'Iraty sont très faiblement influencées par les zones fortement émettrices même lorsque des masses d'air proviennent de ces régions. Ces résultats sont bien évidemment confirmés par les mesures réalisées. La localisation de ces deux stations dans des zones montagneuses peut expliquer ces différences. On peut émettre les hypothèses suivantes. Les masses d'air arrivant sur le site récepteur sont mieux lessivées dans les zones montagneuses, hypothèses basées sur les travaux de Van Leeuwen et al. (155). Des erreurs supplémentaires sur la modélisation du transport des masses d'air représentées par le tracé des rétrotrajectoires peuvent conduire à une plus mauvaise identification des zones sources.

III.3.3.2 Identification et caractérisation des sources d'émission sur les concentrations mesurées dans les précipitations

Après avoir étudié les composés soufrés sous forme de gaz et d'aérosols, le même type d'étude a été appliqué aux précipitations pour les trois mêmes sites. Seuls seront présentés ici quelques résultats de modélisations issus des mesures d'Iraty ainsi que les classes de rétrotrajectoires des trois stations.

Les cartes présentées sur la Figure 60 présentent les résultats obtenus avec la méthode de Seibert et al. pour les ions SO_4^{2-} et Ca^{2+} . La part des concentrations provenant du sel de mer a été retirée.



Même si les zones identifiées sont moins marquées qu'au Morvan, il apparaît de plus fortes concentrations en ions nss-SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ (1) au sud-ouest de l'Espagne et au nord de l'Afrique, et (2) à quelques mailles isolées dans le nord de la France, en Belgique, aux Pays-Bas, et Angleterre. D'après les cartes des émissions fournies par EMEP, certaines de ces zones correspondent bien à des

zones fortement émettrices de SO₂ et de NO_x. Par contre, le sud de l'Espagne ne montre pas d'émissions de SO₂ et de NO_x notables (mis à part le détroit de Gibraltar, du fait de la circulation maritime). Nous ne possédons pas de données précises sur les émissions du nord de l'Afrique.

L'ensemble des concentrations en ammonium attribuées aux différentes mailles du domaine est très faible et les origines géographiques de l'ammonium semblent mieux coïncider avec celles des ions sulfates et nitrates qu'avec les zones fortement émettrices d'ammoniac.

La carte des concentrations modélisées de calcium non marin montre que le nord de l'Afrique contribue aux plus fortes concentrations en calcium à Iraty. Ce résultat est en accord avec la carte des émissions de calcium. L'Espagne est montrée comme second contributeur en calcium. Deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat. La mise en suspension de poussières d'origines terrestres dans les zones désertiques ou semi désertiques d'Espagne, constitue la première hypothèse. La seconde hypothèse est l'effet du passage quasi-permanent des masses d'air en provenance d'Afrique sur l'Espagne conduisant à une surestimation en calcium.

La carte tracée pour le pH identifie une large zone comme responsable des précipitations de pH inférieur à 4,8. Cette zone correspond à l'Angleterre, au nord de la France, à la Belgique et à la Mer du Nord. Elle coïncide donc avec des régions fortement émettrices de dioxyde de soufre et d'oxydes d'azote. Cette zone n'est cependant pas associée à de très fortes concentrations en sulfates et en nitrates, traceurs des composés acides H₂SO₄ et HNO₃. Elle n'est pas associée non plus à de fortes concentrations en ammonium et calcium, traceurs de composés neutralisants. Ces pluies seraient donc acides car elles n'auraient pas été neutralisées. De fortes valeurs de pH, supérieurs à 5,8, sont associées avec le nord de l'Afrique et l'Espagne, régions montrant de fortes concentrations en calcium. Ce résultat indique l'impact de la calcite CaCO₃. Cette zone montre aussi de fortes concentrations en sulfates et nitrates indiquant que des composés acides ont peut-être été neutralisés par CaCO₃. Le transport atmosphérique sur de longues distances de CaCO₃ est bien documenté (156, 157). L'impact de ces poussières terrigènes sur le pH a déjà été observé en France (126, 158, 159).

Cinq classes de rétro trajectoires ressortent de la classification par Nuées Dynamiques (Figure 61) pour la station d'Iraty dont 4 correspondant à des vents en provenance de l'ouest (NNO, NO, O et OSO). Ces 4 classes constituent 71,3 % des événements, ce qui montre l'importance des vents d'ouest sur ce site localisés à proximité de l'océan Atlantique. La cinquième classe correspond à des vents en provenance du sud (Espagne).

Les concentrations des différents ions mesurés dans les pluies associées aux 5 secteurs de provenance ont été étudiées dont une représentation pour les sulfates et les H⁺ est donnée sur la Figure 62. Les résultats montrent que le secteur S constitue le premier contributeur en ions sulfates, nitrates, ammonium et calcium à Iraty devant le secteur OSO (second contributeur) et NNO (troisième contributeur). Ces résultats ont permis de mieux hiérarchiser les zones responsables des plus fortes concentrations à Iraty.

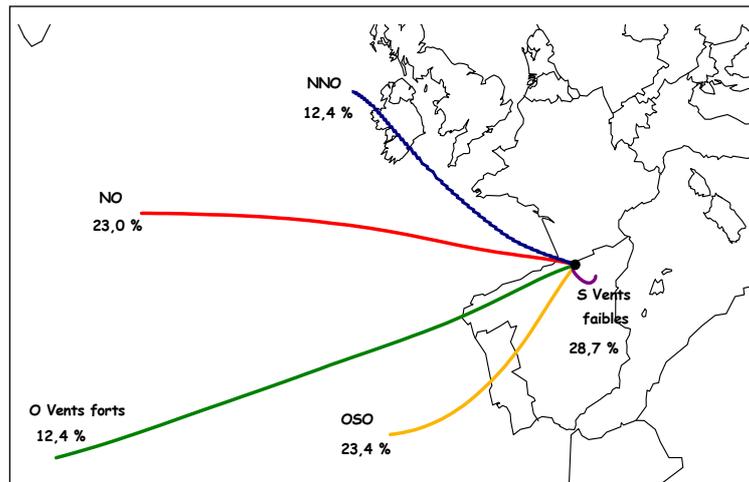


Figure 61 : Centres finaux des classes de rétro trajectoires associées aux pluies collectées à Iraty pour la période 1997-1999.

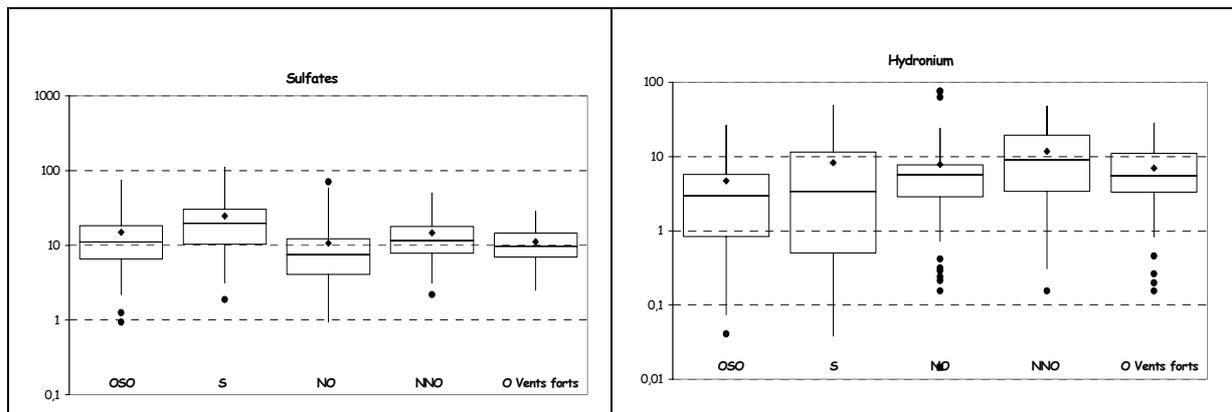


Figure 62 : Boîtes à moustaches des concentrations en ions sulfates et H^+ ($\mu\text{mole/L}$) associées à chaque classe de rétro-trajectoires pour la station d'Iraty

Le secteur NNO, aussi en accord avec la carte, s'est montré premier contributeur en ions H^+ . Une analyse en composantes principales (Tableau 27) nous a permis de révéler que, pour ce secteur, les ions H^+ sont corrélés avec les ions sulfates et nitrates. Ce résultat souligne l'impact des émissions de SO_2 et de NO_x de ces régions sur l'acidité des précipitations. Il montre, malgré les niveaux relativement faibles de sulfates et nitrates attribués à ces zones, que ce sont bien les émissions de SO_2 et NO_x les responsables de l'acidité. D'autre part, la faible corrélation avec les ions ammonium dans cette composante montre la présence d'aérosols d'ammonium.

	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	Comm.
H ⁺	-0,011	0,939	-0,051	-0,257	0,950
Cl ⁻	0,983	-0,006	0,122	-0,037	0,983
NO ₃ ⁻	-0,129	0,880	0,320	0,113	0,907
SO ₄ ²⁻	0,360	0,824	0,292	0,211	0,938
NH ₄ ⁺	-0,048	0,513	0,827	0,162	0,976
Na ⁺	0,989	0,053	0,084	-0,027	0,989
K ⁺	0,508	0,057	0,838	0,033	0,965
Mg ²⁺	0,975	0,026	0,118	0,082	0,972
Ca ²⁺	0,005	-0,003	0,099	0,991	0,992
VP	3,302	2,604	1,623	1,142	

Tableau 27 : Analyse en composantes principales des données de précipitation à Iraty pour le secteur NNO

Pour le secteur NO (principalement l'Océan Atlantique), nous observons aussi une corrélation (

Tableau 28) entre les ions H⁺ et SO₄²⁻. Ce secteur correspond à l'océan Atlantique. Deux hypothèses sont possibles : soit il est en rapport avec l'oxydation du DMS émis par l'océan - ce composé soufré est très rapidement oxydé en SO₂, il est donc potentiellement un composé acidifiant - ou en rapport avec l'impact du SO₂ d'origine anthropique émis au niveau de l'océan (transport maritime, par exemple) ou transporté sur de très longues distances depuis l'Amérique. Des faibles quantités de polluants (3 %) seraient transportées d'Amérique jusqu'en Europe (160).

	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	Comm.
H ⁺	0,011	0,017	-0,088	0,988	0,984
Cl ⁻	0,991	-0,012	0,012	0,005	0,983
NO ₃ ⁻	0,107	0,912	0,015	0,246	0,905
SO ₄ ²⁻	0,221	0,614	0,148	0,727	0,976
NH ₄ ⁺	-0,054	-0,041	0,981	0,004	0,967
Na ⁺	0,994	0,035	0,032	0,037	0,991
K ⁺	0,067	0,171	0,963	-0,036	0,962
Mg ²⁺	0,922	0,291	-0,032	0,122	0,952
Ca ²⁺	0,066	0,952	0,085	-0,065	0,922
VP	2,893	2,233	1,929	1,586	

Tableau 28 : Analyse en composantes principales des données de précipitation à Iraty pour le secteur NO

L'ACP réalisée sur les concentrations associées au secteur S (

Tableau 29) , secteur montrant de relativement fortes concentrations à la fois en sulfates, nitrates, ammonium et calcium, révèle que ces derniers constituent des composantes principales différentes et donc a priori des sources différentes. Les associations qui ressortent de cette analyse sont les suivantes :

- ions NH_4^+ et K^+ (CP2), indiquant une origine agricole,
- ions NO_3^- et SO_4^{2-} (CP3), indiquant une origine anthropique,
- ions Mg^{2+} et Ca^{2+} (CP4), indiquant une origine crustale.

	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	Comm.
H^+	0,009	-0,089	0,032	-0,176	0,980	1,000
Cl^-	0,943	0,234	0,148	0,135	0,036	0,985
NO_3^-	0,112	0,172	0,945	0,138	0,033	0,955
SO_4^{2-}	0,199	0,254	0,844	0,344	0,011	0,935
NH_4^+	0,221	0,918	0,289	0,007	-0,058	0,979
Na^+	0,939	0,244	0,140	0,136	-0,025	0,981
K^+	0,283	0,929	0,134	0,139	-0,073	0,986
Mg^{2+}	0,431	0,387	0,432	0,576	-0,150	0,877
Ca^{2+}	0,139	0,021	0,265	0,913	-0,187	0,959
VP	2,158	2,074	2,006	1,390	1,029	

Tableau 29 : Analyse en composantes principales des données de précipitation à Iraty pour le secteur NO

Enfin, l'ACP montre également qu'aucun secteur ne révèle de fortes associations entre les ions sulfates, nitrates et ammonium, comme pour le Morvan. Les coïncidences observées sur les cartes indiqueraient seulement des émissions proches géographiquement. H_2SO_4 et HNO_3 ne seraient pas préférentiellement neutralisés par NH_3 .

Le bilan comparatif des stations montre, comme pour le SO_2 et le sulfate particulaire, que les trois sites sont différemment influencés. Les résultats obtenus pour le site du Morvan ont montré l'influence des fortes émissions de SO_2 d'Europe centrale et des fortes émissions de NO_x de la zone fortement peuplée située du nord de la France au nord de l'Allemagne. Ces deux zones ne semblent pas influencer le Casset et peu Iraty. Seule la zone fortement peuplée, émettrice de NO_x et également fortement émettrice de SO_2 , semble être responsable des pluies de pH acides à Iraty. L'étude a révélé que les émissions de SO_2 et de NO_x seraient bien les responsables de l'acidité des précipitations.

Iraty et le Casset semblent très influencées par les émissions anthropiques d'Afrique du Nord. Pour ces deux stations, on enregistre les niveaux les plus élevés en SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ lorsque les masses d'air proviennent d'Afrique du nord. Ces niveaux de concentrations restent néanmoins beaucoup plus faibles que les niveaux de concentrations mesurés dans les flux d'est et de NNO

arrivant au Morvan. Ils sont de plus équivalents à ceux mesurés dans les flux de SO arrivant au Morvan.

Les masses d'air en provenance d'Afrique du Nord, conduisent aussi à de forts pH et à de fortes concentrations en ions Ca^{2+} sur les trois sites mais Iraty et Le Casset bénéficient de l'impact le plus important. Une association nette entre la diminution des ions H^+ et l'augmentation des ions Ca^{2+} est mise en évidence. Les vents en provenance du sud sont plus fréquents sur ces deux sites.

Un fort lien entre les ions SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ a été observé pour le Casset et le Morvan. Cette observation suggère le transport d'aérosols d'ammonium type NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et NH_4NO_3 . Ces derniers seraient transportés sur de longues distances contrairement à NH_3 qui se dépose rapidement à proximité des sources. A Iraty, les ions SO_4^{2-} et NO_3^- ne semblent pas être préférentiellement liés aux ions NH_4^+ .

