



THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

par

Pierre SICARD

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'Université

Ecole Doctorale de Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Discipline : Chimie - Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

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

Soutenue le 28 septembre 2006

Membres du jury :

J.F. PAUWELS	Professeur des Universités – PC2A Lille I	Président du jury
A. PROBST	Directrice de Recherche CNRS – LMTG Toulouse	Rapporteur
C. FERRARI	Professeur des Universités – LGGE Grenoble	Rapporteur
P. CODDEVILLE	Professeur des Ecoles des Mines – CE Douai	Directeur de thèse
N. POISSON	Ingénieur ADEME – Département Air	Examineur
O. ROUSTANT	Enseignant-Chercheur – ENS des Mines de Saint-Étienne	Examineur

*A mes trois grandes sœurs
Qui ont toujours été là
Je vous aime...*

« Apprécie ce que tu as, mais cherche davantage » (Isocrate, IV^e siècle av. J.C)

Remerciements

Je tiens à remercier, en premier lieu, le directeur du département Chimie-Environnement de l'École Nationale Supérieure des Mines de Douai, Monsieur Jean-Claude Galloo, pour m'avoir accueilli au sein de son département durant ces trois années de doctorat. Puis, je remercie mon encadrant et directeur de thèse, Monsieur Patrice Coddeville, pour m'avoir permis d'atteindre mon objectif : réaliser et mener à bien un projet de recherche. Je tiens à le remercier d'avoir accepté ma grande autonomie, qui parfois pouvait être gênante, je l'avoue... Mais aussi pour avoir accepté mes prises de décisions afin de mener au mieux cette étude. Ces quelques mots s'adressent aussi à Stéphane pour ses nombreux conseils. Un grand merci aux membres du Jury, qui ont dû lire, corriger et évaluer ce « pavé ». Une pensée plus particulière à Madame Anne Probst et Monsieur Olivier Roustant, pour leurs nombreuses aides, leurs conseils et leur gentillesse, tout au long de mon doctorat. Un merci tout particulier à Anne pour son attention, ses contacts et pour notre semaine passée à Prague en sa compagnie, fortement agréable, j'en garde un très bon souvenir. Je te remercie aussi pour nos divers échanges, tant sur le plan professionnel que personnel.

Beaucoup de personnes ont suivi mes recherches et m'ont « supporté », de près comme de loin. Tout d'abord, je tiens à remercier le personnel du Département Chimie-Environnement et tout particulièrement Thierry, Daniel, Benoit et Dominique, membres de mon « fan club »... Mais, je n'oublie pas mes deux plus ferventes fans : Véronique, alias Véro et Laurence dite Lolo... Deux superbes secrétaires... Je vous remercie pour tout, pour l'organisation de mes déplacements, pour mes venues quotidiennes dans votre bureau afin que vous puissiez vous « rincer l'œil », mais je vous ai déjà dit... Je n'ai pas de fesses... Et, je vous remercie pour tant d'autres choses que vous avez pu m'apporter durant mon séjour à Douai. Lolo, un immense merci pour ton aide, ton soutien et ton écoute aussi. Nous avons beaucoup parlé dès le début et ceci je tiens à t'en remercier, remercier de m'avoir pris « sous ton aile » dès mon arrivée. Mais aussi, plus sur le plan personnel, je te remercie d'avoir pris soin de moi, merci pour tes talents de couturière, pour le gardiennage de mes animaux lors de mes nombreuses absences... Une top secrétaire la Lolo... Maintenant, venons en aux Doctorants, récents Docteurs et Docteurs confirmés. Je citerais dans cette catégorie Fabien, alias Fabounet, Laure, alias Lauremouth (et par la même occasion Rodion), Caroline, Juliette, Sabine, Jérémy, Yann, alias Yannmouth, Estelle, Philippe, Grégory, Anne, Olivier et Audrey. Caro (et sa twingomouth), merci de m'avoir permis de prendre la douche chez toi lors de mes coupures d'eau chaude, merci pour ces moments partagés à discuter mais aussi pour les apéros chez toi... pti souvenir de ton déménagement... Sabine, merci pour ta bonne humeur, tes nombreux services rendus mais aussi de ta gentillesse très sincère, bon d'accord tu as failli m'amputer d'un pied l'été dernier, ma tong a encore des séquelles...

Yann... Ah sacré Yannmouth, une pensée toute particulière pour les soirées sur Douai et mes venues à Paris, que de belles soirées qu'on a pu se faire tous les deux, nous avons beaucoup papoté et rigolé. Tu es un « pti » garçon que j'apprécie beaucoup... Tous ensemble, que de soirées réussies, de belles journées passées en votre compagnie : le Leffe, les bouboules party, le Leffe, les barbecues, les repas chez l'un et chez l'autre, le Leffe... J'ai passé trois années inoubliables avec vous et je vous garde dans mon cœur. Ah... n'oublions surtout pas les concours de langue de p..., dont je suis le vainqueur, et les expéditions punitives dans les bureaux : le H5N1, les pissettes d'eau, le scotch... et ma peluche tant aimée lors de nos match de « baseball » dans mon bureau... Que nos expéditions, afin de se rassasier de manière équilibrée, au Kebab, Mac Do, La Tourtière, Boussard et chez la boulangère du coin (alias le Taudis) vont me manquer... Je me remercie aussi, de m'être « supporté », de mes belles soirées en solitaire, de mes soirées M&M's et d'avoir mené à bien cette thèse, voilà, c'est dit...

Je tiens à remercier deux personnes en particulier, deux personnes qui me sont désormais très chères. Laure, avec qui j'ai partagé le « cagibi », nous avons vraiment passé trois années merveilleuses, de bons moments mais aussi des moments plus difficiles mais ton soutien m'a permis de faire face à chaque fois et je tiens encore à te dire un grand merci. Nous avons bien ri, tu as été ma confidente, nous nous comprenions parfaitement, en totale symbiose, je pense. Nous faisons vraiment une « belle paire » de mauvaises langues quand j'y pense... Cette ambiance, que tout le monde pouvait envier, nous a permis de surmonter l'épreuve de la thèse dans de bonnes conditions de travail. Puis, il y a Fabien ou plutôt mon Fabounet, je tenais à te dire (et par la même occasion à Sylvia) que tu comptes désormais beaucoup à mes yeux et je n'espère sincèrement qu'une chose, c'est qu'on se retrouve dans « notre sud » ensemble. Je te remercie beaucoup pour tes venues à l'aéroport et à la gare, lors de mes déplacements, nombreux j'en suis conscient, mais aussi pour nos quelques traversées du territoire ensemble. Un merci pour nos quelques après-midi, pour tes délicieuses crêpes et cakes mais aussi pour ton soutien et tes services rendus... Vivement notre retour aux sources.

J'en arrive aux proches, très proches et ami(e)s « sudistes », eux aussi ont fortement contribué à ce que « Pierrus la Lune » devienne Docteur. Un immense merci à Denise, Marysou, la Mîche *et al.*, Thierry et Jo la Cayolle qui m'ont connu tout « pti » et qui ont su prendre bien soin de moi durant ces 26 années. Je pense à nos soirées, cafés, coups de téléphone, journées mais aussi à nos vacances à la Grande-Motte (pensées pour le concierge)... Que de beaux souvenirs... Ah tiens, je me rappelle d'une certaine « cacahuète » qui m'amenait à l'école, alala, je lui dois peut-être tout, c'est peut-être là la clé de mon goût pour les études... Mille pensées et merci à mes ami(e)s où je vais citer Lauriane, Marie-Pierre, Pierre, Isabelle (Zaz), Leïla et Gaby. Eux aussi m'ont suivi et aidé depuis fort longtemps. Je tenais à vous en remercier, vous remercier pour Tout, ce mot résume bien... Vous m'avez beaucoup apporté, soutenu dans des moments plutôt désagréables et sachez que je vous garde une place très importante dans mon cœur. Vous êtes des amis exceptionnels.

Puis vient ma famille, mon équilibre... Je voudrais leur dire un grand merci, et le mot est faible, à mes parents ou plutôt à « moumou » et « poupou », je préfère. Que dire de plus que je les aime très fort. Je les remercie de m'avoir permis d'accéder à ce titre, de m'avoir guidé, aimé, laissé accomplir mes envies et de m'avoir suivi quotidiennement durant ces 22 années d'études (oula... ça fait peur). Mes trois beaux-frères : Alain, Stéphan et Sébastien. Vous êtes vraiment supers, je suis vraiment heureux de vous avoir, je tenais à vous le dire. Vous rendez mes sœurs heureuses et par la même occasion, moi aussi. Je vous apprécie énormément et je ne vous considère pas comme mes « beaux-frères » mais comme mes frères tout simplement. Alain, tu es arrivé à la maison, j'avais tout juste 4 ans, encore pisseux, on peut dire que tu m'as vu grandir, évoluer... Merci pour tout, pour les journées passées avec toi et Flo, les soirées, les nombreux repas et même les vacances... Stéphan et Sébastien, cela fait 13 et 8 ans que l'on se connaît. J'ai été, peut-être, un petit frère chiant au début, mais je pense plutôt que j'étais protecteur. Je protège ceux que j'aime, et vous êtes venus me prendre mes trois sœurs... Fallait pas s'attendre à des merveilles mais sachez tous les trois que je vous aime énormément. Vous comptez beaucoup à mes yeux. Et puis, j'en arrive logiquement à mon neveu Alexandre, mes deux nièces Marie et filleule, Lisa (n'oublie pas : « Parrain adoré, chéri de mon cœur »). Trois rayons de soleil, trois beaux enfants... J'ai toujours été fier d'avoir été Tonton à 11 ans. Sachez que je vous aime très fort, bon Marie... Faudra encore attendre quelques années avant que tu puisses lire ce passage.... Alex, tu te rappelleras de ton « tonton adoré » quand tu seras footballeur professionnel pour m'entretenir, je te l'ai déjà dit, j'accepterai sans mauvaise conscience que tu m'entretiennes...

Mes trois grandes sœurs : **Flo, Léti et Isa**, à qui je dédicace donc ces trois années de recherche. Flo, je suis arrivé, tu avais 15 ans, tu as pris soin de moi et sache que je t'en suis très reconnaissant... Tu as été une seconde maman et encore maintenant. Je suis conscient que cela n'a pas dû être de tout repos pour toi... Mes deux autres sœurs, Léti et Isa, à qui j'ai fait passer de bons moments mais aussi des moments plus rudes étant jeune. Mais bon, un « pti » frère, c'est toujours chiant et surtout protecteur... Toutes les 3, « **les filles** » comme je vous appelle, vous avez toujours, mais vraiment toujours été là, à mes côtés depuis le début. Vous m'avez suivi et vous avez accepté mes choix personnels et professionnels, quels qu'ils soient, vous m'avez beaucoup écouté, vous m'avez beaucoup aidé... Quel bonheur lorsqu'on est réuni tous les quatre. J'ai une chance immense de vous avoir. J'ai toujours été fier de vous, vous êtes belles, les plus belles... Je vous dédicace donc ces trois années de recherche. C'est un moyen, comme tant d'autres, de vous montrer mon Amour et de vous dire que je vous aime plus que tout au monde. J'espère que vous êtes conscientes de cet Amour. Si je ne suis pas démonstratif, si je ne vous le dis pas souvent, je le pense réellement... Je vous Aime !! et comme on dit : « je tiens à vous comme à la prune de mes yeux ». En italien, si belle langue et qui me tient à cœur, je vous dis : « **Vi amo le mie tre sorelle grandi** ».

Glossaire

○ **Acidification** : désigne l'augmentation de l'acidité d'un sol, d'un cours d'eau ou de l'air en raison des activités humaines. Ce phénomène peut modifier les équilibres chimiques et biologiques et affecter gravement les écosystèmes. L'augmentation de l'acidité de l'air est principalement due aux émissions de SO_2 , NO_x et HCl , lesquels, par oxydation, donnent les acides HNO_3 et H_2SO_4 .

○ **Anions acides** : Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , acides organiques (habituellement représentés par RCOO^- , où R est une chaîne carbonée et COO^- est la fonction acide).

○ **Cations basiques, BC** (« base cations ») ou cations échangeables : Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ .

○ **Charges critiques** : dépôt de composés acidifiants et eutrophisants le plus élevé qui ne puisse causer de dysfonctionnements chimiques des sols susceptibles d'entraîner des altérations significatives à long terme sur la structure et le fonctionnement des écosystèmes.

○ **Dépôt humide** : masse d'une espèce chimique sous forme ionique apportée par les précipitations (pluie ou neige) par unité de surface et par unité de temps ; l'unité utilisée est le $\text{mg}/\text{m}^2/\text{an}$ ou le $\text{Kg}/\text{ha}/\text{an}$. 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 annuel.

○ **Equivalent** : unité qui permet de mesurer une quantité d'ions et qui prend en compte leur charge électrique (Aeq : équivalent d'acidité).

○ **Nombre de Sherwood ($\text{Sh}(\mathbf{r}_m)$)** : nombre sans dimension utilisé dans les opérations de transfert de masse. Il représente le rapport entre une longueur caractéristique et l'épaisseur de la couche limite de diffusion.

○ **Non sea salt (nss)** : Une partie des sulfates, calcium, potassium et magnésium mesurés dans les précipitations possède une origine marine. Il apparaîtra nécessaire de soustraire la fraction provenant des aérosols marins. Les ions Na^+ , Cl^- et Mg^{2+} peuvent être employés comme traceurs mais Na^+ est préféré puisqu'il y a d'autres sources potentielles de Cl^- (industries) et de Mg^{2+} (érosion éolienne) dans l'atmosphère.

○ **Potentiel acidifiant** : quantité d'ions H^+ délivrée à un système aquatique ou terrestre.

○ **Taux de représentativité** = $(\text{nombre de valeurs validées} / \text{N}) * 100$ avec N : nombre de mesures que l'on aurait dû effectuer (N = 365 pour des données journalières, N = 8760 pour des données horaires ...). Pour les précipitations, le taux de représentativité est égal au rapport de la hauteur de pluie recueillie et de la hauteur de référence.

Acronymes

- **AASQA** : Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air.
- **ADEME** : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.
- **APPA** : Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique.
- **CASTNet** : Clean Air act Status and Trends monitoring Network.
- **CEA** : Commissariat à l'Energie Atomique.
- **CITEPA** : Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique.
- **CNES** : Centre National d'Etudes Spatiales.
- **CNRS** : Centre National de la Recherche Scientifique.
- **COV** : Composés Organiques Volatils.
- **COVNM** : Composés Organiques Volatils Non Méthaniques.
- **DRIRE** : Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement.
- **DIREN** : DIrection Régionale de l'ENvironnement.
- **EPA** : Environmental Protection Agency.
- **ECE-UN** : Economic Commission for Europe of United Nations (Commission économique des nations Unies pour l'Europe).
- **EMEP** : European Monitoring and Evaluation Program (Programme de suivi et d'évaluation des émissions atmosphériques en Europe).
- **IARC** : International Agency for Research on Cancer.
- **IFEN** : Institut Français de l'ENvironnement.
- **INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques.
- **LCPP** : Laboratoire Central de la Préfecture de Police.
- **LCSQA** : Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air.
- **MERA** : MEsures de Retombées Atmosphériques.
- **MEDD** : Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable.
- **NADP** : National Atmospheric Deposition Program.
- **NRC** : National Research Council.
- **OECD** : Organization for Economic Co-operation and Development.
- **OMS** : Organisation Mondiale de la Santé.
- **PPA** : Plan de Protection de l'Atmosphère.
- **PRQA** : Plan Régional pour la Qualité de l'Air.
- **UNEP** : Programme des Nations Unies.
- **WMO** : World Meteorological Organization.