III.3.4 Conclusion

Les relations sources-récepteur influençant les retombées humides et les concentrations en SO_2 et sulfates particulaires ont été examinées pour plusieurs stations du dispositif MERA à l'aide de modèles récepteurs orientés. Les premières recherches (thèse H.Plaisance) ont montré l'intérêt de ces modèles dans le cadre d'identification des zones sources à l'origine des événements pollués arrivant sur un site récepteur. Plusieurs modèles ont ensuite été comparés (thèse A.Charron) dans le cadre de leur application aux composés acidifiants mesurés dans les précipitations ainsi que pour le dioxyde de soufre et les sulfates particulaires.

Ces modèles ont donné des résultats satisfaisants, assez similaires et en accord avec les données d'émissions. Les caractéristiques de ces modèles ont été dégagées suivant leur champ d'application et leur mise en œuvre.

Le modèle de Seibert, adapté à l'étude quantitative des relations sources récepteur, a ensuite été choisi pour examiner les origines de l'acidité des pluies et des fortes concentrations en SO_2 et sulfates particulaires. Les données saisonnières ont été aussi traitées pour le site du Morvan. Des zones européennes de fortes émissions anthropiques ont été identifiées comme étant à l'origine des événements pollués. C'est le cas, notamment pour le Morvan, de :

- la zone fortement industrialisée localisée à la frontière entre l'Allemagne, la République tchèque et la Pologne, pour les composés soufrés (nss- SO_4^{2-} -des précipitations SO_2 et SO_4^{2-} particulaire) et les ions H^+ des précipitations,
- la zone européenne, fortement peuplée et possédant un réseau routier dense, située du Nord de la France au Nord de l'Allemagne, pour le NO_3^- -des précipitations,
- la Belgique, des Pays-Bas et de l'Allemagne pour les ions NH_4^+ des précipitations.

Ces résultats ont clairement montré l'impact du transport à longues distances sur les concentrations des polluants acidifiants mesurés sur le site rural sélectionné.

Des régressions linéaires, établies entre les concentrations modélisées et les émissions, ont confirmé le bon accord trouvé entre les cartes de sources

potentielles et les émissions européennes. En raison des faibles coefficients de corrélation et de la colinéarité des émissions et concentrations modélisées, les relations doivent être utilisées avec précautions dans des stratégies de réduction des émissions.

Les rôles déterminants de la chimie atmosphérique et de la météorologie sur la variabilité des relations sources-récepteur ont été mis en évidence, notamment :

- Le lien fort entre les espèces ioniques nss-SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ mesurées dans les précipitations a suggéré la formation et le transport, vers le Morvan, d'aérosols d'ammonium tels $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , NH_4NO_3 . En accord avec d'autres études, nos résultats ont montré que la formation de ces aérosols gouverne le transport atmosphérique à longues distances des espèces azotées NH_x .
- L'absence d'acidité notable des précipitations du Morvan associées à des masses d'air en provenance de zones émettrices de NO_x , SO_2 et NH_3 et le caractère basique des précipitations associées à des masses d'air en provenance d'Afrique ont souligné l'importance des espèces neutralisantes NH_3 et CaCO_3 sur le pH des précipitations.
- L'augmentation de l'influence des émissions des régions « sources » de SO_2 sur les concentrations de sulfate particulaire mesurées au site récepteur pendant la saison chaude a montré que les quantités atmosphériques d'oxydants jouent un rôle prépondérant sur la formation et le transport du sulfate particulaire vers le Morvan.
- L'absence (ou quasi-absence) d'événements pluvieux associés avec des courants d'est, pendant les saisons froides de notre période d'étude, a fortement contribué aux variations saisonnières des composés d'origine anthropique mesurés dans les précipitations collectées au Morvan.

Puis, l'étude réalisée sur trois stations du dispositif MERA, dont deux stations de montagne, a montré que ces deux stations ne sont pas influencées par les mêmes zones sources qu'au Morvan. Plus exactement, ces deux sites ne sont pas ou pratiquement pas influencés par les zones européennes fortement émettrices de SO_2 , de NO_x et de NH_3 . Seul le pH des précipitations collectées à Iraty semble dépendre des émissions de SO_2 et de NO_x d'une de ces zones. Iraty et le Casset sont en fait soumis à l'influence des émissions anthropiques et des poussières d'origine terrestre en provenance d'Afrique du Nord. Néanmoins, les niveaux de concentrations mesurés dans les flux en provenance d'Afrique du Nord sont similaires pour Iraty, le Casset et le Morvan (sauf en ions calcium, pour lequel le Casset et Iraty montrent de fortes concentrations). Une autre région européenne influence les niveaux en composés acidifiants mesurés au Casset, il s'agit de l'Italie et de la zone localisée au niveau de l'ex-Yougoslavie. Mais, les niveaux de concentrations qui en résultent sont faibles par rapport à ceux mesurés dans certains flux arrivant au Morvan.

Enfin, cette étude a permis de valider la méthodologie de détermination des zones à l'origine des niveaux de concentrations enregistrés en milieu rural. En effet, les deux stations de montagne sont des sites relativement peu exposés aux influences anthropiques et/ou naturelles comparativement à d'autres sites du réseau MERA. Cette méthode, utilisant des données relativement simples à obtenir, peut fournir des résultats très complémentaires et intéressants comparativement à

des modèles de transport et de déposition souvent complexes à mettre en œuvre et difficile à valider.

III.4 Evolution des concentrations et dépôts des retombées atmosphériques en milieu rural

Ces travaux de recherche s'inscrivent dans le cadre de la thèse de Pierre Sicard. Ils devraient se terminer fin 2006 aussi il ne sera fait mention dans cette partie que des objectifs fixés et des premiers résultats obtenus.

Comme énoncé précédemment, le dispositif MERA a été mis en place dès les années 80 mais la base de données n'est complète et représentative que depuis 1990. L'ensemble des sites retenus dans ce dispositif est représentatif d'une région donnée, en ce sens que les masses d'air atteignant la station de mesure correspondent aux différents flux météorologiques touchant cette région. Les stations ne sont donc pas sous l'influence directe de sources de pollution locales mais directement exposées aux flux de polluants d'origine continentale ou maritime.

Ce dispositif étant opérationnel depuis près d'une quinzaine d'années, il apparaissait nécessaire d'analyser l'ensemble des informations fournies en utilisant les outils statistiques et cartographiques disponibles associés aux différentes méthodes d'analyses de données. Une analyse des principales tendances par sites ou secteurs d'influence météorologique pouvait être appréhendée.

Plusieurs techniques ont été développées durant les dernières décennies pour étudier les variations temporelles et les séries chronologiques. Ces techniques peuvent être simple comme la régression linéaire mais aussi plus complexe comme l'utilisation du modèle ARIMA (Auto-Regressive Integrated Moving-Average). Dans chacune de ces techniques, des hypothèses sont faites sur la nature des données et sur les caractéristiques de leurs variations temporelles.

Pour cette étude, une technique d'analyse non paramétrique est sélectionnée, permettant ainsi de s'affranchir de la forme de la distribution de la population étudiée. Les données X_i d'une série chronologique peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$X_i = f(t_i) + \varepsilon_i$$

où $f(t)$ est une fonction continue monotone croissante ou décroissante. Les résidus ε_i , de même distribution, ont une moyenne nulle. La dispersion (c'est à dire la variance) de la distribution est stationnaire.

Les données peuvent être des données annuelles, mensuelles, hebdomadaires ... pour un site donné.

Le test de Mann Kendall (voir annexe) est utilisé pour détecter la présence d'une tendance monotone à long terme positive ou négative en absence de toute saisonnalité ou cycles. L'estimation de son taux de variation ou taux de changement est déterminée par la méthode de Sen (voir annexe).

Cette méthodologie a été appliquée aux données de précipitation et à l'ozone, les résultats ont été présentés récemment aux colloques internationaux « Acid Rain » (Prague , 2005) et Accent (Urbino, 2005), ils sont résumés ci-après.

III.4.1 Données de précipitation

La période de 1990 à 2003 a été retenue pour le calcul de la tendance. Quelques stations n'ont pas été opérationnelles sur toute la période de calcul. Les concentrations, moyennées sur la période de mesure de chaque site, sont données à titre indicatif dans le Tableau 30.

Les taux de changements annuels (%.an⁻¹ et unité pH.an⁻¹) et sur la période de mesure (%.période⁻¹ et unité pH.période⁻¹) calculés à partir des valeurs moyennes de concentrations des espèces majeures présentes dans les précipitations sont présentés dans le Tableau 31 et le Tableau 32 respectivement.

Tableau 30 : pH et concentrations moyennes des espèces majeures dans les précipitations collectées dans les stations du dispositif MERA sur la période de 1990 à 2003

STATIONS (période de mesure)	pH et concentrations des espèces majeures dans les précipitations (mg/l)								
	pH	Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Donon 1990-2003	4,89 ± 0,1	0,41 ± 0,1	0,42 ± 0,1	0,31 ± 0	0,23 ± 0	0,05 ± 0	0,18 ± 0	0,06 ± 0	0,49 ± 0,2
Revin 1990-2003	4,91 ± 0,1	0,75 ± 0,1	0,45 ± 0,1	0,33 ± 0	0,44 ± 0,1	0,07 ± 0	0,22 ± 0	0,05 ± 0	0,46 ± 0,1
Morvan 1990-2003	5,14 ± 0,2	0,57 ± 0,1	0,38 ± 0,1	0,26 ± 0	0,32 ± 0,1	0,08 ± 0	0,30 ± 0,1	0,08 ± 0	0,53 ± 0,3
Montandon 1998-2003	5,01 ± 0,1	0,26 ± 0,1	0,32 ± 0,1	0,30 ± 0,1	0,15 ± 0	0,03 ± 0	0,29 ± 0,1	0,04 ± 0	0,34 ± 0,1
Bonnevaux 1990-1998	5,15 ± 0,2	0,37 ± 0,1	0,35 ± 0,1	0,23 ± 0	0,21 ± 0	0,07 ± 0	0,34 ± 0,1	0,04 ± 0	0,49 ± 0,2
La Hague 1990-2002	4,99 ± 0,2	13,07 ± 12,2	1,04 ± 0,8	0,35 ± 0,1	7,27 ± 6,5	1,00 ± 1,0	0,53 ± 0,3	0,41 ± 0,5	0,57 ± 0,4
Brotonne 1990-2003	4,94 ± 0,2	2,18 ± 0,9	0,59 ± 0,1	0,29 ± 0	1,21 ± 0,5	0,19 ± 0,1	0,26 ± 0,1	0,08 ± 0	0,63 ± 0,3
Iraty 1990-2003	5,12 ± 0,1	0,73 ± 0,2	0,51 ± 0,1	0,28 ± 0,1	0,44 ± 0,1	0,11 ± 0	0,58 ± 0,2	0,09 ± 0,1	0,53 ± 0,3
P. Vieille 1995-2003	5,00 ± 0,2	1,50 ± 0,5	0,51 ± 0,1	0,28 ± 0	0,88 ± 0,3	0,13 ± 0	0,43 ± 0,1	0,09 ± 0	0,37 ± 0,1
La Crouzille 1990-2002	5,22 ± 0,1	1,13 ± 0,2	0,44 ± 0,1	0,25 ± 0	0,65 ± 0,2	0,13 ± 0	0,33 ± 0,1	0,07 ± 0	0,54 ± 0,2
Le Casset 1990-2003	5,30 ± 0,2	0,18 ± 0,1	0,33 ± 0,1	0,20 ± 0	0,10 ± 0	0,05 ± 0	0,80 ± 0,5	0,10 ± 0,1	0,31 ± 0,2

Tableau 31 : Taux de changement annuels (%.an⁻¹ et unitépH an⁻¹) calculés à partir des valeurs moyennes des concentrations des ions majeurs dans les précipitations collectées dans les différentes stations MERA entre 1990 et 2003.

STATIONS	% de changement des concentrations dans les précipitations								
	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
Donon	- 0.01	- 1.8	- 3.6	- 1.3	- 1.1	- 5.0	- 1.8	- 5.6	- 4.6
Revin	ns	- 2.8	- 3.4	- 1.5	ns	- 2.2	ns	+ 3.3	- 5.1
Morvan	- 0.03	- 1.3	- 3.1	ns	ns	- 5.0	- 2.2	+ 10.0	- 5.4
Montandon	+ 0.03	0	+ 2.4	+ 8.7	0	- 7.5	- 2.0	0	ns
Bonnevaux	- 0.01	+ 7.8	- 4.3	ns	+ 11.7	+ 1.7	- 3.4	0	- 7.5
La Hague	- 0.05	- 2.2	- 3.1	- 2.7	- 2.2	- 2.2	- 3.9	- 3.8	- 1.9
Brotonne	- 0.04	- 4.2	- 2.9	0	- 2.4	- 4.0	- 1.1	0	- 5.7
Iraty	- 0.02	+ 3.6	- 3.5	- 1.6	+ 4.1	- 2.3	ns	+ 2.5	- 5.4
P. Vieille	- 0.02	- 3.7	- 1.7	+ 1.9	- 2.8	- 4.3	ns	- 2.2	- 3.8
La Crouzille	- 0.03	ns	- 2.8	- 1.5	ns	ns	ns	+ 3.8	- 6.0
Le Casset	+ 0.01	+ 6.15	- 2.2	0	+ 3.8	+ 5.0	+ 10.7	+ 1.4	- 6.4

Tableau 32 : Taux de changement annuels (%.période⁻¹ et unitépH.période⁻¹) calculés à partir des valeurs moyennes des concentrations des ions majeurs collectées dans les précipitations dans les différentes stations MERA entre 1990 et 2003

STATIONS	% de changement des concentrations dans les précipitations								
	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
Donon (14)	- 0.19	- 22	- 47	- 15	- 13	- 50	- 27	- 67	- 59
Revin (14)	ns	- 37	- 44	- 21	ns	- 22	ns	+ 40	- 65
Morvan (14)	- 0.33	- 18	- 39	ns	ns	- 67	- 28	+ 54	- 71
Montandon (6)	+ 0.16	0	+ 12	+ 30	0	- 50	- 14	0	ns
Bonnevaux (9)	- 0.12	+ 38	- 36	ns	+ 50	+ 14	- 27	0	- 59
La Hague (25)		- 52	- 75	- 66	- 52	- 54	- 92	- 92	- 79
La Hague (14)	- 0.67	- 36	- 45	- 56	- 35	- 45	- 56	- 68	- 48
Brotonne (14)	- 0.51	- 54	- 38	0	- 30	- 52	- 14	0	- 74
Iraty (14)	- 0.30	+ 31	- 45	- 23	+ 33	- 31	ns	+ 33	- 69
P. Vieille (9)	- 0.18	- 29	- 14	+ 13	- 22	- 29	ns	- 11	- 34
La Crouzille (13)	- 0.41	ns	- 33	- 36	ns	ns	ns	+ 50	- 74
Le Casset (14)	+ 0.14	+ 44	- 27	0	+ 33	+ 43	+ 58	+ 22	- 83

Niveaux de signification : ♦ $\alpha = 0.001$ ◆ $\alpha = 0.01$ ◆ $\alpha = 0.05$ ◆ $\alpha = 0.1$ ◆ $\alpha > 0.1$

ns : Tendence non significative statistiquement.

La distributivité spatiale de ces taux de changement globalisés par secteur géographique est présentée à titre d'exemple sur la Figure 63 pour le pH et les sulfates.

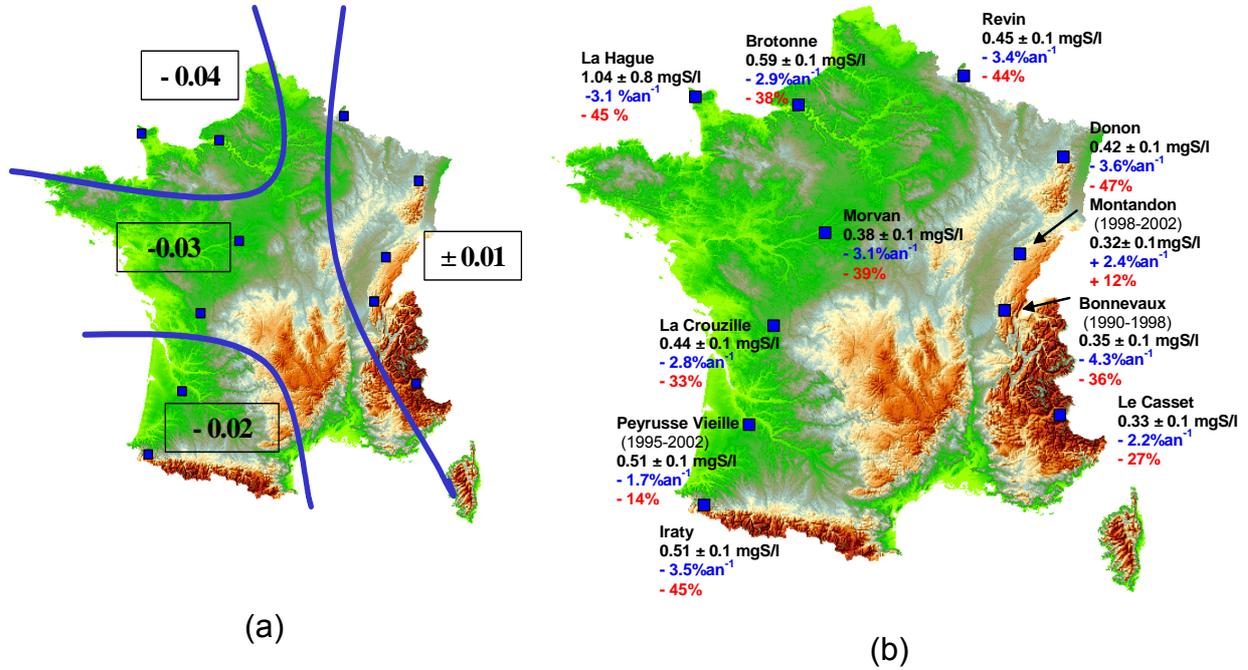


Figure 63 : Distributivité spatiale du taux de changement annuels pour le pH (a) et les sulfates (b) en France sur la période 1990 - 2003

Ces taux de changement sont à comparer aux fluctuations des données d'émissions sur la même période indiquées dans les Tableau 33 et Tableau 34 .

	Emissions				
FRANCE	SO ₂	NO _x	NH ₃	COVNM	CO
1980-2002	- 3.5	- 1.2	- 0.2	- 1.9	- 2.9
1980-1990	- 6.4	- 0.6	- 0.3	~ 0	- 2.4
1990-2002	- 3.3	- 2.0	+ 0.2	- 2.4	- 2.8

Tableau 33 : Taux de changement en %.an⁻¹ pour les émissions en France sur différentes périodes.

FRANCE	Emissions				
	SO ₂	NO _x	NH ₃	COVNM	CO
1980-2002	- 76	- 26	- 4	- 42	- 61
1980-1990	- 64	- 6	- 3	~ 0	- 24
1990-2002	- 60	- 29	+ 2	- 38	- 44

Tableau 34 : Taux de changement en %.*période*⁻¹ pour les émissions en France sur différentes périodes

L'examen général de ces résultats préliminaires permet de dégager quelques éléments d'informations sur les tendances interannuelles ou sur la période de mesure. Une comparaison avec les tendances observées dans les autres pays sur les mêmes paramètres de mesures sera traitée dans la thèse précitée.

- Le pH moyen (Figure 64) des précipitations en France (moyennée sur les treize stations du dispositif) sur la période 1990-2003 est de $5,07 \pm 0,1$ avec une tendance décroissante de $0,025 \pm 0,02$ unitépH an⁻¹ ($\alpha = 0,001$). En moyenne, une diminution de $0,30 \pm 0,20$ unitépH ($\alpha = 0,01$) de la valeur du pH des précipitations est observée pour l'ensemble des sites sur la période 1990-2003. L'année 96 se démarque des autres années par son caractère acide, phénomène également relevé en Europe Centrale notamment, sachant que la pluviométrie fut assez faible cette année là. L'année 2003 est également caractéristique avec une forte augmentation de la valeur moyenne annuelle, influencée par les mesures de l'été de cette même année (Figure 65).

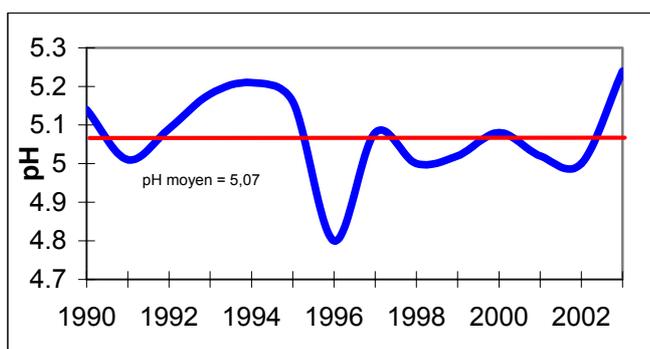


Figure 64 : Variation temporelle annuelle de la valeur moyenne du pH pour l'ensemble des sites du dispositif MERA sur la période 1990-2003

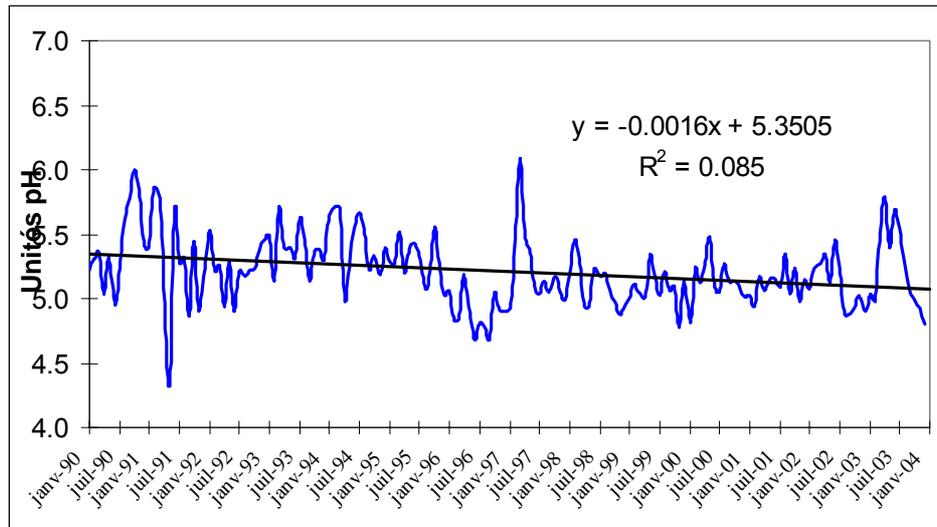


Figure 65 : Variation mensuelle des pH moyens mensuels pour l'ensemble dessites du dispositif MERA et sur la période 1990-2003

- La concentration moyenne en SO_4^{2-} dans les précipitations sur la période 1990-2003 est de $0,50 \pm 0,1$ mgS/l avec une tendance significative décroissante de $3,0 \pm 1,6$ % an^{-1} ($\alpha = 0,001$). L'évolution temporelle des concentrations annuelles en sulfates suit donc une diminution progressive et régulière. Cette diminution progressive est visible dans toutes les stations du dispositif mais est beaucoup moins marquée depuis 2000.
- La concentration moyenne en NO_3^- dans les précipitations sur la période 1990-2003 est de $0,29 \pm 0,10$ mgN/l avec une tendance significative décroissante de $1,3$ % an^{-1} ($\alpha = 0,1$). Les niveaux de fond restent constants dans le temps, ce sont en fait les amplitudes et le nombre des valeurs maximales (valeurs extrêmes) qui décroissent. Cette diminution des concentrations en nitrates dans les précipitations reflète la réduction des émissions en oxydes d'azote sur cette période. Les émissions ont diminué de 29% de réduction ($-2,0$ % an^{-1}) sur la période 1990-2002,.
- La concentration moyenne en NH_4^+ dans les précipitations sur la période 1990-2003 est de $0,50 \pm 0,2$ mgN/l avec une tendance significative décroissante de $5,4 \pm 5,2$ % an^{-1} ($\alpha = 0,001$). Encore une fois, les niveaux de fond restent globalement constants et surtout depuis 1997, ce sont les amplitudes et le nombre des valeurs maximales (valeurs extrêmes) qui décroissent. Ces résultats ne sont pas en accord avec l'augmentation des émissions de 2% sur la période mais pour cet élément, à la fois le calcul des émissions, difficile à déterminer compte tenu du caractère diffus des émissions d'ammoniac et la représentativité chimique (chaîne froid non assurée, délai d'analyse,...) laisse présager à des incertitudes plus élevées.

III.4.2 Données d'ozone

L'analyse des tendances a ensuite été appliquée aux mesures d'ozone mesurées dans le dispositif MERA depuis 1998 dans neuf stations. Les résultats sont présentés dans le Tableau 35 pour la concentration moyenne, la médiane, le maximum, le P98 et le nombre de valeurs >65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Il indique pour les stations d'altitude (Le Casset et Iraty) une augmentation pour tous les paramètres de calcul choisis. Pour les maxima, à l'exception de Brotonne et Revin, une augmentation, variable suivant l'altitude, est observée. Ces premiers résultats, bien que obtenus

sur une courte période, sont néanmoins déjà de bons indicateurs des tendances en ozone, puisque si l'on compare avec d'autres sites en Europe comme à Mace Head (Irlande) une tendance à la hausse de 0,19 ppb par an a été calculée entre 1987 et 1995 (161).

En raison de la complexité des processus chimiques engendrant la formation d'ozone dans l'air ambiant, il est difficile de dire si ce type de pollution se développe ou non. Le processus de formation d'ozone n'est pas linéaire, ce qui peut aboutir à des situations paradoxales. Des baisses d'émissions de l'un ou l'autre des précurseurs peuvent en effet être accompagnées d'une hausse des concentrations d'ozone. D'une année sur l'autre les épisodes photochimiques ne se ressemblent pas, la météorologie étant un facteur prépondérant dans le déclenchement des pics d'ozone.

Bien que la littérature scientifique fasse état d'une augmentation constante des concentrations d'ozone troposphérique de fond depuis un siècle, il n'est pas encore possible, sur la base unique des séries chronologiques de concentrations d'ozone relevées en réseaux d'en conclure que celles ci présentent significativement une tendance ascendante ou non.

Dernier écueil auquel se heurte toute tentative d'évaluation de la pollution par l'ozone et de son évolution : la faible ancienneté de certaines séries de mesures. Il reste encore délicat de comprendre les évolutions de l'ozone de ces dernières années : en effet, l'amplitude, la durée et l'extension spatiale des phénomènes de pollution photochimique dépendent très largement de situations météorologiques, fluctuantes selon les années.

Si les émissions de précurseurs de la pollution photochimique ont diminué en France : - 29% pour les oxydes d'azote entre 1990 et 2002 et - 38% pour les COVNM sur la même période, on observe une légère augmentation du niveau de fond en ozone sur le plan national et les niveaux d'ozone peuvent demeurer au-dessus des seuils de vigilance en moyenne plus de 120-200 jours par an en zones rurales.

STATIONS	Le Casset	Brotonne	Donon	Revin	Montandon	P.Vieille	Morvan	Iraty	Méan
Altitude (m)	1750	115	775	390	836	200	620	1300	
Period	1997-2003	1996-2003	1995-2003	1995-2003	1998-2003	1995-2003	1998-2003	1998-2003	1995-2003
Data number	46993	69570	79411	68897	52431	71800	51820	49005	489927
Average air conc. ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	90.1 \pm 7.7	51.7 \pm 3.4	75.2 \pm 3.2	59.0 \pm 3.3	58.7 \pm 6.8	64.5 \pm 5.4	64.6 \pm 6.9	90.3 \pm 3.2	69.1 \pm 4.3
Annual average (% yr ⁻¹)	^a +2.0	-0.6	+0.7	+0.6	-1.1	-1.0	-1.5	+1.5	+0.6
Median values (% yr ⁻¹)	+7.1	-0.8	+1.0	+1.0	-1.5	-0.9	-1.5	+1.0	+0.5
Maxima values (% yr ⁻¹)	+5.0	-0.2	+0.8	-0.5	+5.4	+2.0	0	+1.6	+0.9
98 Percentil values (% yr ⁻¹)	+4.6	-0.4	-0.2	-0.2	+5.2	-1.0	0	+0.5	-1.0
Nb val > 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (% yr ⁻¹)	+10.0	-1.1	+4.4	+3.4	+1.7	+0.3	-0.5	+3.6	+3.1

Tableau 35 : Taux de changement en % an⁻¹ des concentrations d'ozone mesurées dans les stations du dispositif MERA

IV Conclusion et Perspective

Mes travaux de recherche, menés au département Chimie et Environnement de l'École des Mines de Douai depuis 1989, se sont focalisés exclusivement sur le thème de la pollution atmosphérique présente à l'état de trace. Le dispositif MERA, dont j'assure la coordination technique et scientifique, représente la structure qui a permis d'entreprendre toutes les recherches présentées dans ce document. L'objectif fixé à la création de ce dispositif, couplé à la demande de mettre en place une base de donnée à long terme sur les retombées atmosphériques en milieu éloigné de toute source de pollution, était de garantir la qualité de l'ensemble des mesures réalisées en des sites éloignés et analysées dans des laboratoires extérieurs. Le fait de ne jamais « voir les échantillons » mais d'exploiter l'ensemble des données nécessitait de maîtriser l'ensemble des paramètres et facteurs pouvant affecter une donnée. C'est avec ces conditions qu'une exploitation des mesures peut présenter toutes les garanties d'une d'interprétation fiable.