Table des matières

Remerciements	5
Glossaire et Acronymes	9
Introduction générale	19

Chapitre I : Chimie des précipitations - Chimie atmosphérique - Pollutions transfrontières

1. Chimie des précipitations	29
1.1. Les précipitations	29
1.1.1. Formation	29
1.1.2. Les différents types de précipitation	31
1.2. Processus de Déposition	32
1.2.1. La déposition sèche	32
1.2.2. La déposition humide	32
1.2.2.1. Le « rain-out »	33
1.2.2.2. Le « wash-out »	33
1.2.2.3. Détermination du dépôt humide	34
2. Chimie Atmosphérique	35
2.1. Généralités sur les polluants primaires et secondaires	36
2.1.1. Formation des oxydants atmosphériques	36
2.1.2. Les polluants primaires	38
2.1.2.1. Le dioxyde de soufre	38
2.1.2.2. Les oxydes d'azote	42
2.1.2.3. Les Composés Organiques Volatils (COV)	45
2.1.2.4. L'ammoniac	48
2.1.2.5. Les polluants particulaires primaires	49
2.1.3. Les polluants secondaires	50
2.1.3.1. L'ozone troposphérique	50
2.1.3.2. Formation des aérosols secondaires	54
2.2. La pollution atmosphérique peut s'analyser à différentes échelles	57

3. La pollution transfrontière à longue distance et ses effets	59
3.1. La pollution photo-oxydante	60
3.1.1. Origine de la pollution photochimique	60
3.1.2. Phénomène transfrontalier	60
3.1.3. Impact de l’ozone	61
3.2. L’acidification	61
3.2.1. Définition et origine	62
3.2.2. Neutralisation de l’acidité	63
3.2.3. Phénomène transfrontalier	63
3.2.4. Effets de l’acidification	64
3.2.5. Les émissions de polluants acides en baisse	66
3.3. Eutrophisation	67

Chapitre II : Le dispositif MERA

1. Le programme E.M.E.P	71
2. La surveillance de la qualité de l’air en France	72
2.1. Les stations MERA	73
2.1.1. Gestion technique et scientifique	75
2.1.2. Climatologie	75
2.2. Echantillonnage, mesures et analyses	78
2.2.1. Les paramètres météorologiques	78
2.2.2. Les précipitations	79
2.2.3. L’ozone	82
2.2.4. Le dioxyde de soufre et le sulfate particulaire	83
2.2.5. Les Composés Organiques Volatils	84
2.2.6. Les carbonylés	85
2.3. L’Assurance qualité dans le cadre de MERA	86

Chapitre III : Présentation des outils statistiques utilisés

1. Outils Statistiques de base	91
1.1. Statistiques descriptives	91
1.2. Paramètres de dispersion	91
1.3. Statistiques à deux dimensions	92

2. Analyses statistiques multivariées	97
2.1. Transformation des données : centrage-réduction	97
2.2. La Classification Hiérarchique	98
2.2.1. Principe de la Classification Hiérarchique Ascendante (CHA)	98
2.2.2. Algorithme de classification	99
2.2.3. Le diagramme en étoile	102
2.3. L'analyse factorielle à rotation Varimax	102
3. Les Séries Chronologiques	105
3.1. Définition	105
3.2. Décomposition d'une série chronologique	105
3.2.1. Que faut-il entendre par « Tendance » ?	105
3.2.2. La composante saisonnière	106
3.2.3. La composante résiduelle	107
3.3. Prévisions	108
4. Les tests statistiques	109
4.1. Les tests paramétriques	110
4.2. Les tests non paramétriques	111
5. Techniques non-paramétriques pour l'analyse des séries chronologiques	115
5.1. Tests pour détecter les tendances à long terme	115
5.1.1. Test de Mann-Kendall	115
5.1.1.1. Formulation mathématique	116
5.1.1.2. Pouvoir du test à détecter les tendances	118
5.1.2. Test saisonnier de Kendall	120
5.2. Estimation du taux de changement	122
5.2.1. Méthode de Sen	122
5.2.2. Seasonal Kendall's slope estimator	123
5.3. Avantages, inconvénients du test de Mann-Kendall	124
5.4. Avantages, inconvénients du test saisonnier de Kendall	125
5.5. Application aux données issues de la base MERA	126

Chapitre IV : Classification et caractérisation des stations du dispositif MERA

1. Classification des stations	131
1.1. Correction de la fraction marine	131

1.2. Résultats et interprétations	132
1.3. Conclusions	135
2. Identification des types de sources dominant la chimie des précipitations	137
2.1. Détermination des types de pollution par analyse factorielle à rotation Varimax	137
2.1.1. Les différentes composantes	137
2.1.2. Méthodologie	138
2.2. Résultats et interprétations	140
2.2.1. A partir des données de concentrations	140
2.2.2. A partir des données de dépositions	141
2.2.3. Conclusions	142
2.3. Comparaison avec l'étude menée par Plaisance <i>et al.</i> (1996)	143
3. Bilan	143

Chapitre V : Analyses des tendances spatio-temporelles

Partie I : Les composés soufrés, azotés et naturels – L'acidité des précipitations	147
1. Evolution des composés soufrés en France sur la période 1990-2003	149
1.1. Les émissions de dioxyde de soufre	149
1.1.1. Les émissions nationales	149
1.1.2. Les émissions en zone EMEP	150
1.2. Evolution des concentrations en composés soufrés dans l'air ambiant, les précipitations et les dépositions humides	150
1.2.1. Etude des données annuelles	150
1.2.1.1. A l'échelle Nationale	151
1.2.1.2. A l'échelle Régionale	155
1.2.2. Etude des données saisonnières et mensuelles	159
1.2.2.1. Les cycles saisonniers	159
1.2.2.2. Evènements particuliers	160
1.2.2.3. Etude des tendances saisonnières	162
1.2.3. Relation Concentrations – Emissions	164
1.2.4. A l'échelle continentale	166
1.2.5. Comparaison avec les charges critiques	168

2. Evolution des composés azotés en France sur la période 1990-2003	171
2.1. Les émissions en composés azotés	171
2.1.1. Les émissions nationales	171
2.1.1.1. Les émissions d'oxydes d'azote	171
2.1.1.2. Les émissions d'ammoniac	171
2.1.2. Les émissions en zone EMEP	172
2.2. Evolution des concentrations en composés azotés dans l'air ambiant : les oxydes d'azote	173
2.2.1. Etude des données annuelles	173
2.2.1.1. Evolution des concentrations moyennes	173
2.2.1.2. Etude des taux de changements moyens annuels	174
2.2.2. Etude des données saisonnières et mensuelles	175
2.2.2.1. Les cycles saisonniers	175
2.2.2.2. Etude des tendances saisonnières	176
2.2.3. Relation Concentrations – Emissions	176
2.2.4. A l'échelle continentale	177
2.3. Evolution des concentrations en composés azotés dans les précipitations et dépositions humides	177
2.3.1. Les ions nitrates NO_3^-	177
2.3.1.1. Etude des données annuelles	177
2.3.1.1.1. A l'échelle Nationale	177
2.3.1.1.2. A l'échelle Régionale	179
2.3.1.2. Etude des données saisonnières et mensuelles	181
2.3.1.2.1. Les cycles saisonniers	181
2.3.1.2.2. Evènements particuliers	182
2.3.1.2.3. Etude des tendances saisonnières	183
2.3.1.3. Relation Concentrations – Emissions	184
2.3.1.4. Contribution des acides dans l'acidité des précipitations	185
2.3.1.5. A l'échelle continentale	186
2.3.2. Les ions nitrates NH_4^+	187
2.3.2.1. Etude des données annuelles	187
2.3.2.1.1. A l'échelle Nationale	187
2.3.2.1.2. A l'échelle Régionale	189
2.3.2.2. Etude des données saisonnières et mensuelles	191
2.3.2.2.1. Les cycles saisonniers	191
2.3.2.2.2. Evènements particuliers	192
2.3.2.2.3. Etude des tendances saisonnières	192
2.3.2.3. Relation Concentrations – Emissions	193

2.3.2.4. Relations entre les concentrations en ammonium, sulfates et nitrates	194
2.3.2.5. A l'échelle continentale	195
2.3.3. Comparaison avec les charges critique	196
3. Evolution des composés naturels en France sur la période 1990-2003	199
3.1. Evolution des concentrations en Ca ²⁺ , K ⁺ et Mg ²⁺ dans les précipitations et dépositions humides	199
3.1.1. Evolution des données annuelles	199
3.1.1.1. A l'échelle Nationale	199
3.1.1.2. A l'échelle Régionale	201
3.1.2. Etude des données saisonnières et mensuelles	205
3.1.2.1. Les cycles saisonniers	205
3.1.2.2. Evènements particuliers	206
3.1.2.3. Etude des tendances saisonnières	207
3.1.3. Relation Sulfates-Calcium	208
3.1.4. A l'échelle continentale	209
3.2. Evolution des concentrations en Na ⁺ et Cl ⁻ dans les précipitations et dépositions humides	211
3.2.1. Etude des données annuelles	211
3.2.1.1. A l'échelle Nationale	211
3.2.1.2. A l'échelle Régionale	213
3.2.2. Etude des données saisonnières et mensuelles	215
3.2.2.1. Les cycles saisonniers	215
3.2.2.2. Evènements particuliers	216
3.2.2.3. Etude des tendances saisonnières	216
3.2.3. Le ratio Cl ⁻ / Na ⁺	218
3.2.4. A l'échelle continentale	219
4. Evolution de l'acidité des précipitations en France sur la période 1990-2003	221
4.1. Evolution des concentrations dans les précipitations et dépositions humides en ions H ⁺	221
4.1.1. Etude des données annuelles	221
4.1.1.1. A l'échelle Nationale	221
4.1.1.2. A l'échelle Régionale	223
4.1.2. Etude des données saisonnières et mensuelles	226
4.1.2.1. Les cycles saisonniers	226
4.1.2.2. Evènements particuliers	227
4.1.2.3. Etude des tendances saisonnières	228
4.1.3. A l'échelle continentale	229

4.2. Le Potentiel Acidifiant	231
4.2.1. Définition d'un Potentiel Acidifiant	231
4.2.2. Le Potentiel Acidifiant dans la littérature	232
4.2.2.1. A l'échelle Nationale	233
4.2.2.2. A l'échelle Régionale	235
4.2.2.3. A l'échelle continentale	238
4.2.3. Nouvelle détermination d'un Potentiel Acidifiant	240
4.2.3.1. A l'échelle Nationale	241
4.2.3.2. A l'échelle Régionale	241
4.2.4. Discussion	245
5. Récapitulatif des tendances nationales et des principales conclusions	247
5.1. Evolution des concentrations en composés soufrés dans l'air ambiant	247
5.2. Evolution des concentrations et dépositions humides en composés soufrés	248
5.3. Evolution des concentrations et dépositions humides en composés azotés	249
5.3.1. Les ions NO_3^-	249
5.3.2. Les ions NH_4^+	250
5.4. Evolution des concentrations et dépositions humides des composés naturels	251
5.4.1. Les ions Ca^{2+}	251
5.4.2. Les ions Mg^{2+}	252
5.4.3. Les ions K^+	253
5.4.4. Les ions Na^+ et Cl^-	254
5.5. Evolution de l'acidité des précipitations	257
5.5.1. Evolution des concentrations dans les précipitations et dépositions humides en H^+	257
5.5.2. Le Potentiel Acidifiant	258
Partie II : L'ozone et ses précurseurs	259
1. Evolution des précurseurs d'ozone en France sur la période 1990-2003	261
1.1. Les émissions de Composés Organiques Volatils Non Méthaniques	261
1.1.1. Les émissions nationales	261
1.1.2. Les émissions en zone EMEP	261
1.2. Les émissions d'oxydes d'azote	262
2. Evolution des concentrations en ozone dans l'air ambiant	263
2.1. Etude des données annuelles	263

2.1.1. A l'échelle Nationale	263
2.1.1.1. Evolution des concentrations moyennes annuelles	263
2.1.1.2. Etude des taux de changements moyens annuels	265
2.1.1.3. Evénements particuliers	266
2.1.2. A l'échelle Régionale	268
2.1.2.1. Les stations d'altitude (>1000m)	269
2.1.2.2. Les stations de moyenne altitude et de plaine (<1000m)	271
2.1.3. A l'échelle continentale	272
2.1.3.1. Tendances observées dans diverses stations rurales	272
2.1.3.2. Tendances observées dans d'autres stations d'altitude	273
2.2. Etude des données saisonnières et mensuelles	274
2.2.1. Les cycles saisonniers	274
2.2.2. Etude des tendances saisonnières	275
3. Relations entre Hydrocarbures Non Méthaniques (COVNM), Carbonylés, Oxydes d'azote, météorologie et Ozone	277
3.1. Ozone et carbonylés	277
3.1.1. Tendances des principaux carbonylés	278
3.1.2. Contribution des Carbonylés dans la formation de l'ozone	279
3.2. Ozone et Composés Organiques Volatils Non Méthaniques	280
3.2.1. Tendances des concentrations moyennes en COVNM	281
3.2.2. Contribution des COVNM dans la formation de l'ozone	285
3.2.2.1. La chimie de l'isoprène	285
3.2.2.2. Relation Isoprène-Température-Ozone	286
3.2.2.3. Contribution des autres COVNM dans la formation d'ozone	287
3.3. Ozone et oxydes d'azote	288
3.4. Influence de la météorologie locale sur les concentrations en ozone	289
4. Hypothèses sur les raisons des tendances observées	291
4.1. Les changements des émissions de précurseurs	291
4.2. Les échanges strato-troposphériques	292
4.3. Le transport intercontinental	292
4.4. Les changements climatiques	293
Conclusions et perspectives	295
Références bibliographiques	307
Annexes	331

INTRODUCTION GENERALE

La pollution atmosphérique a atteint ces dernières décennies un niveau préoccupant dans tout l'hémisphère Nord ainsi que dans une grande partie de l'hémisphère Sud. Cette pollution est une conséquence de l'industrialisation qui, après avoir débuté au milieu du siècle dernier, a vu son développement s'accélérer depuis la fin de la deuxième guerre mondiale. Les origines de cette pollution sont multiples : industrie, transformation d'énergie et centrales thermiques, chauffage, trafic routier et aérien, élevage intensif et forte fertilisation en agriculture.

Alors qu'a été proclamé pour la première fois en 1996 le « droit reconnu à chacun de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé », jamais la pollution atmosphérique n'est autant apparue comme une menace aux yeux des Français. « La pollution, ce poison que l'on respire » (Le Figaro, 1^{er} septembre 2000), « Plus de cinq millions de Franciliens respirent un air pollué » (Le Monde, 5 mai 1999), « Qualité de l'air : chasse à l'ennemi invisible » (Nice Matin, 3 juillet 2000) : autant de titres qui traduisent les préoccupations croissantes des Français en matière de pollution atmosphérique. La pollution de l'air est un problème de santé publique comme le montre un grand nombre d'études épidémiologiques (IARC). Malgré de nombreuses études et recherches effectuées depuis un demi-siècle, les phénomènes de pollution restent encore mal connus et mal caractérisés du fait de leur complexité. Elle comprend les polluants primaires émis directement par les activités humaines et ceux formés à partir de ces derniers, appelés polluants secondaires.

La photochimie (ou pollution photo-oxydante) joue un rôle très important dans la chimie atmosphérique; ainsi, les oxydes d'azote, polluants primaires, sont les précurseurs de l'ozone et d'autres composés oxydants (peroxyde d'hydrogène, aldéhydes, nitrate de peroxy-acétyl ou PAN), polluants secondaires. D'autres composés d'origine biotique ou anthropique, tels que les Composés Organiques Volatils (COV) interviennent aussi dans les réactions de formation de l'ozone. D'un point de vue chimique, la variabilité des concentrations en ozone dépend de la présence plus ou moins importante de précurseurs tels que les oxydes d'azote qui jouent un rôle catalytique dans la formation d'ozone (Ryerson *et al.*, 1998) et les COV, dont certaines classes subissent des mécanismes d'oxydation complexes encore incertains (Jenkin and Clemistshaw, 2000). La situation météorologique joue aussi un rôle important sur les niveaux de concentration en polluants, qui peuvent atteindre des valeurs élevées lorsque l'atmosphère devient très stable avec un ensoleillement important.

L'acidification et l'eutrophisation des écosystèmes terrestres et aquatiques par les retombées atmosphériques sont considérées comme un des problèmes environnementaux les plus importants. L'origine des dépôts acides est imputée essentiellement aux polluants provenant des émissions anthropiques de dioxyde de soufre, d'oxydes d'azote et d'ammoniac.

Les différents polluants acidifiants primaires et secondaires sont éliminés de l'atmosphère par l'intermédiaire des dépôts humides (incorporation des gaz et des particules hygroscopiques dans les gouttelettes nuageuses et lessivage sous le nuage), des dépôts secs (absorption, adsorption et autres processus dépendant de la nature chimique des espèces, de la surface, de paramètres météorologiques) ou par impaction de gouttelettes nuageuses ou de brouillards.

Les temps de vie atmosphérique des différents composés acidifiants, primaires et secondaires et des précurseurs de la pollution à l'ozone sont suffisamment longs (plusieurs jours) pour leur permettre d'être transportés sur de longues distances, allant de plusieurs centaines à plusieurs milliers de kilomètres (Schwartz, 1989). Sur ces bases de connaissances, la conférence des Nations Unies de Stockholm a marqué, en 1972, le début d'une coopération internationale active pour combattre l'acidification. Suite à cette conférence, entre 1972 et 1977, de nombreux programmes de recherche ont été initiés pour confirmer l'impact régional des polluants acidifiants et leur rôle sur les écosystèmes. En particulier, l'OECD a initié, en 1973, un programme d'étude de deux ans visant à confirmer le rôle du « transport à longues distances » des polluants acides. Le programme EMEP a été créé en 1977 par UN-ECE, WMO et UNEP. En novembre 1979, la conférence internationale de Genève s'est concrétisée par la « Convention sur la pollution transfrontière » ratifiée par 34 gouvernements et par la commission européenne. La réduction de la pollution atmosphérique transfrontière était l'un des principaux objectifs de la convention qui entra en application en 1983.

Le monde politique n'a pas été en reste. La surveillance de la qualité de l'air (gaz et poussières) a commencé dans les années 70 et est aujourd'hui bien développée. Le Parlement français a tout d'abord adopté La Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie en 1996 (LAURE), première loi généraliste sur l'air depuis 1961. Elle a donné une plus grande place à la surveillance des régions rurales, en particulier en ce qui concerne l'ozone. En revanche, la surveillance de la qualité des précipitations n'a réellement débuté en France que depuis les années 80. La prise de conscience de l'existence d'une source de pollution indirecte et de l'importance du vecteur « précipitation », est par contre bien plus récente, d'où la mise en place tardive de surveillances nationales en continu.

La problématique de ces deux phénomènes transfrontaliers a fait apparaître dès les années 1980 le besoin d'une meilleure connaissance du transport et des dépôts de polluants atmosphériques en zones rurales.

C'est pourquoi le Ministère chargé de l'environnement et l'ADEME ont créé un dispositif national permettant de mesurer en continu les espèces majeures présentes dans les précipitations, les composés soufrés gazeux et particuliers intervenant dans l'acidité atmosphérique, mais aussi les espèces polluantes intervenant dans le processus de formation de l'ozone à savoir les composés hydrocarbonés (notés COVNM dans ce document), les oxydes d'azote et les composés carbonylés.

Des mesures météorologiques viennent compléter ce dispositif afin d'établir des corrélations avec ces espèces chimiques. Ce dispositif de MESures des Retombées Atmosphériques (MERA) a ainsi été mis en place dès 1984. Les objectifs du programme MERA s'identifient à ceux du programme EMEP. En premier lieu, il s'agit de garantir la qualité des mesures réalisées en zone rurale dans des milieux non contaminés, puis, en second lieu d'identifier les régions sources pouvant être à l'origine des polluants acidifiants mesurés en zone rurale et d'évaluer l'impact du transport à longues distances. Des résultats sur la caractérisation et l'identification des sources ont été obtenus antérieurement par les travaux de Plaisance (1996) et Charron (1999) et ont montré que les modèles de type « récepteur-orienté » étaient adaptés pour l'étude du transport à longue distance des polluants atmosphériques et pour l'identification des relations sources-récepteur. Cette méthodologie permet l'identification des régions principales et dominantes, potentiellement à l'origine des polluants mesurés au site récepteur.

Les sites retenus pour le dispositif MERA sont représentatifs 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 (Figure 1). A l'exception de la station de Brotonne, les stations françaises font partie du réseau européen EMEP (European Monitoring and Evaluation Program) dont l'objectif est de suivre l'évolution de la qualité de l'air à l'échelle européenne (ozone, composés organiques, composés azotés et soufrés, précipitations) afin de pouvoir orienter la politique européenne de réduction des émissions de polluants atmosphériques.

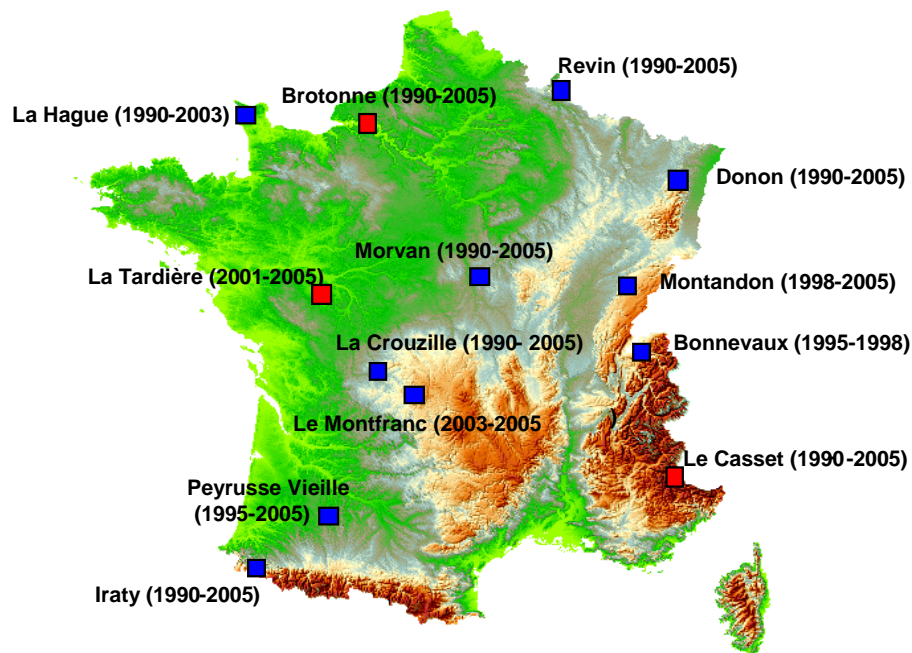


Figure 1 : Carte de localisation des sites MERA entre 1990 et 2005.

Les zones rurales sont influencées par la dispersion à grande échelle (au niveau des continents) des divers précurseurs produits aux échelles urbaines et régionales. Ce sont ces zones qui sont les plus représentatives d'une pollution de fond à l'échelle planétaire.

Ce dispositif de Mesures des Retombées Atmosphériques est pris en charge par l'Ecole des Mines de Douai depuis 1990. Le travail au cours de cette thèse consistera en l'exploitation des **5.000.000** de données qui constituent la base de données MERA sur la période 1990-2003 comprenant des mesures d'ozone, précipitations, COVNM, composés carbonylés, dioxyde de soufre, soufre particulaire, oxydes d'azote et paramètres météorologiques.

Mon travail consistera à rechercher l'existence de tendances statistiquement significatives de l'évolution des précurseurs d'ozone et des pluies acides, ainsi que les tendances de la chimie des précipitations et des teneurs moyennes en ozone en milieu rural. Une réponse fiable à cette question ne peut être donnée qu'après une période minimale de dix ans d'observations. Nous estimerons et évaluerons ainsi les impacts et la pertinence des politiques gouvernementales de réduction des émissions et des programmes de contrôle pour s'assurer que ces programmes français et européen protègent réellement les écosystèmes.

Dans la première partie, la problématique des pluies acides et de la pollution photochimique sera posée, puis, la chimie des précipitations sera détaillée, et, nous terminerons par une introduction générale à la physico-chimie des polluants primaires et photochimiques. Les sources, les puits, les cycles chimiques avec les réactions chimiques des oxydes d'azote, du dioxyde de soufre, des composés organiques volatils ainsi que l'ozone sont explicités. La seconde partie de ce rapport sera consacrée à une présentation du dispositif MERA, un descriptif des stations ainsi que des méthodes d'échantillonnage et d'analyses des divers paramètres étudiés.

Au cours du chapitre III, une étude bibliographique sur les séries chronologiques, définies comme une suite d'observations numériques d'une grandeur, effectuées à intervalle régulier, au cours du temps sera menée. Un logiciel statistique a été choisi afin de détecter et d'estimer les tendances au sein de séries chronologiques. La procédure est basée sur le test non paramétrique de Mann-Kendall pour détecter une éventuelle tendance et sur la méthode non paramétrique de Sen pour estimer la magnitude de cette dernière. Le test de Mann Kendall est applicable pour la détection d'une tendance monotone au sein d'une série chronologique présentant aucune saisonnalité ou tout autre cycle. Ces tests statistiques seront appliqués aux données environnementales issues de la base de données MERA sur la période 1990-2003. Puis, Hirsch *et al.* (1982) ont étendu le test de Mann-Kendall pour prendre en compte la saisonnalité des données. Ceci permettant de ne plus considérer les moyennes annuelles dans la détection et l'estimation de tendances mais de considérer des moyennes saisonnières ou mensuelles.

La surveillance joue un rôle essentiel dans le processus d'évaluation, en fournissant une base de données importante. Cependant, les limites de cette surveillance doivent être reconnues. Les mesures ne portent que sur quelques polluants et sont réalisées sur un nombre limité de sites. La surveillance nous donne donc une image incomplète de l'état de la qualité de l'air. Une démarche de classification des stations est une étape indispensable à toute stratégie de surveillance de la pollution atmosphérique afin d'effectuer par la suite une spatialisation des niveaux de concentration en polluant (géostatistique). Cette étude a été menée, au cours du chapitre IV, avec les données de concentrations dans l'air ambiant, mais du fait d'un nombre restreint de polluants étudiés (SO₂, sulfates particuliers et ozone) et de périodes d'étude non identiques, aucune classification significative des stations n'a pu être obtenue. Par contre, l'étude menée à partir des données de concentrations moyennes pondérées au volume de pluie et de dépôts humides a permis d'obtenir une classification cohérente des stations. Nous effectuerons donc, en premier lieu, une « classification hiérarchique ascendante », technique de classification destinée à produire des groupements d'individus décrits par un certain nombre de variables ou de caractères, appuyée par des « graphique en étoiles » pouvant aider à l'interprétation des classes, et une « analyse factorielle à rotation Varimax » permettra de terminer cette étude, afin de déterminer les types de sources possibles qui sont responsables des substances chimiques contenues dans les pluies recueillies au sein des onze stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003. Ceci pour nous aider à l'interprétation des tendances observées et en vue d'un prochain travail de spatialisation des niveaux de concentration.

Au cours du cinquième chapitre, une analyse des tendances spatio-temporelles des composés soufrés, azotés, naturels et de l'acidité des précipitations sera menée. L'analyse des tendances de l'ozone et de ses précurseurs sera ensuite traitée. Le test de Mann-Kendall sera appliqué aux données annuelles des moyennes, médianes et Percentiles 98 des concentrations dans l'air ambiant (dioxyde de soufre, sulfates particuliers, oxydes d'azote, carbonylés, Composés Organiques Volatils et ozone), des concentrations dans les précipitations et des dépôts humides (ions SO₄²⁻, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Mg²⁺, nss-Mg²⁺, K⁺, nss-K⁺, H⁺, Na⁺, Ca²⁺, nss-Ca²⁺, Cl⁻ et nss-Cl⁻). Ces tests ont aussi été appliqués aux émissions nationales et européennes des principaux polluants précurseurs des pluies acides et de la pollution photochimique. Nous obtiendrons les taux de changement annuels moyens de chacun de ces composés ainsi que ceux de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99%. Parallèlement, le test saisonnier de Kendall sera appliqué aux moyennes saisonnières et mensuelles afin d'obtenir les taux de changement moyens de chacun de ces composés. Ceci permettra de faire, dans une future étude, des prévisions subjectives par extrapolations linéaires grâce aux taux de changements annuels, saisonniers et mensuels calculés lors de cette étude avec un intervalle de confiance à 99% pour les moyennes. Pour cela, il faut considérer que les niveaux moyens sont constants et que « le futur se comporte comme l'historique ». Il y a lieu, d'être prudent dans l'extrapolation d'une tendance dans le temps.

Les dommages environnementaux provoqués par les précipitations résultent principalement de son caractère acide mais les ions ont différents effets spécifiques sur les bâtiments, la végétation, les sols et les eaux de surface. Par conséquent, il est inadéquat d'évaluer les effets des retombées humides sur les écosystèmes par simple mesure des ions H^+ dans les précipitations. **Le Potentiel Acidifiant** est défini comme la quantité d'ions H^+ délivrée à un système aquatique ou terrestre. Au cours du Chapitre V-II, nous détaillerons une nouvelle méthode de calcul du Potentiel Acidifiant en prenant en compte les caractéristiques des stations françaises. Ce calcul permettra de caractériser et d'estimer au mieux l'impact des précipitations et des dépôts acides sur certains écosystèmes mais aussi afin d'évaluer les améliorations apportées à l'environnement et la pertinence des programmes de contrôle. Cette étude nous permettra d'aborder une nouvelle approche afin de mieux caractériser les retombées atmosphériques dans chacune des stations MERA.

Chapitre I :

CHIMIE DES PRECIPITATIONS CHIMIE ATMOSPHERIQUE POLLUTIONS TRANSFRONTIERES

La compréhension de la chimie des précipitations requiert une connaissance de la chimie atmosphérique. La chimie des précipitations et une introduction générale à la physico-chimie des polluants primaires et photochimiques vont être présentées. Les sources, les puits, les cycles chimiques avec les réactions chimiques des oxydes d'azote, du dioxyde de soufre, des composés organiques volatils ainsi que l'ozone sont explicités dans cette partie. Puis, la problématique des pluies acides et de la pollution photochimique sera posée.

1. Chimie des précipitations

Une précipitation est un phénomène météorologique impliquant plusieurs mécanismes physico-chimiques qui détermineront la nature et la composition chimique de l'hydrométéore.

1.1. Les précipitations

1.1.1. Formation

1.1.1.1. Comment se forment les nuages ?

L'air chaud contient de la vapeur d'eau. Comme il est plus léger que l'air froid il s'élève en altitude. Du même coup, sa pression diminue et il se refroidit. Ce refroidissement provoque la condensation de la vapeur d'eau en fines gouttelettes minuscules autour de fines particules de poussière (sels, embruns, etc...) Ces gouttelettes s'agglomèrent ensuite entre elles... et grossissent. Il faut environ un million de ces gouttelettes minuscules pour fabriquer une goutte de pluie. La taille et la forme d'un nuage dépendent de la force et du degré d'humidité du courant ascendant (ou courant thermique). Ce sont eux qui donnent naissance aux nuages de "convection". Par exemple, un courant ascendant suffisamment humide qui atteint 8 km d'altitude donne naissance à un cumulus.

1.1.1.2. Formation des précipitations

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 (Triplet et Roche, 1986). 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, pollen, cristaux de sels marins), ou anthropique (process industriels, trafic routier, chauffage,...), de scories. 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.

1.1.1.3. Grossissement des gouttelettes

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.

1.1.1.3.1. Théorie de Bergeron

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

1.1.1.3.2. Phénomène de coalescence

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.

Sur la Figure I-1.1, est représenté le mécanisme d'accroissement du diamètre d'une gouttelette élémentaire par les deux processus précités (théorie de Bergeron et coalescence). La courbe pointillée représente la croissance d'une gouttelette si le mécanisme de Bergeron intervient seul. A droite la structure possible du milieu pluvio-nuageux. Ces gouttelettes demeurent en suspension tant que les mouvements ascendants sont suffisants pour les maintenir.