Les premières années de mes travaux ont tout d'abord été consacrées à la mise en place progressive de procédures de prélèvement et d'analyses physicochimiques, une homogénéisation des actions de terrain étant le premier axe d'amélioration. Une meilleure compréhension des mécanismes atmosphériques sur le thème des pluies acides nous a amené à entreprendre des développements techniques sur les équipements en place puis à les comparer à ceux utilisés dans d'autres pays. Ces travaux ont regroupé à la fois des expériences de laboratoire et des actions de terrain qui ont eu pour objet l'amélioration et la validation des techniques d'échantillonnage et d'analyse mises en œuvre.

La base de donnée ainsi constituée, des recherches d'exploitation sur les mesures réalisées ont permis, à travers des travaux de thèse, de développer nos connaissances en matière d'analyse statistique des données, de caractéristiques et de typologie (profils chimiques) de sites, d'identification de flux météorologiques, de modélisation sources récepteur et de cartographie servant à caractériser les sources polluantes à grande échelle influençant les sites récepteurs du dispositif MERA. Chaque cas traité a ainsi nécessité des approches spécifiques en matière d'exploitation des données.

Le premier axe de recherche, orienté sur la métrologie des polluants atmosphériques a contribué au développement technologique des systèmes de prélèvement et à améliorer la représentativité des mesures de polluants présents à l'état de trace.

Le principe et la conception des matériels de collecte des pluies ainsi que le type de matériaux utilisés ont été étudiés individuellement puis par comparaison à d'autres préleveurs étrangers. L'élément clé d'un collecteur de précipitation, le détecteur de pluie, a fait l'objet de travaux de recherche spécifique en testant notamment les performances et l'efficacité vis-à-vis des différents hydrométéores (pluie, brouillard, neige, bruine,...).

La détermination sélective des polluants atmosphériques dans les phases gazeuse et particulaire a ensuite fait l'objet de toute notre attention en commençant par les composés soufrés dont les concentrations atmosphériques, notamment en SO₂, ont nettement diminué depuis 1990 du fait des efforts de

réduction des émissions, et ceci d'autant plus en milieu rural. La méthode initiale de prélèvement utilisant le principe de barbotage de l'air n'étant plus suffisamment sensible pour la mesure en zone rurale, de nouvelles techniques devaient être évaluées en vue de leur remplacement. C'est ainsi qu'une comparaison avec d'autres systèmes comme les denuder/filterpack et filterpack a été réalisée et qu'une évaluation de leur performance a ainsi pu être déterminée. Par ailleurs, les composés nitrés et ammoniacés, espèces tout aussi primordiales dans les mécanismes atmosphériques, ont, par la même occasion, été intégrés à cette étude comparative.

Les performances par barbotage ont été jugées insuffisantes compte tenu des concentrations en espèces soufrés mesurées en zone rurale. Une bonne concordance entre les mesures a été observée pour les filterpacks et les denuder/filterpacks. Puis une étude comparative des systèmes de mesure des composés ammoniacés a permis de valider les performances des systèmes filterpack et denuder/filterpack pour une utilisation dans le cadre du dispositif MERA. Elle avait toutefois mis en évidence, pour le filterpack, le problème d'artéfact de mesure lié à l'instabilité des aérosols ammoniacés ce qui limite la méthode à la mesure de la concentration globale de l'ammoniac gazeux et l'ammonium particulaire. Le choix de la méthode pour le dispositif s'est porté sur le système filterpack pour la mesure combinée des composés soufrés, nitrés et ammoniacés après que des essais ont permis de déterminer les performances de la méthode. Par ailleurs, ces essais ont permis de déterminer les incertitudes de mesure de la méthode.

Dans le cadre du dispositif MERA, l'extension de la mesure à d'autres polluants comme les particules et les polluants organiques persistants est envisagée. Même si les techniques de prélèvement ou d'analyse sont parfois connues, leur applicabilité sur site en milieu rural, nécessite très souvent un réajustement ou des modifications. Des aspects conservations d'échantillons sur site ou pendant le transport ne sont généralement pas étudiés. L'environnement du site peut également perturbé la représentativité de l'échantillonnage et tous les paramètres doivent donc être maîtrisés.

Enfin, un travail de recherche récent mené conjointement au sein de deux laboratoires de l'Université des Sciences et Technologies de Lille : le laboratoire de Physique des Lasers Atomes et Molécules (PhLAM) et le laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) et au sein du département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai devrait permettre de détecter des espèces en très faibles concentrations, que ce soit directement dans l'atmosphère ou au laboratoire. Il consiste à utiliser une technique de spectroscopie d'absorption dans le proche infrarouge (domaine de longueur d'onde compris entre 800 et 2500 nm) par mesure des pertes d'une cavité optique, technique plus connue sous sa désignation anglaise de Cavity Ring-Down Spectroscopy ou sous l'acronyme CRDS. Les premiers essais ont été menés en chambre de simulation atmosphérique et concerne le processus d'oxydation d'un COV dans sa globalité (vitesse de réaction, produits finaux et intermédiaires formés, part des différentes voies d'un mécanisme en compétition, etc.). Des mesures des composés ammoniacés ont déjà été réalisées par d'autres auteurs.

Le second volet de mes recherches, axé sur le comportement des polluants atmosphériques, autre thème de recherche du département Chimie et Environnement, a permis d'améliorer nos connaissances sur les relations sources-récepteur relatives aux retombées atmosphériques sous forme de précipitation, gaz et aérosols. L'origine des espèces ioniques mesurées dans les dépôts humides de la station du Morvan a été identifiée et les régions sources localisées au moyen de différents modèles récepteurs-orientés et de méthodes multivariées, comme l'analyse factorielle et la classification hiérarchique. Le transport à longue distance des composés atmosphériques, ainsi que les rôles joués par différents processus physico-chimiques et conditions météorologiques ont été clairement mis en évidence. Ces travaux ont contribué à établir des premières relations entre les émissions aux sources et les dépôts d'espèces acides relevés au site récepteur.

Puis cette méthodologie a été appliquée à d'autres sites qui présentaient une chimie et une influence météorologique différente. L'étude réalisée sur les deux stations de montagne que sont Iraty et le Casset a montré que ces deux stations ne sont pas influencées par les mêmes zones sources qu'au Morvan. Plus exactement, ces deux sites ne sont pas ou pratiquement pas influencés par les zones européennes fortement émettrices de SO₂, de NOx et de NH₃. Seul le pH des précipitations collectées à Iraty semble dépendre des émissions de SO₂ et de NOx d'une de ces zones. Iraty et le Casset sont en fait soumis à l'influence des émissions anthropiques et des poussières d'origine terrestre en provenance d'Afrique du nord. Néanmoins, les niveaux de concentrations mesurés dans les flux en provenance d'Afrique du nord sont similaires pour Iraty, le Casset et le Morvan (sauf en ions calcium, pour lequel le Casset et Iraty montrent de fortes concentrations). Une autre région européenne influence les niveaux en composés acidifiants mesurés au Casset, il s'agit de l'Italie et de la zone localisée au niveau des pays balkans. Mais, les niveaux de concentrations qui en résultent sont faibles par rapport à ceux mesurés dans certains flux arrivant au Morvan.

Enfin, cette étude a permis de valider la méthodologie de détermination des zones à l'origine des niveaux de concentrations enregistrés en milieu rural. En effet, les deux stations de montagne sont des sites relativement peu exposés aux influences anthropiques et/ou naturelles comparativement à d'autres sites du réseau MERA. Cette méthode, utilisant des données relativement simples à obtenir, peut fournir des résultats très complémentaires et intéressants comparativement à des modèles de transport et de déposition souvent complexes à mettre en œuvre et difficile à valider. Cette méthodologie est d'ailleurs mis en œuvre au niveau européen par l'EMEP.

Tous ces résultats nous conduisent à envisager de nouvelles perspectives de développement. Tout d'abord, il semble nécessaire de mettre en relation les résultats des modèles récepteurs-orientés avec les données relatives aux effets environnementaux des dépôts acides et notamment au concept de charges critiques (critical loads). Il s'agit de seuils de contamination par les polluants atmosphériques au-delà desquels des effets nocifs peuvent survenir sur des éléments sensibles de l'environnement. Les travaux menés par l'équipe d'A. Probst ont permis l'établissement des premières cartes de charges critiques pour la France et l'identification des zones sensibles aux dépôts atmosphériques acides. Centré sur ces zones vulnérables, le couplage modèle récepteur / charges critiques serait un outil utile pour identifier les régions sources de polluants où les efforts de réduction des émissions seraient les plus efficaces pour respecter les valeurs

seuils. Cette approche peut compléter les résultats trouvés notamment dans le modèle EMEP qui s'appuie sur un inventaire européen des émissions. L'application des modèles récepteurs orientés à d'autres composés impliqués dans la pollution photo-oxydante ou la pollution dite « diffuse » (métaux lourds, polluants organiques persistants), constitue un autre champ d'investigations qui reste à explorer. Certains de ces composés (50 composés hydrocarbonés, 15 composés carbonylés et l'ozone) font l'objet de mesures depuis quelques années en 3 sites du dispositif MERA et seront étudiés dans le cadre d'une thèse tout juste démarrée en 2005.

Une cartographie nationale des dépôts atmosphériques en relation avec les mesures réalisées dans le cadre du programme de l'Office National des Forêts piloté par E.Ullrich (réseau RENECOFOR) ou Météo France (réseau Bapmon) pourrait également permettre d'avoir une représentation objective des flux atmosphériques issus du transport des polluants à longue distance. Même si la méthode de prélèvement n'est pas identique, le laboratoire d'analyse est le même et les données sont validées depuis 1993 et 1978 respectivement.

L'analyse des séries chronologiques des données collectées depuis 1990 a ensuite été traitée pour les espèces majeures présentes dans les précipitations, les composés soufrés en phase gazeuse et particulaire ainsi que pour l'ozone. Les résultats de ces travaux, encore en cours, permettent de donner des premiers éléments de réponse quant aux tendances spatiales et temporelles observées pour les précipitations sur une période de 14 années pour l'ensemble des stations du dispositif. Il est déjà possible de dire que la réduction des émissions de SO₂ est identifiée de manière significative dans les précipitations et en phase gazeuse. Ceci est beaucoup moins marqué pour les oxydes d'azote et les composés ammoniacaux. L'analyse des séries chronologiques appliquée aux données d'ozone, bien que réalisée sur une période encore courte, permet déjà de dégager des observations intéressantes quand aux valeurs moyennes et aux maxima journaliers observés sur différents types de sites (plaine, plateau, montagne,...)

Enfin, tous ces travaux montrent la complexité du plus grand réacteur chimique que constitue notre atmosphère terrestre et la multiplicité des facteurs et processus qui régissent les équilibres et déséquilibres, naturels ou non. Si la pollution atmosphérique était un problème local il y a quelques siècles, elle est devenue d'abord régionale dès que les émissions de polluants atmosphériques se sont propagées dans l'atmosphère et dorénavant elle peut être considérée comme un phénomène global ou intercontinental. En effet, il faudra considérer dans l'avenir les relations sources-récepteur non plus uniquement à l'échelle continentale mais prendre en compte les émissions d'autres continents.

Références

bibliographiques

1. U.S. National Academy of Sciences, ozone and other photochemical oxidants, Washington D.C., 1977
2. Atkinson R., Lloyd A.C., Evaluation of kinetic and mechanistic data for modelling of photochemical smog, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13, p315, 1984
3. Baulch D.A., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A., Watson R.T., Evaluation kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 9, p295, 1980
4. Carter W.P.L., Winer A.M., Darnall K.R., Pitts J.N., Somg chamber studies of temperature effects in photochemical smog, *Environ. Sci. Technol.*, 13, p1094, 1979.
5. Whitten G.Z., Hogo H., Johnson R.G., rapport de l'US EPA n°450/4-81-005a, janvier 1981
6. Whitten G.Z., Hogo H., rapport de l'US EPA n°450/4-81-031d, septembre 1981
7. Jeffries H.E., Sexton K.G., Salhi C.N., rapport de l'US EPA n°450/4-81-034, novembre 1981
8. Martinez J.R., Maxwell C., Javitz H.S., Baval R., Air pollution modeling and its applications, Vol. II, p199, C. de Wispelaere E., 1981
9. Stern R., Scherer B., Air pollution modeling and its applications, Vol. I, p681, C. de Wispelaere E., 1980
10. Coddeville P., Simulation au moyen d'un modèle lagrangien de la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques, DEA spécialité Spectrochimie, juillet 1986.
11. Coddeville P., Formation de l'ozone, polluant de la troposphère: étude expérimentale dans l'environnement et par modélisation lagrangienne, évaluation de l'impact de l'heure d'été sur la pollution photo-oxydante, thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 5 juillet 1989.
12. Coddeville P., Guillermo R., Déchaux J.C., Zimmermann V., Cazier F., Pollution photo-oxydante et modélisation lagrangienne. Campagne de mesures dans le Nord - Pas de Calais - Pollution Atmosphérique, 279-291, juillet-septembre 1990.
13. Coddeville P., Guillermo R., Déchaux J.C., Zimmermann V., Pollution photo-oxydante et modélisation lagrangienne. Validation du modèle EKMA au cours d'un épisode de smog photochimique mis en évidence lors de la campagne de mesures dans le bassin de Fos-Berre en 1987, Pollution Atmosphérique, 50-65, juillet-septembre 1992
14. Bugajny C., Elaboration d'une stratégie de contrôle de la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques dans la ville de Mexico, thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1, juillet 1990.