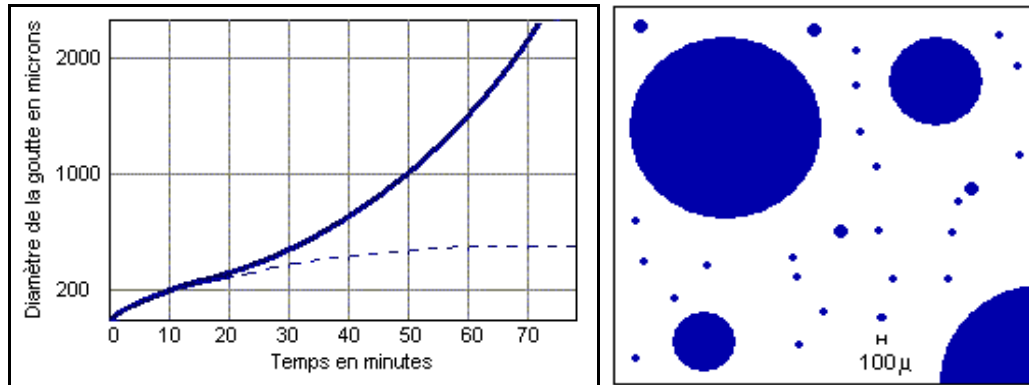


Figure I-1.1 : Mécanisme de grossissement des gouttelettes : théorie de Bergeron et de coalescence.

1.1.2. Les différents types de précipitation

Toute précipitation nécessite la condensation de la vapeur d'eau. Mais lorsque les gouttelettes d'eau des nuages sont assez grosses, 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 précipitation:

- **Précipitation stratiforme** : qui couvre une grande étendue, qui dure longtemps mais de faible intensité, qui se produit dans les zones de basse pression et qui est associée à des nuages de type "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 type "cumulus".

Les précipitations peuvent tomber sous trois formes :

1. Précipitation liquide : pluie et bruine,
2. Précipitation verglaçante : pluie verglaçante et bruine verglaçante,
3. Précipitation solide : neige, neige roulée, neige en grains, cristaux de glace, grésil et grêle.

1.2. Processus de Déposition

Les constituants gazeux et particulaires atmosphériques vont être éliminés de l'atmosphère et déposés au sol par deux processus (Figure I-1.2):

- La déposition humide,
- La déposition sèche.

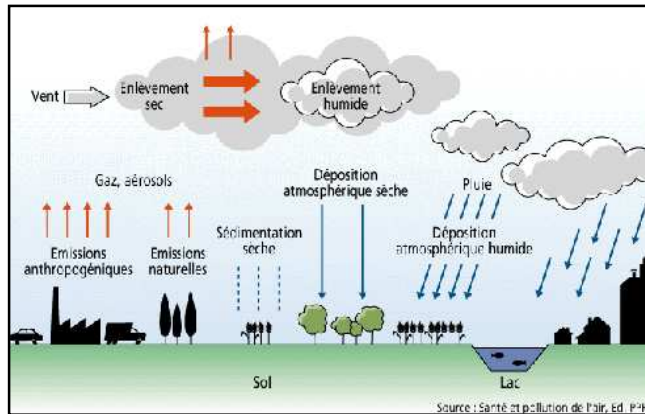


Figure I-1.2 : Processus de dépôts des polluants.

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 v est déterminée par l'équilibre existant entre la force de frottements (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 ($= 182 * 10^{-6}$ Pa), v : vitesse de sédimentation (m/jour), r : rayon de la particule (en m), m : masse de la particule (en g), g : accélération de la pesanteur ($= 9,81 \text{ ms}^{-2}$) et ρ : masse volumique (g/m^3).

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. On a incorporation d'un constituant dans une goutte suivie de son élimination par précipitation. Il existe deux types d'incorporation du constituant au sein de la gouttelette de pluie amenant à deux types de déposition humide :

1.2.2.1. Le « rain-out »

Dans ce cas, il y a absorption du constituant (gaz solubles et/ou particules) par les gouttelettes d'eau au sein même du nuage. Les données de dépositions reflètent le processus du « rain out ».

1.2.2.2. Le « wash-out »

Dans ce cas, il y a lessivage de la colonne atmosphérique sous le nuage. Ce processus d'incorporation s'effectue par collisions, impactions entre les hydrométéores et les constituants en suspension dans l'air. 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, on utilise souvent le terme de « taux de lavage » pour caractériser ce type de déposition. Les données de concentrations reflètent le processus du « wash out » de la colonne atmosphérique. Ce taux correspond à la fraction de composé atmosphérique (gazeux ou solide) éliminée par la précipitation par unité de temps (Fenton *et al.*, 1980) :

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

avec T_i : taux de lavage du composé i , C_l : quantité de composé i capté par la précipitation et C_g : quantité de composé i dans l'air avant la précipitation.

1.2.2.2.1. Pour un composé gazeux

$$T_i = 2 * \pi * r_m * D_g * Sh(r_m) * N(r_m)$$

avec r_m : rayon des gouttes de pluie (considéré constant), D_g : coefficient de diffusion du composé gazeux dans l'air, $Sh(r_m)$: nombre de Sherwood et $N(r_m)$: nombre de gouttes de rayon r par unité de volume d'air.

1.2.2.2.2. Pour un composé solide

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

avec r : rayon de la goutte, r_p : rayon de la particule, $V(r)$: vitesse de la goutte, $E(r, r_p)$: efficacité de collision et $N(r_p)$: nombre de particules. $E(r, r_p)$ 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 en 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.

1.2.2.3. Détermination du dépôt humide

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.

$$N_m = C * H_{mm}$$

où N_m : dépôt humide (mg/m^2), C : concentration moyenne pondérée (mg/L) et H_{mm} : hauteur des précipitations (mm).

La compréhension de la chimie des précipitations requiert donc d'une connaissance de la chimie atmosphérique.

2. Chimie Atmosphérique

L'air que nous respirons n'est jamais totalement pur. Si l'azote et l'oxygène représentent environ 99 % de la composition totale de l'air, on trouve dans le 1 % restant une grande variété de composés plus ou moins agressifs pour l'homme et son environnement. Le terme pollution regroupe une multitude de mécanismes et d'actions dont la conséquence est une dégradation de notre environnement. Il n'est de fait pas aisé de la définir. D'après la définition du Conseil de l'Europe, « il y a pollution de l'air lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante de la proportion de ses constituants est susceptible de provoquer un effet nuisible, compte tenu des connaissances scientifiques du moment ou de créer une gêne ». **Selon l'article 2 de la loi n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie** : « constitue une pollution atmosphérique au sens de la présente loi l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives ». Cette définition prend en compte les émissions dues à l'action humaine mais ne prend pas en compte les sources biotiques (sources naturelles comme les végétaux, l'érosion des sols, les volcans, etc.) qui bien que non contrôlables, sont aussi des sources d'émissions polluantes.

Depuis le début du siècle l'accroissement démographique et le développement industriel ont occasionné d'importantes émissions de gaz et d'aérosols. Les modifications de la constitution de l'atmosphère qui en découlent, peuvent avoir des répercussions aussi bien à l'échelle locale (conséquences sur la santé humaine, les végétaux ou les matériaux) qu'à l'échelle planétaire (modification du climat : effet de serre, diminution de la couche d'ozone stratosphérique). Pour évaluer les effets de la pollution de l'air, il est nécessaire de prendre en compte trois facteurs :

L'émission des polluants : Les polluants sont libérés dans l'air ambiant par des sources naturelles (volcans, océans, végétation, etc...) ou anthropiques (industrie, transport, chauffage, etc...). Les principales émissions anthropiques concernent le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x), les composés organiques volatils (COV), les aérosols, ...

Le transport et la transformation chimique des polluants : Certains polluants sont émis directement par une source, c'est le cas notamment du dioxyde de soufre. Ils sont dits primaires. Les concentrations dans l'air de ces polluants sont maximales à proximité des sources, puis tendent à diminuer au fur et à mesure que l'on s'éloigne de celles-ci du fait de leur dilution dans l'air.

Des polluants peuvent évoluer chimiquement après leur émission, se transformer ou produire d'autres polluants. Ce sont des polluants secondaires. L'ozone, qui se forme à partir des oxydes d'azote et des COV sous l'action du rayonnement solaire, appartient à cette famille. Des paramètres relatifs à la source du polluant (hauteur de rejet, débit, température...), des paramètres météorologiques et climatiques (rayonnement solaire, température, turbulence, vitesse et direction du vent ...) et des paramètres topographiques jouent un rôle prépondérant dans le transport et la transformation chimique des polluants. Ils ont une incidence importante sur les niveaux de pollution observés au sol. Les paramètres climatiques et météorologiques varient fortement en fonction de la saison expliquant certaines fluctuations des concentrations saisonnières de polluants primaires (dioxyde de soufre par exemple) et secondaire (ozone).

L'immission : Le terme immission est employé pour caractériser la concentration des polluants dans l'air ambiant.

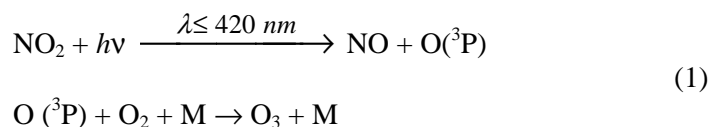
2.1. Généralités sur les polluants primaires et secondaires

2.1.1. Formation des oxydants atmosphériques

Dans la troposphère, et particulièrement dans la phase gazeuse, la quasi totalité des réactions chimiques procède par un mécanisme radicalaire. Les radicaux libres sont formés pour la plupart par photolyse de composés minoritaires tels que le dioxyde d'azote (NO₂), l'ozone (O₃) et le formaldéhyde (HCHO). Ces composés participent à l'initiation des processus de transformations chimiques de l'ensemble des composés réactifs, dont les Composés Organiques Volatils (COV). Ces réactions chimiques ne sont possibles que grâce au rayonnement solaire. Nous trouvons ces oxydants dans l'atmosphère sous forme moléculaire (O₃, peroxyacetyl-nitrate) ou radicalaire (OH•, HO₂•, RO₂•, NO₃•) à très courte durée de vie. Ces derniers, notamment le radical hydroxyle (OH•), sont les principaux agents des transformations photochimiques dans l'atmosphère. Leurs concentrations sont infinitésimales, mais leur taux de production peut être très élevé.

2.1.1.1. L'ozone O₃

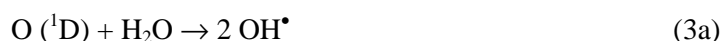
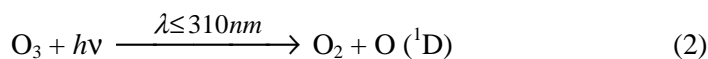
La photolyse de NO₂ dans l'air produit un atome d'oxygène dans son état fondamental O (³P) qui réagit ensuite avec O₂ pour former l'ozone :



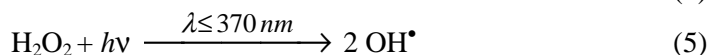
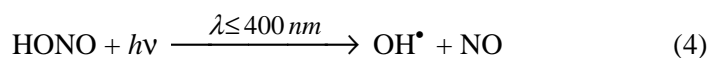
où M est soit une molécule de dioxygène O₂ soit une molécule de diazote N₂. Il y a production d'ozone lorsqu'il y a conversion de NO en NO₂, par oxydation du méthane en milieu naturel et des COV en milieu pollué. L'ozone intervient dans les mécanismes d'oxydation dans les phases aqueuse et gazeuse de l'atmosphère.

2.1.1.2. Les radicaux OH•

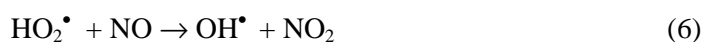
Le radical OH• est le principal oxydant troposphérique, il contrôle la durée de vie d'une grande partie des composés émis dans l'atmosphère. Sa concentration troposphérique est estimée à $1 \cdot 10^6$ sur 24 heures ou $2 \cdot 10^6$ sur 12 heures (Hein *et al.*, 1997) ($\text{radicaux} \cdot \text{cm}^{-3}$). La principale source de OH• est la photolyse de l'ozone. Cette réaction forme un atome d'oxygène dans l'état électroniquement excité O (¹D), qui réagit ensuite avec la vapeur d'eau pour former OH• selon :



Seule une faible partie de O (¹D) formé produit des radicaux OH• par la réaction (3a), le reste est désactivé et produit l'oxygène dans son état fondamental O (³P), qui ensuite reforme l'ozone. Pour une Humidité Relative de 50 % et une Température T= 300°K, nous avons la partition 10% pour la réaction (3a) et 90 % pour (3b). Dans les zones polluées, il existe des sources additionnelles de OH• importantes telles que la photolyse de HONO (4), produit par des réactions hétérogènes des NO_x ou de H₂O₂ (5) :



Il faut mentionner aussi que dans une atmosphère polluée où les concentrations en NO et HO₂• sont relativement élevées (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986) on a :

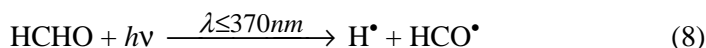


Les radicaux OH• sont les réactifs principaux dans les mécanismes d'oxydation en phase gazeuse du SO₂ et des NO_x. C'est le radical le plus important dans l'atmosphère. Il a un temps de vie très court (quelques μsecondes) et peut se recombiner très rapidement.

2.1.1.3. Le peroxyde d'hydrogène : H₂O₂



Les radicaux hydroperoxydes jouent un rôle important dans la formation de l'acide sulfurique. Ces radicaux HO₂• interviennent dans les réactions (6) et (7) de formation des radicaux OH• et H₂O₂. Ces radicaux sont issus des réactions (8) à (10) :



H₂O₂ intervient principalement dans les mécanismes d'oxydation en phase aqueuse (forte solubilité).

2.1.1.4. Les radicaux nitrates : NO₃[•]

La source majoritaire de radicaux nitrate dans la troposphère provient de la réaction d'oxydation de NO₂:



La thermolyse de N₂O₅ constitue une source secondaire de NO₃[•] :



La contribution de cette source est très variable puisqu'en fonction de la température du milieu, l'équilibre va se déplacer dans un sens ou dans l'autre. L'existence des NO₃[•], explique que la nuit ne soit pas une période de « répit chimique ». Elle devra donc être considérée tantôt comme une source de NO₃[•] et tantôt comme un puits.

2.1.2. Les polluants primaires

2.1.2.1. Le dioxyde de soufre

2.1.2.1.1. Origine

Le dioxyde de soufre provient de la combinaison du soufre contenu dans les combustibles avec l'oxygène de l'air pendant la combustion. Les émissions anthropiques proviennent des cheminées d'usine (centrale thermique, procédés industriels ...), des procédés de chauffage et des transports. Les zones urbanisées et industrialisées sont des sources de dioxyde de soufre importantes. Les concentrations de fond, sur les continents, varient entre 20 ppt et 1000 ppt, dans la couche limite marine les concentrations de dioxyde de soufre varient entre 20 et 50 ppt. En zone urbanisée, les concentrations peuvent atteindre plusieurs milliers de ppt. Le tableau suivant donne les niveaux moyens observés de dioxyde de soufre selon le milieu considéré (Berresheim *et al.*, 1995) :

Milieu	SO ₂ (ppt)
Couche limite marine	20
Troposphère libre (> 5 Km)	50
Europe côtière	260
Air continental pollué	1500

Remarque : à P = 10⁵ Pa, T = 298 K, 1 ppt = 2,62 10⁻³ µg*m⁻³.

2.1.2.1.2. Les émissions

En France, les émissions sont estimées à 492 kt pour l'année 2003. Les secteurs d'émission de dioxyde de soufre prépondérants sont le secteur des transformations d'énergie (45%) et le secteur des industries manufacturières (30%) (Figure I-2.1, source CITEPA 2005). La Figure I-2.2 donne les émissions de SO₂ dans l'Union Européenne en 1998.

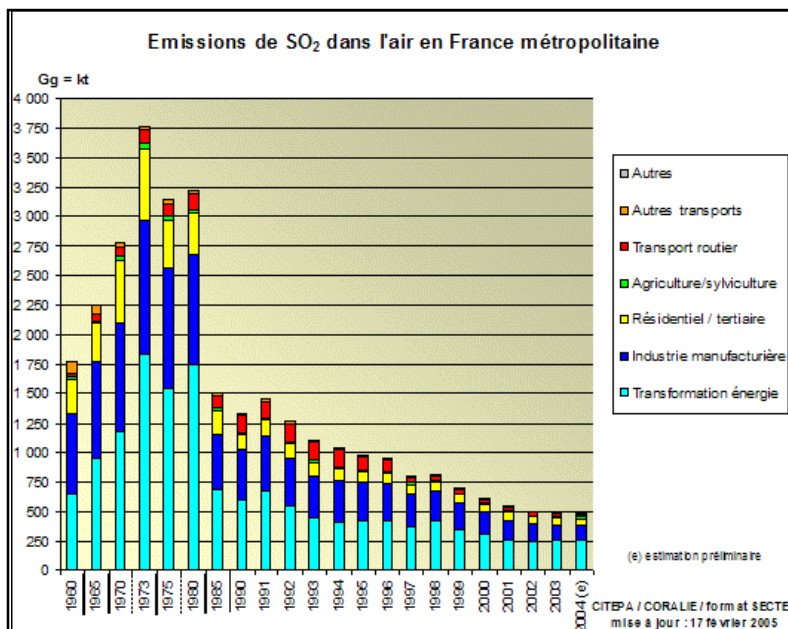


Figure I-2.1 : Emissions de SO₂ dans l'air en France métropolitaine (CITEPA, 2005).

Sous-secteurs prépondérants en 2003 :

- 1 - Raffinage pétrole : 24%
- 2 - Production d'électricité : 22%
- 3 - Résidentiel : 7,7%
- 4 - Chimie : 7,5 %
- 5 - Minéraux non métalliques et matériaux de construction : 5,4%

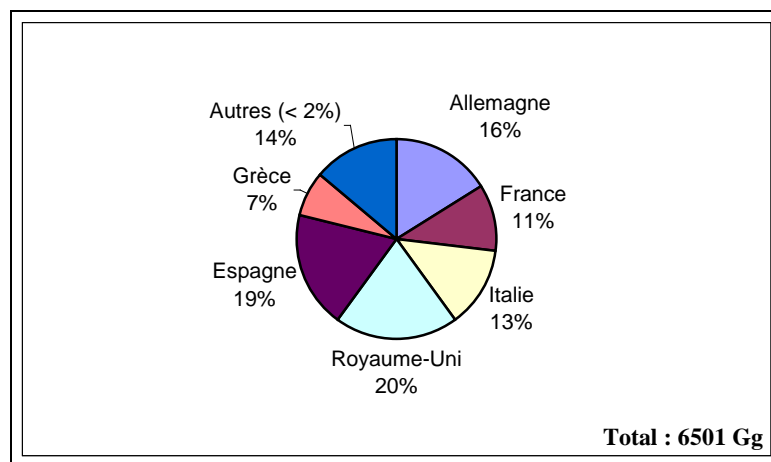
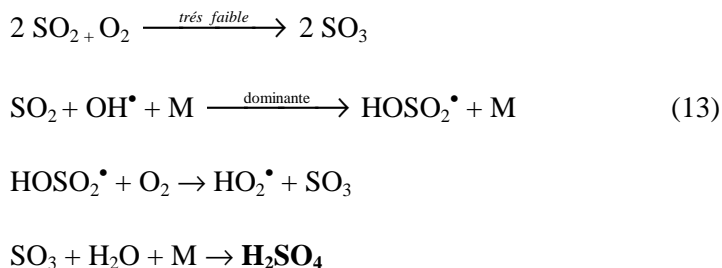


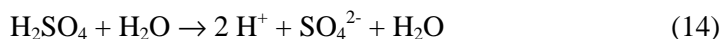
Figure I-2.2 : Emissions de SO₂ dans l'Union Européenne en 1998 (CITEPA, 2005).

2.1.2.1.3. Réactivité

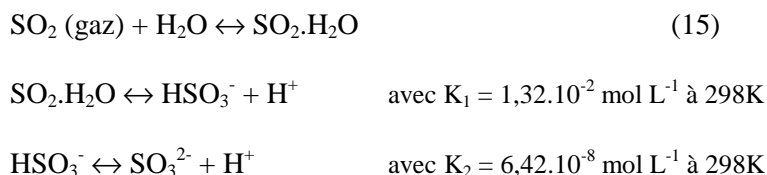
En présence du radical OH•, le dioxyde de soufre se transforme en acide sulfurique (H₂SO₄). Les équations des chaînes de réactions que subit le SO₂ en phase gazeuse sont données par les équations suivantes (13) (Harrison, 1987) :



D'après les estimations de Calvert et Stockwell (1984), le taux d'oxydation du SO₂ par ce processus varie de 0,7% par heure pendant la période estivale à 0,12% par heure en hiver. La durée de vie de SO₂ basée sur la réaction avec le radical OH• est estimée à environ une semaine. L'acide sulfurique contribue au **phénomène des pluies acides** et à la dégradation de certains matériaux ou pierres de constructions lorsqu'il est en solution (14).

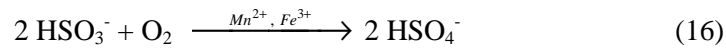


Le SO₂ disparaît de la troposphère par dépôt sec de façon efficace (avec une vitesse de dépôt de 1 cm/s, la durée de vie du SO₂, subissant le dépôt sec dans une couche limite de 1 Km, est de un jour). Le SO₂ intervient aussi dans la formation de particules sulfatées : celui-ci s'oxyde en sulfate (SO₄²⁻) par voie sèche ou humide. La présence d'eau liquide dans l'atmosphère offre une autre phase où SO₂ peut être oxydé. Harrison (1987) montre que la transformation du SO₂ en H₂SO₄ se produit essentiellement en phase aqueuse. Le SO₂ est un gaz très soluble dans l'eau (constante de Henry $H = 1,24 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$). Le dioxyde de soufre dissous va se présenter sous trois espèces chimiques : le dioxyde de soufre hydraté (SO₂H₂O), l'ion hydrogénosulfite (HSO₃⁻) et l'ion sulfite (SO₃²⁻). Les équations des chaînes de réactions que subit le SO₂ en phase aqueuse sont données par les équations suivantes (15) (Harrison, 1987) :

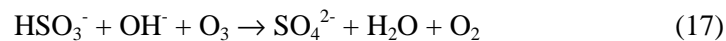


Pour des gouttelettes atmosphériques dont le pH est dans la « gamme 2-7 », la plupart du SO₂ dissous est sous la forme d'ion hydrogénosulfite (HSO₃⁻).

Le dioxygène O_2 oxyde le SO_2 en milieu aqueux selon la réaction (16), catalysée par certains ions métalliques comme Fe^{3+} et Mn^{2+} .

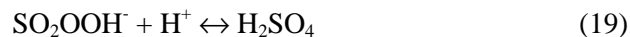


Dans le cas de Fe^{3+} , l'apport catalytique de cet ion à la réaction d'oxydation HSO_3^-/O_2 décroît rapidement pour un $pH \geq 4$, en raison de la formation de complexes hydroxydes, tels que $Fe(OH)^{2+}$ et $Fe(OH)_2^+$ (Hegg *et al.*, 1978). La vitesse de la réaction HSO_3^-/O_2 , catalysée par Mn^{2+} , est relativement élevée et constante dans une gamme de pH allant de 3 à 6 et décroît en dehors de cette zone. 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. 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 $0,02 \% \cdot h^{-1}$ (Kleinman *et al.*, 1985). L'ozone contribue également à l'oxydation de SO_2 en phase aqueuse selon la réaction suivante (17) (Maahs, 1983) :



Cette voie d'oxydation est importante uniquement pour un $pH \geq 4,5$ (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986) et la vitesse de cette réaction croit fortement quand le pH augmente.

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 oxyde rapidement l'ion HSO_3^- lorsque le pH du milieu est inférieur à 5 ((18) et (19)). Dans la gamme de pH des gouttelettes de nuage (entre 2 et 7), la vitesse de cette réaction augmente fortement quand le pH diminue (Martin *et al.*, 1981).



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.

Le dioxyde de soufre est un polluant rejeté essentiellement en hauteur, il s'oxyde lentement dans les phases aqueuse et gazeuse de l'atmosphère. 80 % des retombées de SO_2 se font sous forme liquide et 20 % sous forme de dépôts secs (Roustant, 1992). L'acide sulfurique peut être transporté par voie humide sur de longues distances.

2.1.2.2. Les oxydes d'azote

2.1.2.2.1. Origine

Les oxydes d'azote présents dans la troposphère sont principalement émis sous forme de monoxyde d'azote NO, lors de la combustion de combustibles fossiles ou de la biomasse. Le NO se transforme très rapidement en dioxyde d'azote NO₂ et on peut évaluer alors le contenu en oxydes d'azote de l'atmosphère par la somme NO_x = NO + NO₂. Les sources d'oxydes d'azote peuvent être d'origine anthropique ou naturelle. Les émissions dues à la combustion de combustibles fossiles proviennent majoritairement des transports terrestres et aériens, des centrales électriques et des industries dans l'hémisphère Nord. Les combustions de biomasse sont caractéristiques des régions, boréales, tropicales et subtropicales. Les sources naturelles de NO_x proviennent des intrusions stratosphériques, des éclairs et des sols sujets aux processus microbiologiques de nitrification et dénitrification. Les sources anthropiques de NO_x se concentrent dans les zones urbanisées. C'est donc au sein de ces zones urbanisées que les plus fortes concentrations d'oxydes d'azote sont mesurées. Le tableau suivant met en évidence les intervalles des niveaux typiques mesurés au sein de milieux du globe (NRC, 1991) :

Région/couche limite	NO _x (µg.m ⁻³)
Urbaine - suburbaine	30-300
Rurale	0,6-30
Forêt tropicale	0,06-0,24
Marine	0,06-0,12

2.1.2.2.2. Les émissions

En France, les zones urbaines et industrielles sont les principales sources anthropiques de NO_x. Les émissions d'oxydes d'azote sont estimées à 1220 kilotonnes (kt) pour l'année 2003 et se répartissent comme indiqué ci-après (Figure I-2.3; source CITEPA, 2005).

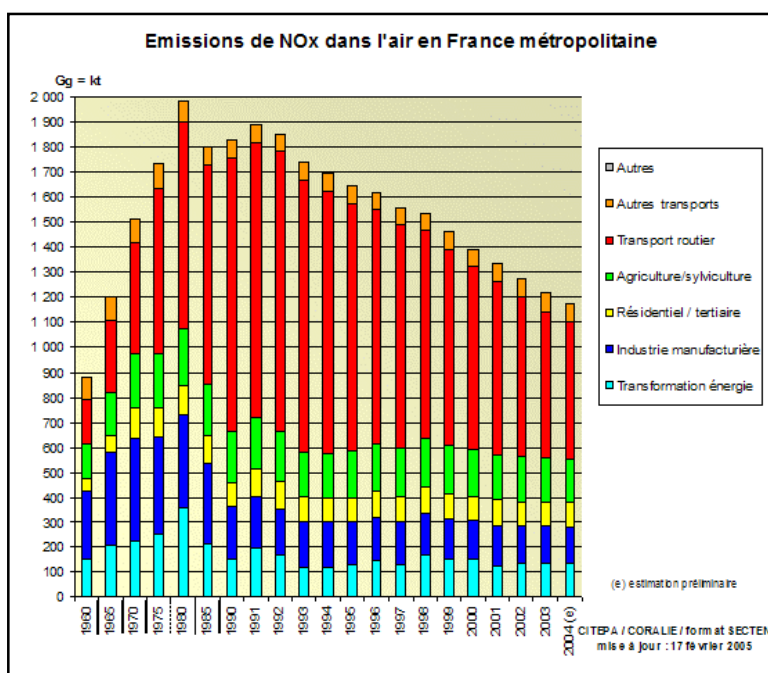


Figure I-2.3 : Emissions de NO_x dans l'air en France métropolitaine (CITEPA, 2005).

Les émissions de NO_x restent dominées par le transport routier (48%) bien que sa contribution soit en diminution régulière depuis 1993, traduisant les conséquences progressives de l'équipement des véhicules en pots catalytiques. Il est à noter que cette contribution qui n'était que de 21% en 1960 a culminé à près de 61% en 1993. La Figure I-2.4 donne les émissions de NO_x dans l'Union Européenne en 1998.

Sous-secteurs prépondérants en 2003 :

- 1 - Poids lourds diesel : 14%
- 2 - Voitures particulières essence non catalysées : 9,2%
- 3 - Autres sources de l'agriculture : 8,2%
- 4 - Production d'électricité : 6,6%
- 5 - Voitures particulières diesel catalysées : 6,2%

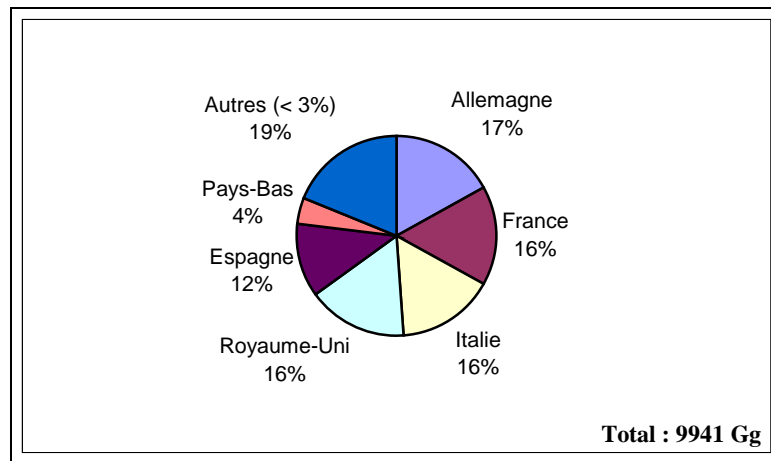


Figure I-2.4 : Emissions de NO_x dans l'Union Européenne en 1998 (CITEPA, 2005).

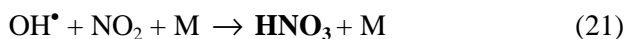
2.1.2.2.3. Réactivité

Les niveaux de NO_x induisent la formation ou la perte d'ozone, comme cela sera décrit dans le Chapitre I-2.1.3.1. Les potentiels de formation ou de destruction de l'ozone sont liés à la distribution spatio-temporelle des oxydes d'azote ainsi que des COV. Cette distribution spatio-temporelle des oxydes d'azote dépend du transport et de la chimie des espèces azotées, qui comprennent non seulement les oxydes d'azote mais aussi les composés oxy-azotés (inorganiques ou organiques) qui modulent les concentrations en NO_x par le biais des réactions décrites ci-dessous. Il y a formation de NO₂ par la réaction (20) suivante :



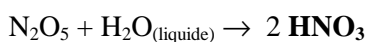
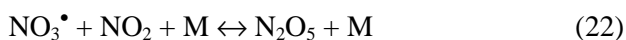
Une part importante du NO produit va s'oxyder rapidement en NO₂ dans l'atmosphère (Chovin et Roussel, 1973 ; Finlayson-Pitts et Pitts, 1986).

Les NO_x sont éliminés de l'atmosphère par oxydation de NO₂ en acide nitrique HNO₃, puis par dépôt sec ou humide de l'acide nitrique ou des nitrates formés. La réaction d'oxydation avec OH[•] ne peut s'effectuer que de jour (21) :

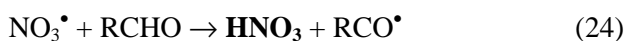


On forme directement de l'acide nitrique (Hamilton et Harrison, 1991). D'après les estimations de Calvert et Stockwell (1984), le taux de conversion des NO_x en HNO₃ par ce processus varie de 6,2% par heure en été à 1,1% par heure en période hivernale. Ce taux peut atteindre 20% par heure dans une atmosphère extrêmement polluée.

De nuit, la concentration des radicaux OH[•] décroît rapidement donc NO₂ se convertit en HNO₃ via le radical NO₃[•] en phase gazeuse ((22)) :

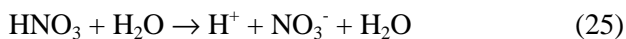


La réaction de N₂O₅ avec H₂O s'effectue en phase hétérogène. Elle est prépondérante en présence de brouillard ou de nuages, ou avec un alcane (23) ou un aldéhyde (24) (Grosjean, 1982) :



Finlayson-Pitts et Pitts (1986) estiment qu'environ 15 % de l'acide nitrique formé dans une atmosphère polluée, provient de ces réactions de substitution radicalaire.