15. Le réseau national de mesure des retombées atmosphériques, *Pollution Atmosphérique*, n°115, p251, juillet septembre 1987.
16. Logan J.A., Prather M.J., Wofsy S.C., Elroy M.B.M., Tropospheric chemistry : a global perspective, *Journal of Geophysical Research*, 86, pp7210-7254, 1981.
17. Calvert J. G., Stockwell W. R., Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry., *Environmental Science and Technology*, 17, pp. 428-443, 1983.
18. Logan J. A., Nitrogen oxides in the troposphere; global and regional budgets., *Journal of Geophysical Research*, 88, pp. 10785-10807, 1983.
19. Calvert J. G., Lazrus A., Kok G. L., Heikes B. G., Walega J. G., Lind J., Cantrell C. A., Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere., *Nature*, 317, pp. 27-35, 1985.
20. Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques*, Ed. John Wiley & Sons, 1986.
21. Fangmeier A., Hadwiger-Fangmeier A., Eerden L. V. d., Jäger H.-J., Effects of atmospheric ammonia on vegetation-a review., *Environmental Pollution*, 86, pp. 43-82, 1994.
22. Schwartz, S. E., Acid deposition: unraveling a regional phenomenon., *Science*, 243, pp. 753-763, 1989.
23. Dambrine, E., Ulrich, E., Cénac, N., Durand, P., Gauquelin, T., Mirabel, P., Nys, C., Probst, A., Ranger, J., & Zéphoris, M., Atmospheric deposition in France and possible relation with forest decline., *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains.*, G. Landmann & M. Bonneau, eds., Springer, Berlin, pp. 177-199, 1995.
24. Probst, A., Fritz, B., & Viville, D., Mid-term trends in acid precipitation, streamwater chemistry and element budgets in the strengbach catchment (Vosges mountains, France)., *Water, Air and Soil Pollution*, 79, pp. 39-59, 1995.
25. Plaisance H., Etude de la composition chimique des précipitations en France à partir du réseau de mesures des retombées atmosphériques MERA, thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, décembre 1996.
26. Charron A., Caractérisation des retombées atmosphériques acides en zones rurales : étude des relations sources-récepteur et des moyens de mesures adaptés, thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, décembre 1999.
27. Livre blanc sur les pluies – première approche scientifique du problème en France, Secrétariat d'état à l'Environnement et à la Qualité de la Vie, juin 1984.
28. Smith R.A., *Air and Rain, the Beginnings of Chemical Climatology*, Longmans Green, London, 1872.
29. Barral, Premier mémoire sur les eaux de pluie recueillies à l'observatoire de Paris, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences*, Paris, 1852, tome 34, 824-834
30. Levy A., *Analyse de l'air. Annuaire de l'Observatoire de Montsouris, année 1877.* Ed. Gauthier-Villars, Paris.
31. Ulrich E., Williot B., *Les dépôts atmosphériques en France de 1850 à 1990*, ADEME/Office National des Forêts Ed., ISBN 2-90438-448-0, 154 p.,1993.
32. Bordas F., Desfemmes A., *La répartition et le transport des chlorures dans l'atmosphère*, *Comptes rendus des séances d l'Académie des Sciences*, juillet-décembre 1927, tome 185.

33. Carayon-Gentil A., Grissolet H., Jumel H., Pelletier J., Un problème d'actualité en matière d'hygiène publique : la pollution atmosphérique, *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie*, tome XXVIII, 1957, 82 (1), 1-45
34. 50 ans de surveillance de la qualité de l'air, *Pollution Atmosphérique*, novembre 2003.
35. Ludwig H., Die natürlichen wasser in ihren chemischen beziehungen zu luft und gesteinen. *Atmosphärwasser*, 1-29, 1862.
36. Meyrac V., Observations sur les eaux de pluie, des neiges et de rosées. *Compt. Rend.*, 34, 714-717, 1852.
37. Meetham A.R., natural removal of pollution from the atmosphere, *Q. J. R. met. Soc.*, 76, 359-371, 1950.
38. Enger J.J. and Eriksson E., Current data on the chemical composition of air and precipitation, *Tellus*, 7, 134-139, 1955.
39. Landmann G., Dépérissement des forêts et pollution atmosphérique, *Pollution Atmosphérique*, janvier-mars 1991, 64-69.
40. Dambrine, E., Ulrich, E., Cénac, N., Durand, P., Gauquelin, T., Mirabel, P., Nys, C., Probst, A., Ranger, J., & Zéphoris, M., Atmospheric deposition in France and possible relation with forest decline., *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains.*, G. Landmann & M. Bonneau, eds., Springer, Berlin, pp. 177-199, 1995.
41. Probst, A., Fritz, B., & Viville, D., Mid-term trends in acid precipitation, streamwater chemistry and element budgets in the strengbach catchment (Vosges mountains, France)., *Water, Air and Soil Pollution*, 79, pp. 39-59, 1995.
42. Heij G.J., Schneider T., Dutch Priority Programme on Acidification, second phase. Report N°200-09, National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, The Netherlands.
43. Landmann G., Dépérissement des forêts et pollution atmosphérique : ce que nous avons appris (programme DEFORPA 1984-1991), *Pollution Atmosphérique*, avril-juin 1991, 232-243.
44. Leduc R., Boulet G., Walsh P., Chem C., Dupont J., Paquin R., Ouimet R., Précipitations acides au Québec : état de la situation (1996). Rapport du Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, Sainte Foy, Canada, 1996.
45. Sigg L., Stumm W., Behra P., *Chimie des milieux aquatiques*. Editions Masson, Paris, 1992
46. Probst A., Massabiau J.L., Probst J.L., Fritz B., Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides : rôle de la végétation et du substratum, conséquences pour des populations de truites. Le cas des ruisseaux des Vosges. *C.R. de l'Académie des Sciences de Paris*, t 311, série II, 405-411, 1990.
47. Camuffo D., Del Monte M., Sabbioni C., Wetting deterioration and visual features of stone surfaces in urban area. *Atmos. Environ.*, 1982, 16 (9): 2253-9.
48. Camuffo D., The influence of run-off on weathering of monuments. *Atmos. Environ.*, 1984, 18 (10) : 2273-5.
49. Harrison, R.M., 1987: Acid rain-Scientific and technical advances. R. Perry, R.M. Harrison, J.N.B. Bell and J.N. Lester (editors), Selper Ltd, London.
50. Calvert, J.G., et W.R. Stockwell, 1984: The Mechanisms and rates of the gas phase oxidations of sulfur dioxide and the nitrogen oxides in the atmosphere. In

SO₂, NO₂, oxidation mechanisms- Atmospheric considerations, J.G. Calvert (Ed.), Butterworth, Boston, 1-62

51. Martin, L.R., 1984: Kinetic studies of sulfite oxidation in aqueous solutions. In SO₂, NO, and NO₂ oxidation mechanisms- Atmospheric considerations, Acid Precipitation Series, J.I. Teasley, Series Ed., Butterworth, Boston.
52. Hoffmann, M.R., et S.D. Boyce, 1983: Catalytic autooxidation of aqueous sulfur dioxide in relationship to atmospheric systems. *Environmental Science and Technology* 12, 147-153.
53. Hegg, D.A. et P.V. Hobbs, 1978: Oxidation of sulfur dioxide in aqueous systems with particular reference to the atmosphere. *Atmospheric Environment* 12, 241-253.
54. Kleinman, M.T., R.F. Phalen, R. Mannix, M. Azizian, et R. Walters, 1985: Influence of Fe and Mn ions on the incorporation of radioactive ³⁵SO₂ by sulfate aerosols. *Atmospheric Environment* 19, 607-620
55. Martin, L.R., et D.E. Damschen, 1981: Aqueous oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH. *Atmospheric Environment* 15, 1615-1621.
56. Mc Ardle, J.V., et M.R. Hoffmann 1983: Kinetics and mechanism of the oxidation of aquated sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH. *Journal of Physical Chemistry* 87, 5425-5429.
57. Kunen, S.M., A.L. Lazrus, G.L. Kok, et B.G. Heikes, 1983: Aqueous oxidation of SO₂ by hydrogen peroxide. *Journal of Geophysical Research* 88, 3671-3675.
58. Maahs, H.G., 1983: Kinetics and mechanism of the oxidation of S(IV) by ozone in aqueous solution with particular reference to SO₂ conversion in non urban tropospheric clouds. *Journal of Geophysical Research* 88, 10721-10726.
59. Finlayson-Pitts, B.J., et J.N. Pitts, 1986: *Atmospheric chemistry-Fundamentals and experimental techniques*. Wiley, New York.
60. Hamilton, R.S., et R.M. Harrison, 1991: *Highway pollution*. Elsevier, London.
61. Schwartz, S.E., 1984: Gas-aqueous reactions of sulfur and nitrogen oxides in liquid-water clouds. In SO₂, NO, and NO₂ oxidation mechanisms- Atmospheric considerations, J.G. Calvert, Ed., Acid Precipitation Series, Vol 3, J.L. Teasley, Ed., Butterworth, Boston.
62. Lee, Y.N., et S.E. Schwartz, 1983: Kinetics of oxidation of aqueous sulfur (IV) by nitrogen dioxide. In precipitation scavenging, dry deposition and resuspension, Vol.1, H.R. Pruppacher, R.G. Semonin, and W.G.N. Slinn, Eds., Elsevier, New York, 453-470.
63. Schryer, D.R., R.S. Rogowski, et W.R. Cofer , III, 1983: The reaction of nitrogen oxides with SO₂ in aqueous aerosols. *Atmospheric Environment* 17, 666.
64. Grosjean, D., 1982: Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air. *Environmental Science and Technology* 16, 1982.
65. Tani, B., S. Siegel, S.A. Johnson, et R. Kumar, 1983: X-ray diffraction investigation of atmospheric aerosols in the 0.3-1.0 μm aerodynamic size range. *Atmospheric Environment* 17, 2277-2283.
66. Gonar, E., Z. Levin, et D. Pardess, 1993: Determining the acidity and chemical composition of fog, haze and cloud droplets in Israël. *Atmospheric Environment* 27, 1821-1832.

67. Wolff, G.T., 1984: On the nature of nitrate in coarse continental aerosols. *Atmospheric Environment* 18, 977-981.
68. Sisterson, D.L., 1989: A method for evaluation of acidic sulfate and nitrate in precipitation. *Water, Air and Soil Pollution* 43, 61-72.
69. Graedel T.E., Goldberg K.I., Kinetics studies of raindrop chemistry .I. Inorganic and organic process, *J. Geophys. Res.*, 88, 10,865, 1983
70. N.Cenac, M.Zéphoris, Une décennie de surveillance de l'acidité des précipitations en France, Note technique n°29, Direction de la Météorologie Nationale, 1992
71. Plaisance H., S. Sauvage, P. Coddeville et R. Guillermo : A comparison of precipitation sensors used on the wet-only collectors. *Environmental Monitoring and Assessment* 51, 657-671,1998
72. Graham, R.C., J.K. Robertson, L. Schroder, et J. Lafemina: Atmospheric deposition sampler intercomparison. *Water, Air, and Soil Pollution* 37, 139-147, 1988
73. Winkler, P., S. Jobst, et C. Harder: Intercomparison of precipitation sensors and wet-only collectors. Report of Meteorological Observatory, 1988, Hamburg, Germany.
74. Stelson A. W., Seinfeld J. H. - Relative humidity and temperature dependance of the ammonium nitrate dissociation constant - 1982, *Atmospheric Environment*, 16, 983-992.
75. Andersen H. V., Hovmand M. F. - Measurements of ammonia and ammonium by denuder and filter pack. - 1994, *Atmospheric Environment*, 28, 21, 3495-3512
76. Matsumoto M., Okita T., Long term measurements of atmospheric gaseous and aerosol species using an annular denuder system in Nara, Japan., 1998, *Atmospheric Environment*, 32, 8, 1419-1425.
77. Ferm M., Method for determination of atmospheric ammonia, 1979, *Atmospheric Environment*, 13, 1385-1393.
78. Possanzini M., Febo A., Liberty A., New design of a high performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants, 1983, *Atmospheric Environment*, 17, 2605-2610.
79. Allegrini I., Santis F. D., Palo V. D., Febo A., Perrino C., Possanzini M., Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere, 1987, *The Science of the total Environment*, 67, 1-16.
80. Koutrakis P., Wolfson J. M., Slater J. M., Brauer J. M., Spengler J. D., Evaluation of an annular denuder/filter pack system to collect Acidic aerosols and gases, 1988, *Environmental Science & Technology*, 22, 1463-1468.
81. Koutrakis P., Sioutas C., Ferguson S. T., Wolfson J. M., Development and evaluation of a glass honeycomb denuder/filter pack system to collect atmospheric gases and particles, 1993, *Environmental Science & Technology*, 27, 2497-2501.
82. Sioutas C., Wang P. Y., Ferguson S. T., Koutrakis P., Laboratory and field evaluation of an improved glass honeycomb denuder/filter pack sampler, 1996, *Atmospheric Environment*, 30, 6, 885-895.
83. Coutant R. W., Effect of environmental variables on collection of atmospheric sulfate., *Environmental Science and Technology*, 11, pp. 873-878, 1977.
84. Pierson W. R., Brachaczek W. W., Korniski T. J., Truex T. J. & Butler J. W., Artifact formation of sulfate, nitrate, and hydrogen ion on backup filters :

- Allegheny Mountain Experiment., *Journal of the Air Pollution Control Association*, 30, pp. 30-34, 1980.
85. Appel B. R., Tokiwa Y., Haik M. & Kothny E. L., Artifact particulate sulfate and nitrate formation on filter media., *Atmospheric Environment*, 18, pp. 409-416, 1984.
 86. Lipfert F. W., Filter artifact associated with particulate measurements : recent evidence and effects on statistical relationships., *Atmospheric Environment*, 28, pp. 3233-3249, 1994.
 87. Batterman S., Osak I. & Gelman, C., SO₂ sorption characteristics of air sampling filter media using a new laboratory test., *Atmospheric Environment*, 31, pp. 1041-1047, 1997.
 88. Sickles J. E. I., Hodson L. L., Retention of sulfur dioxide by nylon filters, *Atmospheric Environment*, 33, pp. 2423-2426, 1999.
 89. Anlauf K. G., Wiebe H. A. & Fellin, P., Characterization of several integrative sampling methods for nitric acid, sulphur dioxide and atmospheric particles., *Journal of Air Pollution Control Association*, 36, pp. 715-723, 1986.
 90. Eldred R. A. & Cahill T. A., Sulfate artifact from SO₂ and alkaline soil., *Environmental Science and Technology*, 31, pp. 1320-1324, 1997.
 91. Chow J. C., Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 45, pp. 320-382, 1995.
 92. Stelson A. W., & Seinfeld J. H., Relative humidity and pH dependence of the vapor pressure of ammonium nitrate-nitric acid solutions at 25° C., *Atmospheric Environment*, 16, pp. 993-1000, 1982a.
 93. Stelson A. W. & Seinfeld, J. H., Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant., *Atmospheric Environment*, 16, pp. 983-992, 1982b.
 94. Pio C. A. & Harrison, R. M., The equilibrium of ammonium chloride aerosol with gaseous hydrochloric acid and ammonia under tropospheric conditions., *Atmospheric Environment*, 21, pp. 1243-1246, 1987.
 95. Bassett M. E. & Seinfeld, J. H., Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosols - II. Particle size analysis., *Atmospheric Environment*, 18, pp. 1163-1170, 1984.
 96. Bassett M. & Seinfeld, J. H., Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosols., *Atmospheric Environment*, 17, pp. 2237-2252, 1983.
 97. Dasch J. M., Cadle S. H., Kennedy K. G. & Mulawa, P. A., Comparison of annular denuders and filter packs for atmospheric sampling., *Atmospheric Environment*, 23, pp. 2775-2782, 1989.
 98. Allegrini I., Montagnoli, M. & Sparapani R., Evaluation of gas phase and particulate components relevant to polar tropospheric processes., *Internal Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 55, pp. 267-283, 1994.
 99. Harrison R. M. & Kitto, A. M. N., Field intercomparison of filter-pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants., *Atmospheric Environment*, 24A, pp. 2633-2640, 1990.
 100. Ye Y., Tsai C.-J., Pui D. Y. H. & Lewis C. W., Particle transmission characteristics of an annular denuder ambient sampling system, *Aerosol Science and Technology*, 14, pp. 102-111, 1991.