En phase aqueuse, la réaction entre le dioxyde d'azote et l'eau est une réaction trop lente (Schwartz, 1984) pour constituer une source significative de HNO₃. L'acide nitrique HNO₃ en solution donne (25) des ions H⁺ responsables de l'acidité des pluies et des ions nitrates : **phénomène des pluies acides**.



Les NO_x sont donc émis au niveau du sol, leur oxydation est rapide et se produit essentiellement en phase gazeuse. On estime que 50 à 75 % des émissions sont transformés en acide nitrique, mais seulement 20 % sont transportés sur de longues distances et retombent avec les précipitations (Roustant, 1992). L'élimination des nitrates organiques dans la troposphère se fait essentiellement par photolyse ($\lambda < 330$ nm) et par réaction avec le radical OH[•].

2.1.2.3. Les Composés Organiques Volatils (COV)

2.1.2.3.1. Origine

Par définition, un Composé Organique Volatil (COV) est un produit organique possédant une tension de vapeur supérieure à 0,13 Pa (environ 10^{-3} Torr) dans les conditions normales de température (20 °C) et de pression (10^5 Pa = 760 Torr). Les composés organiques volatils, parmi lesquels on trouve les hydrocarbures non méthaniques (NMHC), regroupent des alcanes, des alcènes, des alcynes, des composés aromatiques, chlorés et oxygénés. Leur origine est à la fois anthropique et biotique. La plupart des sources anthropiques sont situées dans l'hémisphère Nord alors que les sources biotiques sont réparties de façon plus homogène sur le globe. Les sources anthropiques sont les suivantes : combustion de fuels, installations industrielles et chimiques, émissions de gaz naturel. Dans l'hémisphère Sud, les feux de biomasse sont des sources importantes de COV. Les sources naturelles de COV sont d'origine océanique et continentale (émissions d'isoprènes et de terpènes depuis la végétation).

2.1.2.3.2. Les émissions

A l'échelle globale, Middleton (1995) estime que les émissions anthropiques majeures de COV sont dues au transport routier (36000 kt/an), aux combustions de bois (25000 kt/an) ainsi qu'à l'usage de solvants (20000 kt/an). En France, la plus grande partie des émissions de COV provient des gaz d'échappement et de l'évaporation des solvants ; les zones urbanisées et industrialisées sont donc des pôles d'émission de COV. Les émissions en COVNM pour l'année 2003 à l'échelle de la France sont évaluées à 1400 kt. Le CITEPA (Figure I-2.5, source 2005) fournit les répartitions entre les différentes sources. La Figure I-2.6 donne les émissions de COVNM dans l'Union Européenne en 1998.

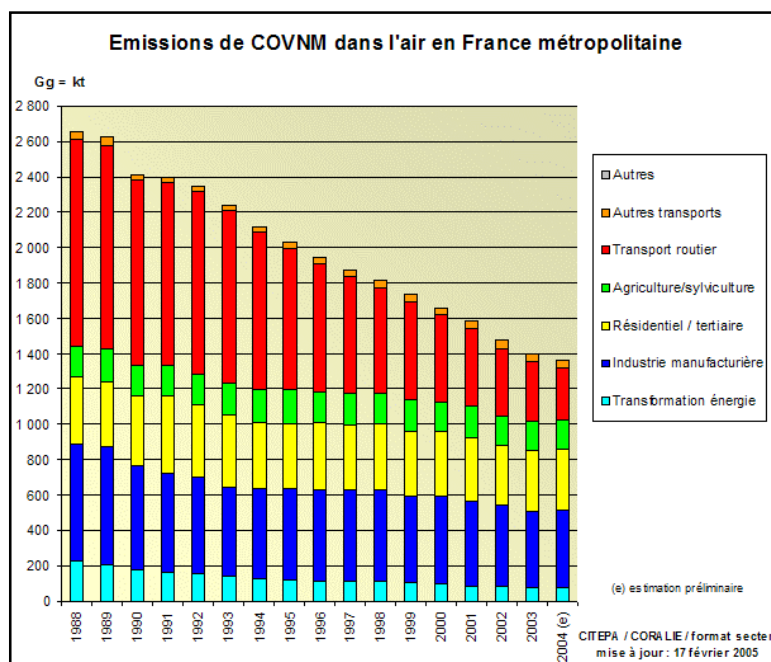


Figure I-2.5 : Emissions de COVNM dans l'air en France métropolitaine (CITEPA, 2005).

Sous-secteurs prépondérants en 2003 :

- 1 - Résidentiel : 24%
- 2 – Autres secteurs de l’industrie : 11%
- 3 - Culture : 8,9%
- 4 - Voitures particulières essence non catalysées : 7,9%
- 5 - Voitures particulières essence catalysées : 7,5%

Les rejets de COVNM sont en 2003 de l’ordre de 1,4 Tg. A l’exception des moteurs des véhicules routiers, les COVNM sont émis en faible quantité lors de la combustion d’énergies fossiles. L’émission spécifique est généralement plus grande avec l’utilisation de la biomasse. Une part importante des COVNM provient du phénomène d’évaporation au cours de la fabrication et de la mise en œuvre de produits contenant des solvants. Les sources biotiques participent également de manière notable aux émissions.

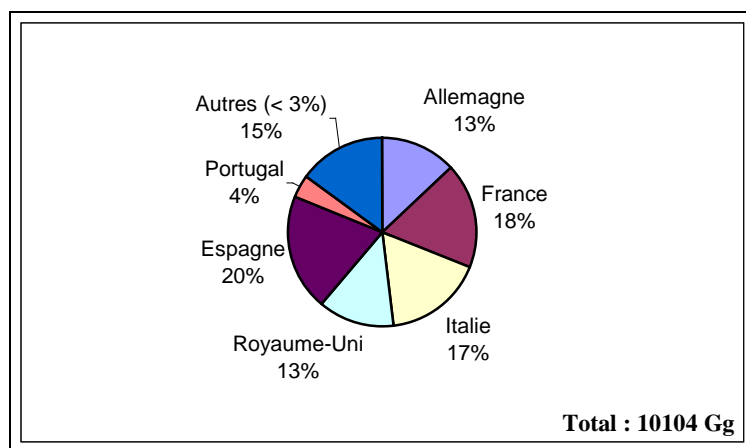


Figure I-2.6 : Emissions de COVNM dans l’Union Européenne en 1998 (CITEPA, 2005).

2.1.2.3.3. Réactivité

Les COV sont éliminés de l’atmosphère par réaction avec le radical OH[•] et l’ozone, le jour. Nous pouvons voir (Figure I-2.7) l’impact sur la formation de l’ozone troposphérique.

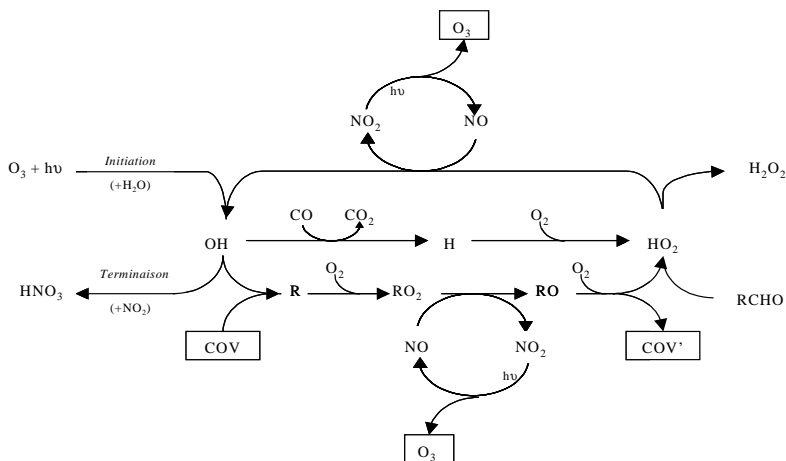


Figure I-2.7 : Cycle simplifié d’oxydation des COV induit par OH[•] le jour (Crunaire, 2005)

Le radical nitrate remplace, dès le crépuscule, OH^{*} dans son rôle d'agresseur primaire des COV. Typiquement, l'oxydation des alcanes et des alkylbenzènes se trouve réduite alors que celle des alcènes reste notable et surtout que celle des aromatiques oxygénés et des soufrés est accélérée.

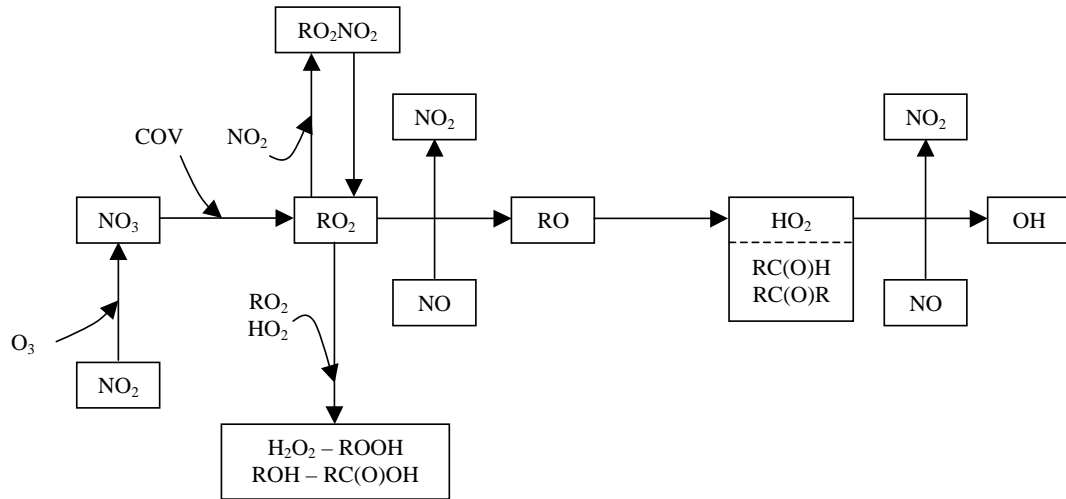
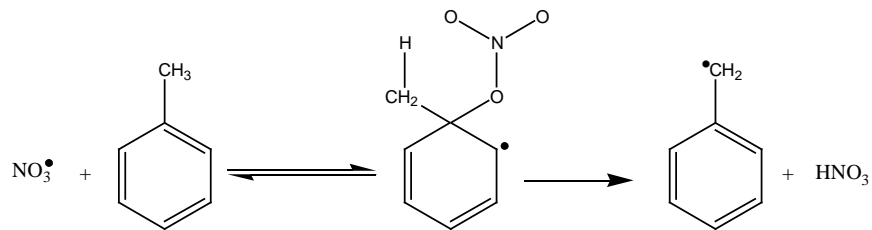


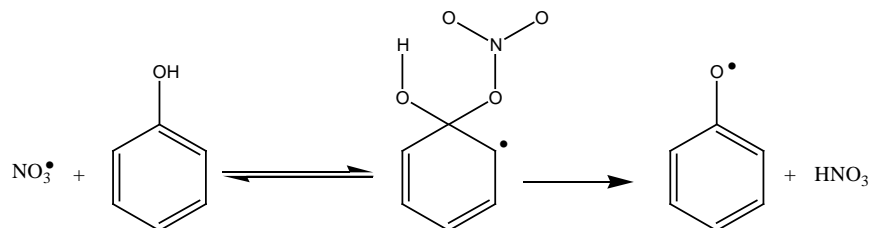
Figure I-2.8 : Cycle nocturne d'oxydation des COV (Crunaire, 2005)

A titre d'exemple, les réactions (26) et (27) montrent la formation d'acide nitrique de nuit et contribuent ainsi aux **phénomènes des pluies acides** (Doussin, 1998).

▫ Exemple du Toluène (26) :



▫ Exemple du Phénol (27) :



2.1.2.4. L'ammoniac

2.1.2.4.1. Les émissions

Les émissions d'ammoniac évoluent peu au cours des vingt dernières années écoulées. Les activités agricoles constituent l'essentiel des sources émettrices (environ 98%). En 2003, 753 kt ont été émis en France (Figure I-2.9, source CITEPA 2005). Le plus gros secteur émetteur est l'agriculture; Il représente en 2003, environ 97% des émissions totales de la France métropolitaine. Certains secteurs sont également émetteurs mais dans une bien moindre mesure. Le transport routier qui représente environ 2% des émissions nationales voit ses émissions augmenter régulièrement.

Sous-secteurs prépondérants en 2003 :

1 – Elevage : 78 %

2 – Culture : 19 %

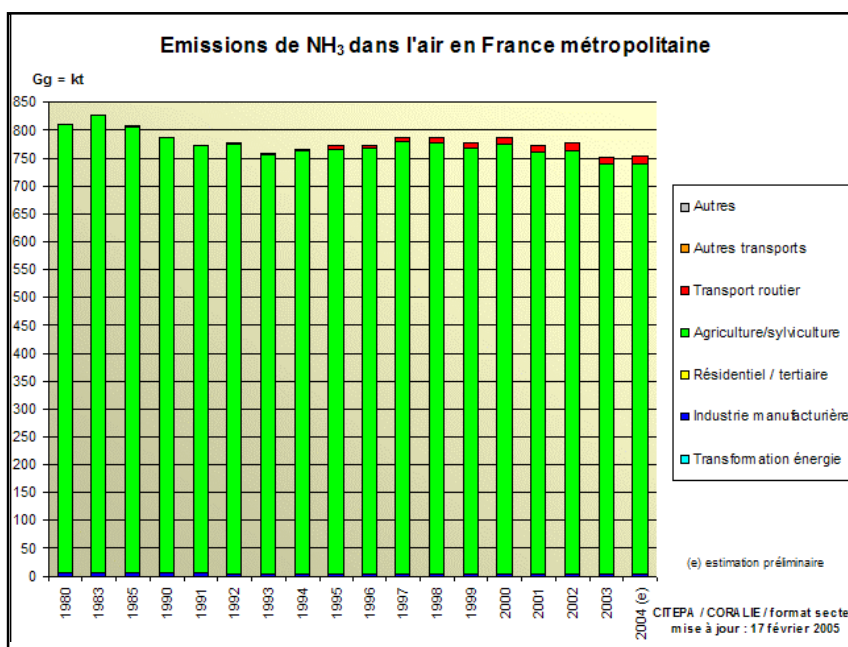
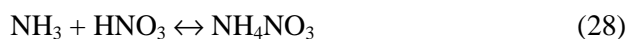


Figure I-2.9: Emissions de NH₃ dans l'air en France métropolitaine (CITEPA, 2005).

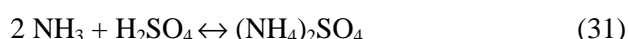
L'ion ammonium NH₄⁺ présent dans les eaux de précipitation, est en grande partie issu des émissions d'ammoniac gazeux, venant de l'urée produite par les élevages intensifs et par la pratique de l'épandage de lisier (Weijers et Vugts, 1990).

2.1.2.4.2. Réactivité

NH₃ est à la source de la formation d'aérosols secondaires. NH₃, peut également être dissocié ou oxydé sous l'effet du rayonnement solaire. Etant l'un des seuls constituants basiques, il réagit également avec des polluants acides comme l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide nitrique (HNO₃) ou l'acide sulfurique (H₂SO₄) pour conduire à la formation d'aérosols de nitrate d'ammonium (28) ou du chlorure d'ammonium (29) :



La formation du chlorure d'ammonium (NH_4Cl) (29) s'effectue dans une moindre mesure comparativement à la formation des nitrates d'ammonium. En général la concentration en NH_4Cl représente $1/5^{\text{ième}}$ de la concentration en NH_4NO_3 dans l'atmosphère. Les quantités non négligeables de HCl sont le fait de particularités locales comme la proximité d'incinérateurs d'ordures ménagères. Les réactions (28) et (29) sont réversibles et leur équilibre dépend des conditions météorologiques ambiantes. L'acide sulfurique réagit avec l'ammoniac pour former du sulfate d'ammonium (30 et 31) :



Dans l'air ambiant, il se forme essentiellement du sulfate d'ammonium (31). En raison de sa grande réactivité, ce n'est qu'à proximité des sources d'émission que les concentrations en ammoniac sont élevées. De plus, NH_3 augmente la solubilité du SO_2 dans l'eau, ce qui va accroître son oxydation en H_2SO_4 (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986) et amplifier le **phénomène des pluies acides**. L'ammoniac produit aussi des effets à distance.

Les particules d'ammonium comme NH_4NO_3 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ formées par réaction avec NH_3 ont des tailles inférieures à $2,5 \mu\text{m}$. Elles possèdent donc des vitesses de déposition très faibles. En considérant une vitesse de vent moyenne de $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, ces aérosols peuvent être transportés à plus de 2500 km sur une période de 6 jours. Ces polluants sont éliminés de l'atmosphère sous forme de dépôts humides (par incorporation des gaz et des particules hygroscopiques dans les gouttelettes nuageuses et par lessivage sous le nuage) et de dépôts secs (adsorption, absorption et gravité).

2.1.2.5. Les polluants particulaires primaires

Les particules en suspension dans l'atmosphère jouent un rôle important dans la chimie troposphérique. Leur origine résulte d'un processus mécanique, par action du vent sur les surfaces continentales et océaniques. Ce processus est principalement à l'origine du mode « grossier » des aérosols ($D > 1\mu\text{m}$). Les particules terrigènes sont issues de l'érosion éolienne du sol dans des zones dépourvues de couverture végétale permettant son maintien. Sur les continents, l'action du vent (dissipation d'énergie cinétique) a pour conséquence de provoquer sur les sols dépourvus de végétation un soulèvement de particules minérales qui met en suspension, directement ou indirectement, dans l'atmosphère des poussières dont la taille varie de 0,1 à quelques dizaines de microns.

Les particules microniques ou submicroniques dont la vitesse de dépôt par sédimentation est négligeable, sont susceptibles d'être transportées sur de grandes distances. Les principales zones de génération de poussières éoliennes sont les zones désertiques et notamment le Sahara. Les poussières sahariennes atteignent fréquemment l'Amérique du sud, voire le sud et le nord de l'Europe. Ces particules ont une composition chimique proche de celle du sol qui les a produit. Certaines activités peuvent favoriser localement la présence plus importante de ces éléments. En effet, les cimenteries, les pratiques agricoles (par exemple le labour) émettent dans l'atmosphère certaines particules terrigènes. Ces particules crustales peuvent être libérées dans l'atmosphère par simple saltation : quand un gravillon heurte le sol, de fines particules terrigènes sont libérées et transportées par la force éolienne. Les éléments majoritaires sont les éléments les plus abondamment trouvés dans les roches de l'écorce terrestre (Si, Al, Ca, Mg, Fe et K). Dans les zones proches du littoral, nous avons des particules marines formées par les mouvements de la mer. Sur les océans, la génération d'aérosols, qui sont en fait des particules de sel marin, résulte du phénomène de « pétilllement » (bubbling) de l'eau de mer.

Sous l'action du vent, la crête des vagues se brise entraînant dans l'eau des bulles d'air qui, en éclatant ensuite à la surface, projettent des microgouttelettes d'eau de mer qui sont emportées par le vent puis desséchées, donnant naissance à des aérosols salins dont la composition chimique est voisine de celle du sel de mer (aux facteurs d'enrichissement de la micro-couche de surface près). Les principaux ions rencontrés sont Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} et SO_4^{2-} . Ces espèces ioniques inorganiques (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-}) et les oxydes inorganiques provenant de la croûte terrestre (Ca^{2+} , Mg^{2+}) jouent un rôle important dans la chimie des précipitations. En effet, l'acidité des pluies n'est pas seulement due à la présence des ions H^+ mais aussi à la présence plus ou moins importante de ces ions alcalins. Ces ions diminuent l'acidité des précipitations par neutralisation.

2.1.3. Les polluants secondaires

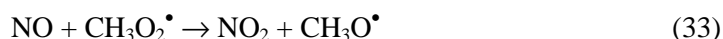
2.1.3.1. L'ozone troposphérique

La distribution spatiale et temporelle de l'ozone troposphérique dépend de processus dynamiques, chimiques et photochimiques. La chimie de l' O_3 dans les basses couches de l'atmosphère est soumise à des lois d'évolution non linéaire, dépendant de l'intensité des émissions d'oxydes d'azote et de COV et de leur distribution temporelle et spatiale. Il semble donc important de connaître les échelles spatiales caractéristiques de ces processus, de l'échelle locale, puis régionale à l'échelle planétaire.

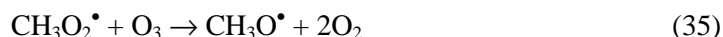
2.1.3.1.1. Formation de l'ozone

A l'échelle de la troposphère, les concentrations d'ozone ont augmenté principalement dans l'hémisphère Nord, tandis que la couche d'ozone stratosphérique diminue.

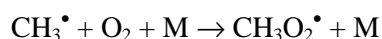
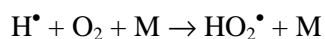
Les concentrations troposphériques d’ozone au sein de l’hémisphère Nord sont supérieures à celles de l’hémisphère Sud du fait d’une plus forte production photochimique résultant de fortes émissions de NO_x et d’intrusions d’air stratosphérique plus fréquente. La production d’ozone dans l’hémisphère sud est régie par les feux de biomasse, sources principales d’hydrocarbures non méthaniques et d’oxydes d’azote. Les concentrations d’ozone au sol décrivent une variation journalière dépendante de la dynamique de la couche limite ainsi que de la production photochimique. En présence de rayonnement solaire, les catalyseurs majeurs de l’ozone sont les oxydes d’azote suivant le mécanisme décrit en équation (1). Une fois formée, l’ozone réagit rapidement avec NO afin de régénérer NO_2 . Un état stationnaire s’établit donc entre NO , NO_2 et O_3 . Une production nette d’ozone ne se fait donc que si des réactions ne consommant pas d’ozone permettent de régénérer NO en NO_2 :



Elles sont cependant concurrencées par des réactions de HO_2^\bullet et $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ avec l’ozone. Les vitesses de réactions de (32) et (33) doivent être supérieures aux vitesses des réactions suivantes :



Cela est vérifié lorsque le rapport massique NO/O_3 est supérieure à $2 \cdot 10^{-4}$. Les radicaux HO_2^\bullet et $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$, nécessaires à la production d’ozone, sont les produits des réactions d’oxydation des COV, du monoxyde de carbone CO (36) et du méthane CH_4 (37) par le radical OH^\bullet , issu de la réaction de la vapeur d’eau avec l’état excité de l’oxygène atomique, résultat de la photolyse de l’ozone ($290 \text{ nm} < \text{UV} < 310 \text{ nm}$).

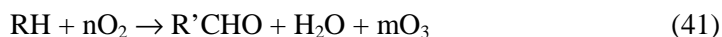
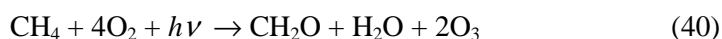
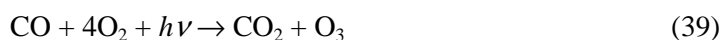


Ces réactions d’oxydation sont du même type pour les hydrocarbures non méthaniques. Les COV donnent, après oxydation, des radicaux peroxyde (RO_2^\bullet).



Lorsque les oxydes d’azote sont en quantité suffisante, les réactions (36), (37) et (38) contribuent à l’oxydation de NO en NO_2 sans consommation d’ozone.

L'oxydation des COV, du CO et du CH₄ conduit donc à une production d'ozone. Les équations bilan sont données ci-après (39) et (40). Les mécanismes d'oxydation des COV non méthaniques (RH) sont plus complexes et nous ne donnerons là que l'équation bilan (41).



où m peut varier de 2 à 14 selon la nature de l'hydrocarbure et R'CHO un composé carbonylé.

Les réactions des hydrocarbures avec OH[•] sont relativement rapides (quelques heures - surtout les insaturés) en comparaison avec celles du CO et du CH₄. Les temps de résidence de ces composés dans la troposphère sont donc différents. Les échelles de formation de l'ozone ne sont donc pas les mêmes. Les sources d'émission de NMHC telles que les combustions ou les évaporations permettent donc une production rapide d'ozone à l'échelle locale ou régionale. Les zones de formation d'ozone sont donc à échelle locale ou régionale. Les réactions d'oxydation du CO, du CH₄ et de certains COV sont plus lentes et permettent une formation plus tardive d'ozone, ce qui permet une formation d'ozone à plus grande échelle spatiale (échelle synoptique).

2.1.3.1.2. Echanges stratosphère-troposphère

Les processus d'échanges entre la stratosphère et la troposphère se font essentiellement à la frontière des masses d'air polaires et celles plus chaudes des basses latitudes. Le courant jet est le principal facteur responsable de ces échanges selon deux processus :

- Les foliations de tropopause sont des ruptures de tropopause survenant fréquemment au printemps dans l'hémisphère Nord. Elles sont le résultat d'une accélération brutale des vents au sein du courant jet, qui génère alors une aspiration d'air stratosphérique vers la troposphère. Une masse d'air stratosphérique chargée en ozone est donc injectée au sein de la troposphère.

- Les gouttes froides se forment lorsque les ondulations du courant jet se referment sur elles-mêmes. Le phénomène prend donc la forme d'une goutte. Le courant jet étant établi à haute latitude dans l'hémisphère Nord, la goutte emporte avec elle, vers les plus basses latitudes, une masse d'air froid stratosphérique chargée en ozone.

Ces processus initiés à échelle synoptique amènent au sol, « ponctuellement », de fortes concentrations d'ozone ; ces dernières sont fréquemment observées à méso-échelle ou à échelle régionale. Cette source d'ozone stratosphérique représenterait en valeur moyenne 20 % des sources totales d'ozone dans la troposphère (Marengo, 1986).

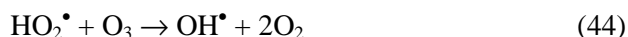
2.1.3.1.3. Les puits d'ozone

2.1.3.1.3.1. Les processus chimiques

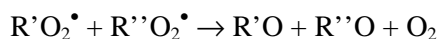
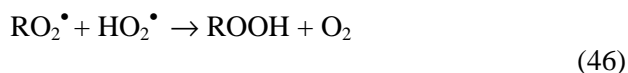
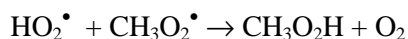
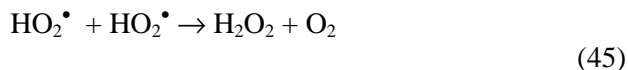
Le processus chimique de destruction le plus important se fait par réaction avec les NO_x : le jour, NO₂ et NO₃ sont facilement dissociés dans le visible et permettent de former de l'ozone. Cependant, en ville lorsque les concentrations en NO sont très fortes, c'est la réaction (1) qui est prépondérante, ce qui inhibe la production photochimique d'ozone. Pendant la nuit, l'ozone est détruit par réaction avec les NO_x (42) (prés des sources) et (43).



Un autre processus chimique de destruction est la contrepartie du processus de formation ; en effet si les teneurs en NO_x ne sont pas suffisantes (< 0,03-0,06 µg.m⁻³), les radicaux peroxydes, issus des chaînes d'oxydation du CO et du CH₄, et ceux issus des chaînes d'oxydation des COV (46) conduisent à une perte d'ozone (44) et (45). De façon directe :



ou indirecte sans régénération de NO₂ :



L'ozone peut aussi être détruit par réaction avec le radical OH[•] (47) pendant la journée, puisque les HO_x ne doivent leur existence qu'à l'ensoleillement.



2.1.3.1.3.2. Le processus de dépôt sec

En milieu rural, le dépôt sec est le puits dominant ; en milieu urbain, son importance est moindre par rapport aux processus de destruction chimique mais elle n'est pas négligeable. Le dépôt est quasi nul au-dessus de l'océan (Affre *et al.*, 1997). Les valeurs de vitesse de dépôt varient selon les conditions locales et peuvent être comprises entre 0,002 cm/s et 2,0 cm/s. Les valeurs moyennes usuelles sont de l'ordre de 0,3 à 0,5 cm/s.

Il existe deux voies de disparition de l'ozone :

▫ Par décomposition thermodynamique catalysée par les surfaces, deux molécules d'ozone donnent trois molécules d'oxygène.

▫ A la surface des végétaux, l'ozone est captée au niveau des stomates surtout pendant le jour, lorsque l'activité stomatique est importante.

2.1.3.1.3.3. Le processus de photolyse

L'absorption d'ultraviolets ($290 \text{ nm} < \lambda < 350 \text{ nm}$) conduit à la photodissociation de l'ozone en une molécule d'oxygène et un atome d'oxygène dans l'état fondamental ($\text{O}(^3\text{P})$ si $\lambda > 310 \text{ nm}$) ou excité ($\text{O}(^1\text{D})$ si $\lambda < 310 \text{ nm}$). L'ozone détruit par des rayonnements de longueur d'onde supérieur à 310 nm est reformé immédiatement par recombinaison selon l'équation (48).



En ce qui concerne l'atome $\text{O}(^1\text{D})$, il réagit avec la vapeur d'eau pour donner deux radicaux OH^\bullet . Comme on l'a vu précédemment, ils permettront de reformer de l'ozone dans les chaînes d'oxydation du CO , CH_4 et COV en fonction de la teneur en NO_x . La photolyse est un processus de moindre importance par rapport aux processus chimiques, en ce qui concerne l'hémisphère Nord.

2.1.3.2. Formation des aérosols secondaires

Les aérosols atmosphériques sont de fines particules liquides ou solides en suspension dans l'air. Ces particules ont deux origines. La première résulte d'un processus mécanique, par action du vent sur les surfaces continentales et océaniques (Chapitre I-2.1.2.5.). La seconde source est physico-chimique et est associée aux processus de conversion gaz/particule par nucléation et/ou condensation. Ce processus est à l'origine du mode fin des aérosols ($D < 1\mu\text{m}$). Il conduit à des aérosols primaires et/ou secondaires, selon que la conversion gaz/particule est réalisée avant l'émission dans l'atmosphère ou indirectement dans l'atmosphère. Prenons le cas du SO_2 pour montrer ces divers processus.

La transformation de ce polluant primaire qu'est SO_2 en un petit aérosol liquide peut se dérouler selon plusieurs scénarii dépendant des conditions atmosphériques : humidité relative, ensoleillement, présence ou non de particules de condensation. Parmi les différentes possibilités (Figure I-2.10), nous pouvons faire une distinction entre les réactions d'oxydation faisant intervenir des processus hétérogènes (supposant l'existence préalable d'une particule solide ou liquide) et celles se produisant dans la phase vapeur de façon homogène et conduisant à la formation d'acide sulfurique à l'état de vapeur (Jaeger et Mirabel, 1986) :

1. Le premier processus fait intervenir une phase liquide sous forme de gouttes (nuages, pluies, brouillard, ...). Le SO₂ est absorbé par la gouttelette et oxydé dans la phase aqueuse sous l'action de corps dissous tels que O₂, NO_x et H₂O₂. La distribution en taille de ces aérosols liquides influence fortement l'oxydation de SO₂, la présence ou non de sels minéraux dissous, ainsi que le pH jouent, eux aussi, des rôles déterminants. Parmi toutes les réactions d'oxydation étudiées, celle faisant intervenir H₂O₂ semble être prépondérante, surtout pour de faibles valeurs de pH. En fin de compte, nous obtenons des gouttelettes acides, qui par précipitation, ou lors d'épisodes de brouillard vont se déposer sur les sols et les végétaux.