101. Sauvage S., Coddeville P., Garcia-Fouqué S., Hersin J.M., Etude de faisabilité des mesures d'espèces ammoniacuées en milieu rural, rapport de marché ADEME n° 9962063, octobre 2001.
102. Sauvage S., Coddeville P., Programme MERA : mesures des retombées atmosphériques (2003), rapport de marché ADEME n° °362012, juin 2005.
103. Brauer M., Koutrakis P., Wolfson J. M. & Spengler J. D., Evaluation of the gas collection of an annular denuder system under simulated atmospheric conditions, *Atmospheric Environment*, 23, pp. 1981-1989, 1989.
104. Sickles J. E. I., Hodson L. L., McClenny W. A., Paur R. J., Ellestad T. G., Mulik J. D., Anlauf K. G., Wiebe H. A., Mackay G. I., Schiff H. I., Bubacz D. K., Field comparison of methods for the measurements of gaseous and particulate contributors to acidic dry deposition., *Atmospheric Environment*, 24A, pp. 155-165, 1990.
105. Sickles J. E. I., Hodson L. L., Vorburger L. M., Evaluation of the filter pack for long-duration sampling of ambient air., *Atmospheric Environment*, 33, pp. 2187-2202, 1999.
106. John W., Wall S. M., Ondo J. L., Winklmayr W., Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol., *Atmospheric Environment*, 24A, pp. 2349-2359, 1990
107. Horvath H., Kasahara M., Pesava P., The size distribution and composition of the atmospheric aerosol at a rural and nearby urban location., *Journal of Aerosol Science*, 27, pp. 417-435, 1996.
108. Tsai C.J., Huang H.Y., Atmospheric aerosol sampling by an annular denuder system and a high-volume PM10 sampler., *Environment International*, 21, pp. 283-291, 1995.
109. Tsai C.J., Perng S.N., Artifacts of ionic species for hi-vol PM10 and PM10 dichotomous samplers., *Atmospheric Environment*, 32, pp. 1605-1613, 1998.
110. Eatough D.J., Lewis L.J., Eatough M., Lewis E.A., Sampling artifacts in the determination of particulate sulfate and SO₂(g) in the Desert Southwest using Filterpack samplers., *Environmental Science and Technology*, 29, pp. 787-791, 1995.
111. Semb A., Andreasson K., Hanssen J. E., Lövblad G., Tykesson A., Vavihill field intercomparison of samplers for sulphur dioxide and sulphate in air., Report of NILU (Norwegian Institute for Air Research), EMEP/CCC-Report 4/91, 1991.
112. Makkonen U., Junnto S., Field comparison of measurement methods for sulfur dioxide and aerosol sulphate, *Atmospheric Environment*, 31, pp. 983-990, 1997.
113. Norme française ENV 13005, guide pour l'expression de l'incertitude de mesure, 1999, 105p.
114. Norme ISO 5725. Application de la statistique – Exactitude des résultats et méthodes de mesure, 1994.
115. Seinfeld, J. H., *Atmospheric chemistry and physics of air pollution.*, John Wiley & Sons, Pasadena, California, pp. Pages, 1986.
116. Epstein C. B., Oppenheimer M., Empirical relation between sulphur dioxide emissions and acid deposition derived from monthly data, *Nature*, 323, pp. 245-247, 1986.
117. Vong R. J., Moseholm L., Covert D. S., Sampson P. D., O'Loughlin J. F., Stevenson M. N., Charlson R. J., Zoller W. H., Larson T. V., Changes in rainwater

- acidity with closure of a copper smelter., *Journal of Geophysical Research*, 93, pp. 7169-7179, 1988.
118. Zeng Y., Hopke P. K., A study of the sources of acid precipitation in Ontario, Canada., *Atmospheric Environment*, 23, pp. 1499-1509, 1989.
 119. Hilst G. R., Chapman E. G., Source-receptor relationships for wet SO_4^{2-} and NO_3^- production, *Atmospheric Environment*, 24A, pp. 1889-1901, 1990.
 120. Gao N., Cheng M.-D., Hopke P. K., Potential source contribution function analysis and source apportionment of sulfur species measured at Rubidoux, CA during the Southern California Air Quality Study, 1987, *Analytica Chimica Acta*, 277, pp. 369-380, 1993.
 121. Brook J. R., Samson P. J., Sillman S., The relationship between upwind SO_2 emissions and SO_4^{2-} concentrations in precipitation at six sites in the Eastern U.S.A., *Atmospheric Environment*, 27A, pp. 1765-1779, 1993.
 122. Rodhe H., Crutzen P., Vanderpol A., Formation of sulfuric and nitric acid in the atmosphere during long range transport, *Tellus B*, 33, pp. 132-141, 1981.
 123. Clark P. A., Fisher B. E. A., Scriven R. A., The wet deposition of sulphate and its relationship to sulphur dioxide emissions., *Atmospheric Environment*, 21, pp. 1125-1131, 1987.
 124. Moody J. L., Samson P. J., The influence of atmospheric transport on precipitation chemistry at two sites in the midwestern United States., *Atmospheric Environment*, 23, pp. 2117-2132, 1989.
 125. Moody J. L., The influence of meteorology on precipitation chemistry at selected sites in the eastern United States, thèse, University of Michigan, Michigan, 1986.
 126. Loye-Pilot M. D., Morelli J., Fluctuations of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming aerosols., *Journal of Aerosol Science*, 19, pp. 577-585, 1988.
 127. Colin J. L., Renard D., Lescoat V., Jaffrezo J. L., Relationship between rain and snow acidity and air mass trajectory in Eastern France., *Atmospheric Environment*, 23, pp. 1487-1498, 1989.
 128. Stohl, A., & Scheifinger, H., A weather pattern classification by trajectory clustering, *Meteorologische Zeitschrift*, 6, pp. 333-336, 1994.
 129. Ashbaugh, L. L., A statistical trajectory technique for determining air pollution source regions, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 33, pp. 1096-1098, 1983.
 130. Seibert P., Kromp-Kolb H., Baltensperger U., Jost D. T., Schwikowski M., Kasper, A., Puxbaum H., Trajectory analysis of aerosol measurements at high alpine sites., *Proc. of EUROTRAC Symposium' 94*, ed. P. M. Borrell, P. Borrell, T. Cvitas & W. Seiler, Academic Publishing bv, The Hague, Garmish-Partenkirchen, Germany, pp. 689-693, 1994.
 131. Stohl A., Trajectory statistics- A new method to establish source -receptor relationships of air pollutants and its application to the transport of particulate sulfate in Europe., *Atmospheric Environment*, 30, pp. 579-587, 1996.
 132. Munn, R. E., Likens, G. E., Weisman, B., Hornbeck, J. W., Martin, C. W., & Bormann, F. H., A meteorological analysis of the precipitation chemistry event samples at Hubbard brook (N.H.), *Atmospheric Environment*, 18, pp. 2775-2779, 1984.

133. Ashbaugh L. L., Malm W. C., Sadeh, W. Z., A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon national park, *Atmospheric Environment*, 19, pp. 1263-1270, 1985.
134. Poirot R. L., Wishinski P. R., Visibility, sulfate and air mass history associated with the summertime aerosol in northern Vermont, *Atmospheric Environment*, 20, pp. 1457-1469, 1986.
135. Hernandez E., Rua A., Mendez R., Gimeno L., Finding regions of influence on SO₂ and SO₄²⁻ concentration measurements at four sites in Spain, *Annales Geophysicae*, 14, pp. 853-863, 1996.
136. Gao N., Cheng M. D., Hopke P. K., Receptor modelling of airborne ionic species collected in Scaqs., *Atmospheric Environment*, 28, pp. 1447-1470, 1994.
137. Gao N., Hopke P. K., & Reid N. W., Possible sources for some trace elements found in airborne particles and precipitation in Dorset, Ontario., *Journal of the Air and waste Management Association*, 46, pp. 1035-1047, 1996.
138. Comrie, A. C., Tracking ozone : air-mass trajectories and pollutant source regions influencing ozone in Pennsylvania forests., *Annals of the Association of American Geographers*, 84, pp. 635-651, 1994.
139. Stohl A., Kromp-Kolb H., Origin of ozone in Vienna and surroundings, Austria., *Atmospheric Environment*, 28, pp. 1255-1266, 1994.
140. Polissar A. V., Hopke P. K., Paatero P., Kaufmann Y. J., Hall, D. K., Bodhaine B. A., Dutton E. G., Harris J. M., The aerosol at Barrow, Alaska: long-term trends and source locations., *Atmospheric Environment*, 33, pp. 2441-2458, 1999.
141. Malm W. C., Johnson C. E., Bresch J. F., Application of principal component analysis for purposes of identifying source-receptor relationships, *Receptor methods for source apportionment : real world issues and application*, Pittsburgh, 1986.
142. Sirois A., Bottenheim J. W., Use of backward trajectories to interpret the 5-year record of PAN and O₃ ambient air concentrations at Kejimikujik National Park, Nova Scotia., *Journal of Geophysical Research*, 100, pp. 2867-2881, 1995.
143. Vasconcelos L. A. D. P., Kahl J. D. W., Liu D., Macias E. S., White W. H., Spatial resolution of a transport inversion technique., *Journal of Geophysical Research*, 101, pp. 19337-19342, 1996a.
144. Hopke P. K., Barrie L. A., Li S. M., Cheng M. D., Li C., Xie Y., Possible sources and preferred pathways for biogenic and non-sea-salt sulfur for the high Arctic., *Journal of Geophysical Research*, 100, pp. 16595-16603, 1995a.
145. Cheng M.-D., Hopke P. K., Barrie L., Rippe A., Olson M., Landsberger S., Qualitative determination of source regions of aerosol in Canadian high Arctic., *Environmental Science and Technology*, 27, pp. 2063-2071, 1993a.
146. Hopke P. K., Li C. L., Ciszek W., Landsberger S., The use of bootstrapping to estimate conditional probability fields for source locations of airborne pollutants., *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 30, pp. 69-79, 1995b.
147. Xie Y.L., Hopke P. K., Paatero P., Barrie L. A., Li S.M., Locations and preferred pathways of possible sources of Arctic aerosol., *Atmospheric Environment*, 33, pp. 2229-2239, 1999.
148. Seibert P., Kromp-Kolb H., Baltensperger U., Jost D. T., Schwikowski M., Kasper A., Puxbaum, H., Trajectory analysis of aerosol measurements at high alpine sites., *Proc. of EUROTRAC Symposium' 94*, ed. P. M. Borrell, P. Borrell, T.

- Cvitas & W. Seiler, Academic Publishing bv, The Hague, Garmish-Partenkirchen, Germany, pp. 689-693, 1994.
149. Virkkula, A., M. Makinen, R. Hillamo et A. Stohl, Atmospheric aerosol in the Finnish Arctic : Particle number concentrations, chemical characteristics, and source analysis. *Water, Air and Soil Pollution* 85, 1995.
 150. Wotawa, G., et H. Kröger, Testing the ability of trajectory statistics to reproduce emission inventories of air pollutants in cases of negligible measurement and transport errors. *Atmospheric Environment* 33, 3037-3043, 1999.
 151. Plaisance H., Galloo J.C., Guillermo R., Source identification and variation in the chemical composition of precipitation at two rural sites in France, *The Science of the Total Environment*, 206, p79-93, 1997.
 152. Charron A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J.C. Galloo et R. Guillermo, Intercomparison between three receptor-oriented models applied to acidic species in precipitation. *The Science of the Total Environment* 223, 53-63, 1998.
 153. Charron A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J.C. Galloo et R. Guillermo, A study of the source-receptor relationships influencing the acidity of precipitation collected at a rural site in France. *Atmospheric Environment* 34, 3665-3674, 2000.
 154. Wojcik, G. S., & Chang, J. S., A re-evaluation of sulfur budgets, lifetimes, and scavenging ratios for eastern north America, *Journal of atmospheric chemistry*, 26, pp. 109-145, 1997.
 155. Van Leeuwen, E. P., Draaijers, G. P. J., & Erisman, J. W., Mapping wet deposition of acidifying components and base cations over Europe using measurements, *Atmospheric Environment*, 30, pp. 2495-2511, 1996.
 156. Coude-Gaussen, G., Rognon, P., Bergametti, G., Gomes, L., Strauss, B., Gros, J. M., & Coustumer, M. N. L., Saharan dust on Fuerteventura island (Canaries) : chemical and mineralogical characteristics, air mass trajectories, and probable sources., *Journal of Geophysical Research*, 92, pp. 9753-9771, 1987.
 157. Sequeira, R., On the large-scale impact of arid dust on precipitation chemistry of the continental northern hemisphere., *Atmospheric Environment*, 27A, pp. 1553-1565, 1993.
 158. Losno, R., Bergametti, G., Carlier, P., & Mouvier, G., Major ions in marine rainwater with attention to sources of alkaline and acidic species., *Atmospheric Environment*, 25A, pp. 763-770, 1991.
 159. Maupetit, F., & Delmas, R. J., Snow chemistry of high altitude glaciers in the French Alps, *Tellus*, 46B, pp. 304-324, 1994.
 160. Barrett, K. O., Seland, A., Foss, A., Mylona, S., Sandnes, H., Styve, H., & Tarrason, L., European transboundary acidifying air pollution., Report of Meteorological Synthesizing Centre-West, The Norwegian Meteorological Institute, No. 1/95, Oslo, Norway, 1995.
 161. Simmonds P.G., Seuring S., Nickless G., Derwent R.G., *Atmos Chem* 28:45, 1997.

Annexes : Outils statistiques

A) Test des signes

Le test des signes est un test non paramétrique servant à tester si une population tend à avoir des valeurs plus grandes que celles d'une autre population. Il n'a aucune exigence sur la distribution des échantillons et peut être conduit lorsqu'il y a des valeurs inférieures à la limite de détection.

- Soit n paires d'observations $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$

Pour chaque paire (x_i, y_i) , on fait une comparaison suivant la grandeur relative de x_i par rapport à y_i . On ne considère que le signe de la différence $D_i = x_i - y_i$.

B est le nombre de paires pour lesquelles $x_i > y_i$ ou $D_i > 0$.

On soustrait de la taille de l'échantillon les paires pour lesquelles $D_i = 0$. On tient compte uniquement des paires qui présentent une différence (positive ou négative). On note m ce nombre de paire.

- Hypothèses :

H_0 : la médiane des différences est nulle (ou le nombre des différences positives est approximativement égal au nombre des différences négatives).

H_A : la médiane des différences n'est pas égale à 0.

- Règles de décision : H_0 est rejetée et H_A acceptée au seuil α si : $B \leq l - 1$ ou $B \geq u$

où l et u sont des entiers, fonction de m et α tabulés.

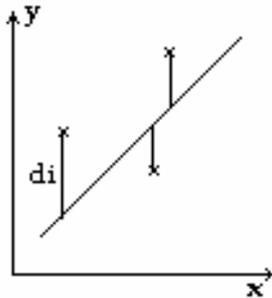
Table des l et u (Gilbert, 1987)

n	α				n	α			
	0.05		0.01			0.05		0.01	
	l	u	l	u		l	u	l	u
5	-	-	-	-	41	14	28	12	30
6	1	6	-	-	42	15	28	13	30
7	1	7	-	-	43	15	29	13	31
8	1	8	1	8	44	16	29	14	31
9	2	8	1	9	45	16	30	14	32
10	2	9	1	10	46	16	31	14	33
11	2	10	1	11	47	17	31	15	33
12	3	10	2	11	48	17	32	15	34
13	3	11	2	12	49	18	32	16	34
14	3	12	2	13	50	18	33	16	35
15	4	12	3	13	51	19	33	16	36
16	4	13	3	14	52	19	34	17	36
17	5	13	3	15	53	19	35	17	37
18	5	14	4	15	54	20	35	18	37
19	5	15	4	16	55	20	36	18	38
20	6	15	4	17	56	21	36	18	39
21	6	16	5	17	57	21	37	19	39
22	6	17	5	18	58	22	37	19	40
23	7	17	5	19	59	22	38	20	40
24	7	18	6	19	60	22	39	20	41
25	8	18	6	20	61	23	39	21	41
26	8	19	7	20	62	23	40	21	42
27	8	20	7	21	63	24	40	21	43
28	9	20	7	22	64	24	41	22	43
29	9	21	8	22	65	25	41	22	44
30	10	21	8	23	66	25	42	23	44
31	10	22	8	24	67	26	42	23	45
32	10	23	9	24	68	26	43	23	46
33	11	23	9	25	69	26	44	24	46
34	11	24	10	25	70	27	44	24	47
35	12	24	10	26	71	27	45	25	47
36	12	25	10	27	72	28	45	25	48
37	13	25	11	27	73	28	46	26	48
38	13	26	11	28	74	29	46	26	49
39	13	27	12	28	75	29	47	26	50
40	14	27	12	29					

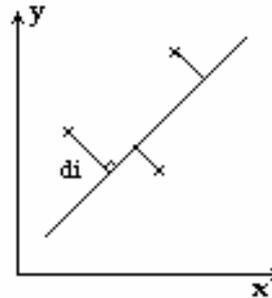
B) Régression linéaire orthogonale

Cette méthode tient compte de l'existence d'incertitudes pour les deux séries de données (x_1, x_2, \dots, x_n) et (y_1, y_2, \dots, y_n) . La somme $\sum d_i^2$ est minimisée dans les deux directions. La figure ci-après compare le principe de l'évaluation de la droite par cette méthode avec celui de la méthode des moindres carrés.

a: moindres carrés



b: régression orthogonale



Les estimations b et a des paramètres de la droite de régression sont calculées en utilisant les formules suivantes,

$$b = \frac{\text{Var}(y) - \text{Var}(x) + \sqrt{(\text{Var}(x) - \text{Var}(y))^2 + 4\text{Cov}^2(xy)}}{2\text{Cov}(xy)}$$

$$a = \bar{y} - b.\bar{x} \quad \text{où } \bar{y} \text{ et } \bar{x} \text{ sont les moyennes.}$$

C) Test de D'Agostino (Gilbert, 1987)

Par définition, la loi de distribution de X , correspondant à une série de données x_1, x_2, \dots , est log normale si la distribution de $Y = \ln(X-\tau)$, correspondant à une série de données $y_1 = \ln(x_1 - \tau), y_2 = \ln(x_2 - \tau), \dots$, est normale.

Le test de D'Agostino permet de tester l'hypothèse nulle de normalité ou de log normalité pour des échantillons de taille supérieure ou égale à 50. L'hypothèse nulle de log normalité est testée en transformant les données ($y_i = \ln x_i$).

Le test est conduit de la façon suivante :

- Nous disposons de $n > 50$ données x_1, x_2, \dots, x_n ,
- L'hypothèse nulle est testée :
 H_0 , hypothèse nulle : la distribution est log normale,
 H_A , hypothèse alternative : la distribution n'est pas log normale,
- Les données sont classées par ordre croissant : $x_{(1)} < x_{(2)} < \dots < x_{(n)}$,
- La valeur D est calculée comme suit.

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n (i - \frac{1}{2}(n+1)) \cdot x_i}{n^2 s} \quad \text{où} \quad S = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{et } \bar{x} \text{ moyenne}$$

- D est transformé en Y :

$$Y = \frac{D - 0,28209479}{0,02998598 / \sqrt{n}}$$

Si Y est proche ou égal à zéro, la distribution des données s'approche d'une loi normale ou d'une loi log normale pour les données transformées.

- On rejette l'hypothèse nulle, pour un intervalle de confiance α , si Y est inférieur au $\alpha/2$ quantile ou supérieur au $1 - (\alpha/2)$ quantile de la distribution de Y . Les quantiles de Y sont tabulés

• Résultats du test pour les échantillons de pluie

Pour $n=396$: $Y \in [-2,27-1,63]$ et pour $n=353$: $Y \in [-2,29-1,61]$, condition pour que la distribution soit log normale pour un intervalle de confiance à 95%

	n	valeur de Y loi normale	valeur de Y loi log normale
H ⁺	396	-80,9	-2,8
nss-SO ₄ ²⁻	396	-39,9	-1,7
NO ₃ ⁻	396	-46,7	-8,3
NH ₄ ⁺	396	-26,6	-1,5
nss-Ca ²⁺	396	-45,6	-2,3
SO ₂	353	-42,8	-8,8
SO ₄ ²⁻ particulaire	353	-17,0	-11,4

Quantiles de Y

n	Y _{0.005}	Y _{0.01}	Y _{0.025}	Y _{0.05}	Y _{0.10}	Y _{0.90}	Y _{0.95}	Y _{0.975}	Y _{0.99}	Y _{0.995}
50	-3.949	-3.442	-2.757	-2.220	-1.661	0.759	0.923	1.038	1.140	1.192
60	-3.846	-3.360	-2.699	-2.179	-1.634	0.807	0.986	1.115	1.236	1.301
70	-3.762	-3.293	-2.652	-2.146	-1.612	0.844	1.036	1.176	1.312	1.388
80	-3.693	-3.237	-2.613	-2.118	-1.594	0.874	1.076	1.226	1.374	1.459
90	-3.635	-3.100	-2.580	-2.095	-1.579	0.899	1.109	1.268	1.426	1.518
100	-3.584	-3.150	-2.552	-2.075	-1.566	0.920	1.137	1.303	1.470	1.569
150	-3.409	-3.009	-2.452	-2.004	-1.520	0.990	1.233	1.423	1.623	1.746
200	-3.302	-2.922	-2.391	-1.960	-1.491	1.032	1.290	1.496	1.715	1.853
250	-3.227	-2.861	-2.348	-1.926	-1.471	1.060	1.328	1.545	1.779	1.927
300	-3.172	-2.816	-2.316	-1.906	-1.456	1.080	1.357	1.528	1.826	1.983
350	-3.129	-2.781	-2.291	-1.888	-1.444	1.096	1.379	1.610	1.863	2.026
400	-3.094	-2.753	-2.270	-1.873	-1.434	1.108	1.396	1.633	1.893	2.061
450	-3.064	-2.729	-2.253	-1.861	-1.426	1.119	1.411	1.652	1.918	2.090
500	-3.040	-2.709	-2.239	-1.850	-1.419	1.127	1.423	1.668	1.938	2.114
550	-3.019	-2.691	-2.226	-1.841	-1.413	1.135	1.434	1.682	1.957	2.136
600	-3.000	-2.676	-2.215	-1.833	-1.408	1.141	1.443	1.694	1.972	2.154
650	-2.984	-2.663	-2.206	-1.826	-1.403	1.147	1.451	1.704	1.986	2.171
700	-2.969	-2.651	-2.197	-1.820	-1.399	1.152	1.458	1.714	1.999	2.185
750	-2.956	-2.640	-2.189	-1.814	-1.395	1.157	1.465	1.722	2.010	2.199
800	-2.944	-2.630	-2.182	-1.809	-1.392	1.161	1.471	1.730	2.020	2.211
850	-2.933	-2.621	-2.176	-1.804	-1.389	1.165	1.476	1.737	2.029	2.221
900	-2.923	-2.613	-2.170	-1.800	-1.386	1.168	1.481	1.743	2.037	2.231
950	-2.914	-2.605	-2.164	-1.796	-1.383	1.171	1.485	1.749	2.045	2.241
1000	-2.906	-2.599	-2.159	-1.792	-1.381	1.174	1.489	1.754	2.052	2.249

D) « Estimateurs non biaisés de variance minimum » (Gilbert, 1987)

On considère n valeurs x_i , on calcule $y_i = \ln x_i$

$$\hat{\mu}_1 = \exp(\bar{y}) \cdot \psi_n \left(\frac{S_y^2}{2} \right)$$

avec
$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

$$S_y^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

$\psi_n(t)$ est la série infinie tabulée, $t = \frac{S_y^2}{2}$

$$\psi_n(t) = 1 + \frac{(n-1)t}{n} + \frac{(n-1)^3 t^2}{2!n^2(n+1)} + \frac{(n-1)^5 t^3}{3!n^3(n+1)(n+3)} + \frac{(n-1)^7 t^4}{4!n^4(n+1)(n+3)(n+5)} + \dots$$

Table des $\psi_n(t)$

t	2	5	8	10	13	15	20	25	30	50	70	90	100	150	200	500	∞
0.05	1.025	1.041	1.045	1.046	1.047	1.048	1.048	1.049	1.049	1.050	1.050	1.051	1.051	1.051	1.051	1.051	1.051
0.10	1.050	1.082	1.091	1.093	1.096	1.097	1.099	1.100	1.101	1.103	1.103	1.104	1.104	1.104	1.104	1.105	1.105
0.15	1.076	1.125	1.138	1.143	1.147	1.149	1.152	1.154	1.155	1.158	1.159	1.160	1.160	1.160	1.161	1.161	1.162
0.20	1.102	1.169	1.187	1.194	1.200	1.203	1.207	1.210	1.212	1.216	1.217	1.218	1.218	1.219	1.220	1.221	1.221
0.25	1.128	1.214	1.238	1.247	1.255	1.259	1.265	1.268	1.271	1.276	1.278	1.280	1.280	1.281	1.282	1.283	1.284
0.30	1.154	1.260	1.291	1.302	1.312	1.317	1.325	1.330	1.333	1.340	1.342	1.344	1.345	1.346	1.347	1.349	1.350
0.35	1.180	1.307	1.345	1.359	1.372	1.378	1.387	1.393	1.398	1.406	1.410	1.412	1.412	1.415	1.416	1.418	1.419
0.40	1.207	1.356	1.401	1.418	1.433	1.441	1.453	1.460	1.465	1.476	1.480	1.483	1.484	1.486	1.488	1.490	1.492
0.45	1.234	1.406	1.459	1.479	1.498	1.506	1.521	1.530	1.536	1.548	1.554	1.557	1.558	1.562	1.563	1.566	1.568
0.50	1.261	1.457	1.519	1.542	1.564	1.574	1.592	1.602	1.610	1.625	1.631	1.635	1.637	1.641	1.643	1.646	1.649
0.55	1.288	1.509	1.581	1.608	1.633	1.645	1.666	1.678	1.687	1.705	1.713	1.717	1.719	1.724	1.726	1.730	1.733
0.60	1.315	1.563	1.645	1.675	1.705	1.719	1.743	1.757	1.768	1.789	1.798	1.803	1.805	1.811	1.814	1.819	1.822
0.65	1.343	1.618	1.711	1.746	1.780	1.796	1.823	1.840	1.852	1.876	1.887	1.893	1.896	1.902	1.905	1.912	1.916
0.70	1.371	1.675	1.779	1.818	1.857	1.876	1.907	1.926	1.940	1.968	1.981	1.988	1.990	1.998	2.002	2.009	2.014
0.75	1.399	1.733	1.849	1.894	1.938	1.958	1.994	2.016	2.032	2.064	2.079	2.087	2.090	2.099	2.103	2.111	2.117
0.80	1.427	1.792	1.922	1.971	2.021	2.045	2.085	2.110	2.128	2.165	2.182	2.191	2.194	2.205	2.210	2.219	2.226
0.85	1.456	1.853	1.996	2.052	2.108	2.134	2.179	2.208	2.228	2.270	2.289	2.300	2.304	2.316	2.322	2.332	2.340
0.90	1.485	1.915	2.074	2.135	2.197	2.227	2.278	2.310	2.333	2.381	2.402	2.414	2.419	2.432	2.439	2.451	2.460
0.95	1.514	1.979	2.153	2.221	2.291	2.323	2.380	2.417	2.442	2.496	2.521	2.534	2.540	2.554	2.562	2.578	2.586
1.00	1.543	2.044	2.235	2.310	2.387	2.424	2.487	2.528	2.556	2.617	2.644	2.660	2.666	2.683	2.692	2.718	2.718
1.05	1.573	2.111	2.320	2.403	2.487	2.528	2.598	2.644	2.676	2.744	2.774	2.792	2.798	2.818	2.828	2.865	2.858
1.10	1.602	2.180	2.407	2.498	2.591	2.636	2.714	2.765	2.800	2.876	2.911	2.930	2.938	2.959	2.970	2.990	3.004
1.15	1.632	2.250	2.497	2.596	2.698	2.748	2.834	2.891	2.930	3.014	3.053	3.076	3.083	3.108	3.120	3.143	3.158
1.20	1.662	2.321	2.589	2.698	2.810	2.864	2.960	3.022	3.066	3.159	3.203	3.228	3.237	3.263	3.277	3.303	3.320
1.25	1.693	2.395	2.685	2.803	2.926	2.985	3.090	3.159	3.207	3.311	3.359	3.387	3.397	3.427	3.442	3.471	3.490
1.30	1.724	2.470	2.783	2.911	3.045	3.111	3.226	3.301	3.354	3.470	3.523	3.554	3.565	3.599	3.616	3.648	3.669
1.35	1.754	2.547	2.884	3.023	3.169	3.241	3.367	3.450	3.508	3.636	3.695	3.729	3.741	3.779	3.798	3.833	3.857
1.40	1.786	2.626	2.988	3.139	3.298	3.376	3.514	3.604	3.669	3.809	3.875	3.912	3.926	3.968	3.989	4.028	4.055
1.45	1.817	2.706	3.096	3.259	3.431	3.515	3.666	3.766	3.836	3.991	4.063	4.105	4.120	4.166	4.189	4.233	4.263
1.50	1.849	2.788	3.206	3.382	3.569	3.661	3.825	3.933	4.011	4.181	4.260	4.306	4.323	4.374	4.400	4.448	4.482
1.55	1.880	2.873	3.320	3.510	3.711	3.811	3.990	4.108	4.193	4.379	4.467	4.518	4.536	4.592	4.621	4.675	4.712
1.60	1.913	2.959	3.437	3.642	3.859	3.967	4.161	4.291	4.383	4.587	4.683	4.739	4.759	4.821	4.853	4.912	4.953
1.65	1.945	3.047	3.558	3.777	4.012	4.129	4.339	4.480	4.581	4.804	4.910	4.971	4.993	5.061	5.097	5.162	5.207
1.70	1.977	3.137	3.682	3.918	4.171	4.297	4.525	4.678	4.787	5.031	5.147	5.215	5.239	5.314	5.352	5.424	5.474
1.75	2.010	3.229	3.810	4.062	4.334	4.471	4.717	4.883	5.003	5.269	5.395	5.469	5.496	5.578	5.621	5.700	5.755
1.80	2.043	3.323	3.942	4.212	4.504	4.651	4.917	5.097	5.228	5.517	5.655	5.736	5.766	5.856	5.903	6.000	6.050
1.85	2.077	3.420	4.077	4.366	4.680	4.838	5.125	5.320	5.461	5.776	5.928	6.016	6.048	6.147	6.198	6.294	6.350
1.90	2.110	3.518	4.216	4.525	4.861	5.031	5.341	5.552	5.705	6.048	6.212	6.309	6.344	6.453	6.509	6.613	6.686
1.95	2.144	3.619	4.359	4.688	5.049	5.232	5.566	5.794	5.959	6.331	6.511	6.616	6.655	6.773	6.834	6.949	7.029
2.00	2.178	3.721	4.506	4.857	5.243	5.439	5.799	6.045	6.224	6.628	6.823	6.938	6.980	7.109	7.176	7.302	7.389

E) Test des rangs de Spearman

Le coefficient de corrélation de Spearman est une mesure de corrélation non paramétrique. Il sert à déterminer la relation qui existe entre deux séries de données. L'avantage de ce test est de ne pas faire d'hypothèse de base sur la forme de la distribution de la population d'où sont tirés les échantillons.

- Soient (x_1, x_2, \dots, x_n) et (y_1, y_2, \dots, y_n) deux échantillons de taille n .
- On pose l'hypothèse H_0 d'indépendance mutuelle de x et de y .

H_0 : x et y sont mutuellement indépendants

H_1 : il y a soit une corrélation positive soit une corrélation négative entre x et y .

On rejette H_0 au seuil de signification α si $\rho > t_{n, 1 - \alpha/2}$ ou $\rho < t_{n, \alpha/2}$. t est la valeur critique du test donnée par la table de Spearman.

- On note R_x le rang que prend x_i par rapport aux autres valeurs de l'échantillon des $X = x_1, x_2, \dots, x_n$. Ainsi $R_x = 1$ si x_i est la plus petite valeur des x , $R_x = 2$ si x_i est la deuxième plus petite valeur etc... jusqu'à ce que $R_x = n$ pour la plus grande valeur des x . On procède de la même façon pour R_y , le rang des y_i , pour $i = 1, 2, \dots, n$.

- Le coefficient de corrélation des rangs de Spearman est défini par :

$$\rho = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2 - 1)} \quad \text{où} \quad d_i = R_{xi} - R_{yi}$$

Lorsque plusieurs données ont exactement la même valeur, un rang moyen leur est attribué. S'il y a beaucoup de rangs moyens, une correction est réalisée :

$$\rho = \frac{S_x + S_y - \sum_{i=1}^n d_i^2}{2\sqrt{S_x S_y}} \quad \text{avec} \quad S_x = \frac{n(n^2 - 1) - \sum_{i=1}^g (t_i^3 - t_i)}{12}$$

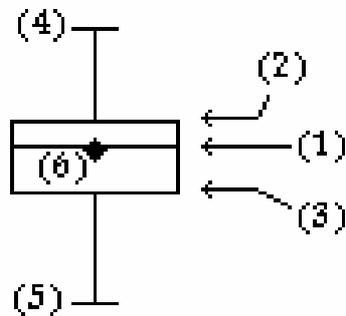
où g est le nombre de groupes de rangs moyens,
 t_i la taille du groupe i pour l'échantillon des x .

et $S_y = \frac{n(n^2 - 1) - \sum_{j=1}^h (t_j^3 - t_j)}{12}$ h est le nombre de groupes de rangs moyens, t_j la taille du groupe j pour l'échantillon des y .

Il y a deux cas de corrélation correspondant à H_1 .

- Le cas de corrélation positive lorsque les grandes valeurs de x ont tendance à être associées avec les grandes valeurs de y et les petites valeurs de x avec les petites valeurs de y (coefficient positif)
- le cas de corrélation négative lorsque les grandes valeurs de x ont tendance à être associées avec les petites valeurs de y et inversement (coefficient négatif).

F) Description d'une boîte à moustaches



- (1) : le segment de droite horizontal situé à l'intérieur de la boîte représente la **médiane**,
- (2) : l'extrémité supérieure de la boîte, le **75ème percentile**,
- (3) : l'extrémité inférieure de la boîte, le **25ème percentile**,
- (4) et (5) : les segments de droites verticaux, les points extrêmes de la population, le **maximum** (4) et le **minimum** (5) - sauf dans le cas d'individus aberrants représentés alors par des points à l'extérieur de la boîte,
- (6) : le losange, la **moyenne**.

G) Test de Mann Kendall

Le test de Mann-Kendall est un test statistique non paramétrique pour détecter la présence de tendances monotones au sein d'une série chronologique en absence de toute saisonnalité ou autres cycles. Ces tests sont très utilisés en sciences de l'environnement compte tenu de leur simplicité d'utilisation, compétences et ils peuvent être utilisés s'il manque des valeurs ou si certaines valeurs sont en dessous de la limite de détection. Les premières études ont été effectuées par Mann (1945) et Kendall (1975) et des modifications statistiques ont été apportées par Dietz et Kileen (1981). Le test a été étendu afin d'inclure la saisonnalité des données (Hirsch et Slack, 1982).

Si l'on considère une séquence d'observations x_1, x_2, \dots, x_n , les hypothèses :

- H_0 : les observations X_i sont ordonnées aléatoirement, aucune tendance,

l'hypothèse alternative est :

- H_1 : il y a une tendance monotone croissante ou décroissante c'est à dire, $F_{x_i}(x) \geq$ (ou \leq) $F_{x_j}(x)$ pour tout $i < j$ où $F_{x_i}(x)$ est la fonction de distribution cumulative des valeurs aléatoires x_i .

Mann décrit une technique non paramétrique qui est une application particulière du test Kendall (Kendall, 1938). Pour les séries chronologiques où l'on a moins de 10 valeurs, on utilise le test S (Gilbert, 1987) tandis qu'on utilise l'approximation normale Z lorsqu'on a 10 valeurs ou plus.

a) Nombre de valeurs < 10 :

Le nombre de valeurs annuelles dans cette étude est noté n. Les valeurs manquantes sont autorisées et n peut donc être inférieur au nombre d'années étudiées.

Le test statistique de Mann-Kendall S est calculé en utilisant la formulation suivante :

$$S = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{j=k+1}^n \text{sgn}(x_j - x_k)$$

où x_j et x_k sont les valeurs annuelles de l'année j et k avec $j > k$ et

$$\text{Sgn}(x_j - x_k) = \begin{cases} 1 & \text{si } x_j - x_k > 0 \\ 0 & \text{si } x_j - x_k = 0 \\ -1 & \text{si } x_j - x_k < 0 \end{cases}$$

Il existe une relation entre la méthode statistique T utilisée par Mann (1945) et S utilisée par Kendall (1938, 1975) : $S = 2T - n(n-1)/2$.

Si n est de 9 ou moins, la valeur absolue de S est comparée directement avec la distribution théorique de S décrit par Mann et Kendall (Gilbert, 1987).

Moyenne $E(S) = 0$

- $S > 0 \rightarrow$ tendance monotone croissante,
- $S < 0 \rightarrow$ tendance monotone décroissante.

b) Nombre de valeurs > 10

Si n est supérieur à 10, on utilise le test de l'approximation normale Z . De plus, il peut y avoir des valeurs égales, ex-aequo dans la série et ceci réduit la validité de cette approximation.

$$\text{Var}(S) = \frac{n(n-1)(2n+5) - \sum_{p=1}^q t_p(t_p-1)(2t_p+5)}{18}$$

Ici q est le nombre de rang ex-aequo et t_p est le nombre de valeurs dans le $p^{\text{ième}}$ groupe.

N est le nombre de données non manquantes.

Mann et Kendall ont montré que pour $n=10$ l'approximation est excellente.

La valeur de S et $\text{Var}(S)$ sert au calcul du test statistique Z et s'écrit sous la forme suivante :

$$Z = \begin{cases} \frac{S-1}{\sqrt{\text{Var}(S)}} & \text{si } S > 0 \\ 0 & \text{si } S = 0 \\ \frac{S+1}{\sqrt{\text{Var}(S)}} & \text{si } S < 0 \end{cases}$$

La présence d'une tendance statistiquement significative est évaluée en étudiant la valeur Z . Z a une distribution normale. L'hypothèse H_0 est acceptée si $|Z| \leq Z_{\alpha/2}$, où $F_N(Z_{\alpha/2}) = \alpha/2$, F_N est la fonction de distribution cumulée standard normale et α correspond au seuil de signification pour le test.

- $Z > 0 \rightarrow$ tendance monotone croissante,
- $Z < 0 \rightarrow$ tendance monotone décroissante

H) Estimation du taux de changement : méthode de Sen

Après avoir déterminé les tendances, nous voulons estimer cette tendance par le calcul de son taux de variation, taux de changement.

Nous considérons que $f(t_i)$ dans la relation (1.0) est égal à :

$$f(t) = Qt + B \quad \text{où } Q \text{ est la pente et } B \text{ une constante.}$$

On considère qu'aucun cycle saisonnier n'est présent dans la série de données. Nous estimons le coefficient de la droite de régression linéaire de l'équation ci-dessus, qui a été proposé par Theil, (1950), méthode mis en avant par Kendall (1938, 1975) et modifiée par Sen (1968).

Estimation de la magnitude de la tendance.

Cette méthode est utilisable dans le cas où la tendance peut être assimilée comme linéaire.

Si on a n valeurs pour le couple (t_i, C_i) , le coefficient de la relation linéaire peut être estimé comme suit :

$$\text{Les } N \text{ valeurs } A_{ij} = \frac{(C_i - C_j)}{(t_i - t_j)} \text{ avec } C \text{ comme concentration, pour } i = 1, 2,$$

..., n et $j = 1, 2, \dots, n$; $j > i$ et $t_i \neq t_j$. L'estimation du coefficient de Sen Q est la médiane de ces N valeurs A_{ij} . Ces N valeurs de A_{ij} sont rangées comme suit :

$$Q = \begin{cases} A_{(N+1)/2} & \text{si } N \text{ est impair} \\ \frac{1}{2}(A_{N/2} + A_{(N+2)/2}) & \text{si } N \text{ est pair} \end{cases}$$

L'intervalle de confiance $(100(1-\varepsilon)\%)$ de l'estimation de ce coefficient est obtenue par la technique non paramétrique basée sur une distribution normale.

En général, on calcule l'intervalle de confiance avec deux niveaux $\varepsilon = 0.01$ et $\varepsilon = 0.05$ et il en résulte donc deux intervalles de confiance différents.

En premier lieu nous calculons : $C_\varepsilon = Z_{1-\varepsilon/2} \sqrt{\text{Var}(S)}$ et $Z_{1-\varepsilon/2}$ est obtenu à partir de la distribution normale standard.

Après, $M_1 = (N - C_\varepsilon)/2$ et $M_2 = (N + C_\varepsilon)/2$ sont calculés. La limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance Q_{\min} et Q_{\max} sont le $M_1^{\text{ième}}$ plus grand et le $M_2^{\text{ième}}$ plus grand des N estimations des coefficients A_{ij} . Si M_1 et/ou M_2 ne sont pas un nombre entier alors la limite inférieure et/ou supérieure est interpolée.

Pour obtenir une estimation de B , nous calculons avant tout les n valeurs $C_i - Qt_i$ (Theil, 1950). La valeur médiane donne une estimation de B (Sirois, 1998). Les estimations de la constante B sont données et les intervalles de confiance de 95% et 99 % sont calculés par une procédure similaire.