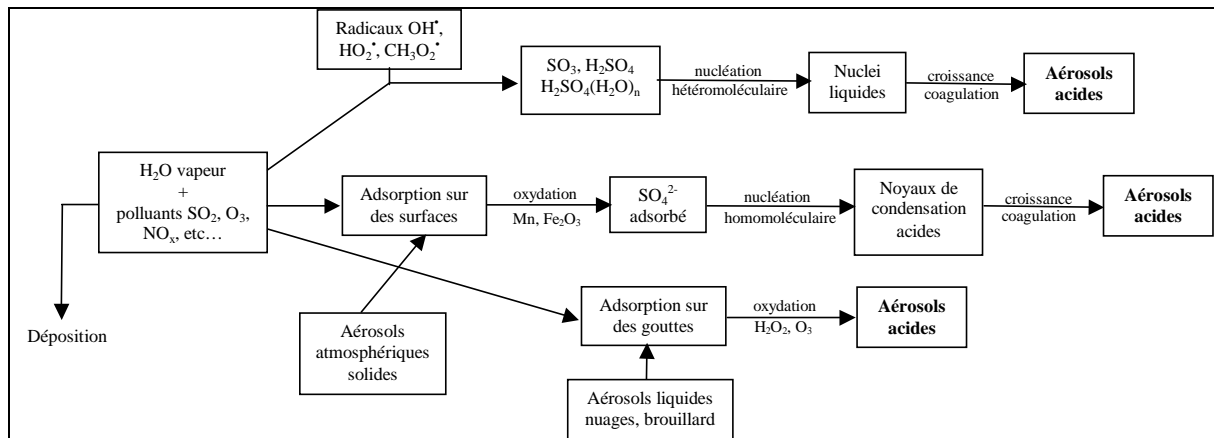
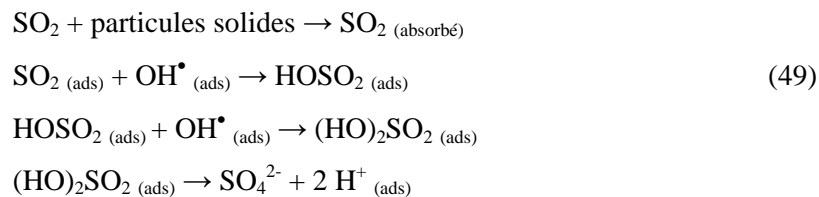


Figure I-2.10 : Différents processus conduisant à la formation d'aérosols acides

2. L'oxydation à la surface de particules solides insolubles a été beaucoup moins étudiée. Nous pouvons résumer les réactions de la façon suivante :



Le taux de conversion de SO₂ en H₂SO₄ serait très important, quoique limité par la capacité totale d'adsorption des surfaces disponibles. C'est pourquoi, ce processus ne jouerait qu'un rôle secondaire.

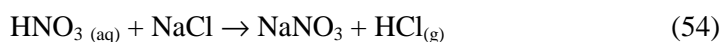
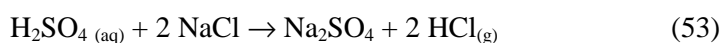
3. Le troisième scénario consiste en une oxydation de SO₂ en phase gazeuse, se produisant photochimiquement, en présence d'oxygène ou de radicaux du type O[•], RO₂[•], CHO₂[•], OH[•], HOSO₂[•], ... Il semble que les réactions avec HO₂[•] et surtout OH[•] soient les plus efficaces et conduisent à des taux de transformation de SO₂ en H₂SO₄ de l'ordre de 0,5 à 2-3% .h⁻¹. L'acide sulfurique ainsi formé, pourra induire, en présence de vapeur d'eau, la formation de germes liquides par nucléation hétéromoléculaire.

Parmi les deux processus de formation d'acide sulfurique étudiés, nucléation hétéromoléculaire homogène et nucléation hétéromoléculaire hétérogène, seul le premier permet de produire un aérosol acide stable (Jaecker et Mirabel, 1986). La nucléation hétéromoléculaire homogène conduit, dans tous les épisodes de pollution et sous toutes les conditions météorologiques, à la formation d'aérosols submicroniques, particulièrement riches en acide sulfurique, jusqu'à 75% en poids dans la stratosphère (Jaecker et Mirabel, 1986).

Des aérosols peuvent aussi se former à la suite d'une réaction entre deux espèces chimiques qui produit un composé ayant une très faible pression de vapeur. C'est le cas des sels de sulfate et nitrate d'ammonium issus des réactions de neutralisation des acides nitrique et sulfurique par le gaz ammoniac (Equations 50, 51 et 52).



Il existe des systèmes plus complexes. En réalité, le système se complexifie très fortement en présence d'autres espèces organiques ou inorganiques. En atmosphère marine, par exemple, NaCl(s) et MgCl(s) réagissent facilement avec $\text{HNO}_3(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ conduisant à une perte de Cl sous forme de HCl(g) :



Si les réactions sont bien connues, elles ont récemment été mises en évidence par l'analyse individuelle de particules marines et terrigènes (Laskin *et al.*, 2005), avant et après exposition à de l'acide sulfurique ou nitrique gazeux (Krueger *et al.*, 2004).

De nombreux facteurs peuvent influencer la formation des espèces ioniques secondaires :

1. Les concentrations en oxydants gazeux et dissous,
2. La solubilité de l'oxydant dans l'eau,
3. Le pH de la solution,
4. La force ionique de la solution,
5. La présence d'éléments traces métalliques (Fe^{3+} , Mn^{2+}) agissant en tant que catalyseurs,

6. La température, facteur très important dans la formation des particules. Par exemple, à $\text{pH} = 7$, le transfert de HNO_3 de la phase gazeuse à la phase aqueuse est 3,8 fois plus efficace à -5°C qu'à $+25^\circ\text{C}$. A température élevée les composés ont tendance à se volatiliser (à P_{atm}),

7. L'humidité relative. Elle influe sur l'équilibre des espèces ioniques entre la phase aqueuse et la phase particulaire. L'humidité relative pour laquelle l'aérosol solide absorbe spontanément de l'eau pour devenir liquide se traduit par la notion de point de déliquescence. Par exemple, le point de déliquescence à 25°C et à P_{atm} de NH_4NO_3 est de 61,8%, 79,9% pour $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et 80,0% pour NH_4Cl .

2.2. La pollution atmosphérique peut s'analyser à différentes échelles

▫ **La pollution locale ou pollution de proximité** qui concerne essentiellement le CO , les NO_x , les poussières, les hydrocarbures et les composés organiques, polluants "primaires" issus des combustions et de la circulation automobile. Dépendant des sources locales, de la topographie et des conditions météorologiques locales en particulier du vent, elle est distribuée très irrégulièrement variant ainsi d'une rue à l'autre. Elle ne peut donc être mesurée de manière pertinente que par des réseaux de capteurs très denses.

▫ **La pollution régionale** caractérise les problèmes que nous observons dans des zones distantes de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de kilomètres des sources de pollution. Deux phénomènes dominant : les pluies acides et la pollution photochimique. Elle dépend non seulement des émissions de polluants primaires mais également de la formation de polluants secondaires et notamment de l'ozone par réactions photochimiques. C'est la pollution que l'on qualifie de « pollution de fond ». Elle se caractérise par une certaine homogénéité dans l'espace mais aussi dans le temps avec des épisodes de pollution pouvant durer plusieurs jours. La pollution régionale ou interrégionale, dont l'impact s'étend sur des zones plus vastes, nécessitant parfois des accords transfrontaliers.

▫ **La pollution peut être continentale ou mondiale.** C'est notamment le cas du phénomène de l'effet de serre et du phénomène des pluies acides mettant en évidence l'existence de pollutions transfrontières. Pour répondre à ce problème, des mesures ont été adoptées au niveau international dès les années 70 et ont abouti à la "Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance", adoptée à Genève en 1979. Celle-ci a pour objectif de limiter, réduire graduellement et prévenir cette forme de pollution. Depuis, elle a été complétée par une série de Protocoles fixant des obligations de réduction des émissions de divers polluants tels que les oxydes de soufre, les NO_x , les métaux lourds et les polluants organiques persistants (POPs).

3. La pollution transfrontière à longue distance et ses effets

Les polluants émis dans l'atmosphère par différentes sources (transport, industrie, chauffage,...) sont parfois transportés sur des centaines voire des milliers de kilomètres par le vent. Ce phénomène s'appelle la pollution transfrontière à longue distance. Meyrac en 1852 émet 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. Le transport à longue distance a été mis en évidence dans les années 60 lorsqu'il a été découvert un lien existant entre l'acidification des lacs scandinaves et les émissions de soufre en provenance d'Europe continentale (Meetham, 1950; Enger and Eriksson, 1955). Des régions parfois très isolées, ne subissant aucune pollution locale, sont ainsi touchées par une pollution qui provient de régions plus industrialisées. La pollution transfrontière est aussi le second facteur de contamination du milieu marin.

Les variations spatiales et temporelles des concentrations en polluants sont fonction des conditions atmosphériques de dilution liées aux cycles diurne et saisonnier, mais aussi au rythme des émissions, de la localisation des sources et de la nature du polluant. Un phénomène de pollution est également lié à une composante temporelle conditionnée par les durées de vie des espèces chimiques dans l'atmosphère. Elles varient de moins d'une seconde pour les entités les plus réactives, comme le radical OH^* , à plusieurs années pour les molécules les plus stables, comme le méthane par exemple. La Figure I-3.1 illustre cette variabilité d'échelles.

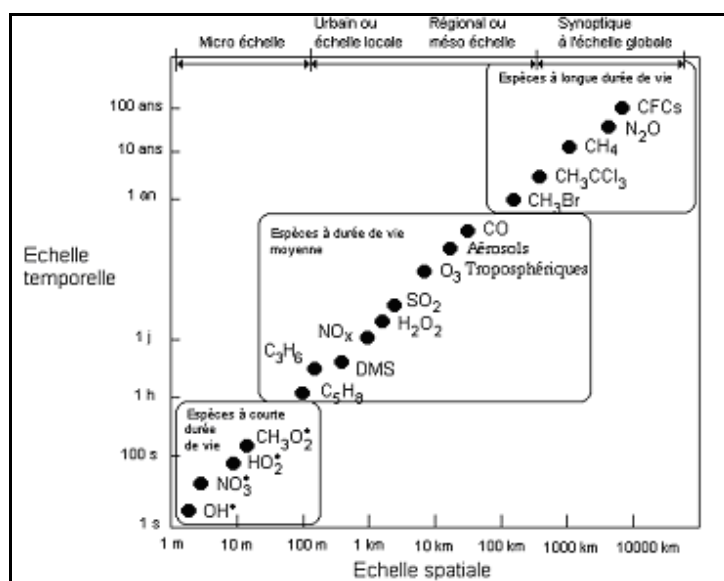


Figure I-3.1 : Echelles spatio-temporelles de composés atmosphériques (Seinfeld et Pandis, 1996).

Les substances transportées sur de longues distances sont à l'origine de plusieurs phénomènes de pollution :

1. La pollution photo-oxydante,
2. L'acidification,
3. L'eutrophisation.

3.1. La pollution photo-oxydante

3.1.1. Origine de la pollution photochimique

La pollution photochimique (ou pollution photo-oxydante) est un ensemble de phénomènes complexes qui conduisent à la formation d'ozone et d'autres composés oxydants (peroxyde d'hydrogène, aldéhydes, peroxy-acétyl nitrate ou PAN) à partir de polluants primaires (appelés précurseurs) : oxydes d'azote et composés organiques volatils (COV) et d'énergie apportée par le rayonnement Ultra Violet (UV) solaire. Ces phénomènes ont lieu dans les couches d'air proche du sol et dans la troposphère libre. L'ozone formé à ce niveau est qualifié de "mauvais ozone" en raison de ses effets néfastes sur la santé humaine et sur les végétaux. Les équations régissant la pollution photochimique ont été mentionnées dans la première partie de ce chapitre (Chapitre I-2.1.3.1). L'ozone de la stratosphère (19-30 km d'altitude), au contraire est qualifié de "bon ozone" puisqu'il nous protège du rayonnement UV solaire. La pollution photochimique est un phénomène caractéristique des situations estivales anticycloniques.

3.1.2. Phénomène transfrontalier

Les durées de vie des composés impliqués dans la pollution photochimique obligent à considérer le problème sur une grande échelle de temps (plusieurs jours) et d'espace (sur des distances de plusieurs milliers de kilomètres). La pollution par l'ozone peut ainsi affecter des territoires éloignés des sources : les émissions de polluants émis en Allemagne ou en Grande-Bretagne, par exemple, peuvent venir affecter la qualité de l'air en Alsace ou en Ile de France ; la réciproque est bien entendu vraie. Cet impact à longue distance dépend des conditions météorologiques et géographiques : alors qu'il n'y a pas d'obstacle naturel au transfert de pollution entre la France, l'Allemagne et l'Angleterre, la barrière que constituent les Alpes isole l'Italie du Nord. La forte pollution par l'ozone à laquelle cette région est habituellement soumise, du fait notamment de l'importance des émissions (activités industrielles importantes, fort trafic routier), affecte peu les pays voisins ; il y a toutefois des transferts de pollution via la mer Méditerranée.

3.1.3. Impact de l'ozone

De nombreuses études sanitaires révèlent un impact conséquent de l'augmentation des concentrations d'ozone sur la végétation et sur la santé humaine. Afin de caractériser ces impacts, les études phytosanitaires ont été effectuées fréquemment sur des plants de tabac tandis que les études épidémiologiques ont été menées sur des sujets humains exposés (Horstmann *et al.*, 1990 ; Mc Donnell *et al.*, 1991). La végétation subit le mécanisme de dépôt de l'ozone, qui pénètre par les stomates à l'intérieur de la feuille par diffusion moléculaire. Ce mécanisme est fortement dépendant des conditions hydriques de l'air. Les conséquences de ce dépôt sur les feuilles sont à la fois superficielles et internes. Des tâches nécrotiques apparaissent sur les feuilles suite à une exposition de quelques heures à des concentrations ambiantes ($\approx 80 \mu\text{g.m}^{-3}$). L'absorption de molécules d'ozone par la plante agit sur la transpiration et l'ouverture des stomates, ce qui a pour conséquence de réduire le taux d'activité photosynthétique de la plante. Les concentrations ambiantes en ozone affectent après quelques heures d'exposition la productivité et le rendement des cultures.

Le caractère très oxydant de l'ozone agit aussi sur le corps humain, particulièrement sur les muqueuses oculaire et pulmonaire. Ainsi les pics de pollution par l'ozone entraînent une irritation des yeux et des poumons, pouvant aussi provoquer toux et maux de tête surtout chez les sujets fragiles (enfants et personnes asthmatiques). De nombreuses études épidémiologiques mettent en évidence que l'exposition pendant quelques heures à des niveaux d'ozone rencontrés lors d'épisodes de pollution par l'ozone déclenche une hypersensibilité bronchique et favorise le déclenchement des manifestations allergiques pour les populations sensibles. L'ozone a un caractère toxique aigu pour le sujet à partir de $2000 \mu\text{g.m}^{-3}$. A des concentrations plus faibles, l'apparition des symptômes dépend de la durée d'exposition (RAS n°30, 1993). L'effet cumulé avec d'autres polluants tels que le dioxyde de soufre ou les particules d'acide sulfurique, qui ont aussi un effet irritant, ne fait qu'augmenter le potentiel irritant de l'ozone.

Une étude de l'institut de veille sanitaire estime à 379 le nombre de décès directement attribuables aux importantes concentrations d'ozone constatées dans neuf villes françaises entre le 3 et le 17 août 2003 lors de la canicule (Le Monde, 8 septembre 2004). La chaleur a augmenté de manière considérable les niveaux d'ozone, par endroits supérieurs de 40% à la moyenne des années précédentes.

3.2. L'acidification

Le phénomène pluies acides est connu depuis longtemps et s'est accentué lors de la révolution industrielle. En effet, en 1872, le chimiste anglais Robert Angus Smith publie un ouvrage intitulé "Air et pluies : les débuts de la climatologie chimique" où le terme de pluies acides est employé pour la première fois après une étude portant sur la ville industrielle de Manchester et de ses environs.

Depuis Smith, le phénomène ne cesse de s'amplifier pour atteindre son paroxysme à la fin des années 70. En 1968, le Suédois Svante Oden démontre le caractère transfrontalier des pluies acides. Nous préférons, en fait le terme « précipitation acide » qui englobe toutes les formes de précipitations telles que la pluie mais aussi la neige et le brouillard.

3.2.1. Définition et origine

L'eau pure a un pH de 7 déterminé par la dissociation de molécules H_2O . L'eau de pluie présente dans l'atmosphère contient toujours des impuretés même en l'absence d'activité anthropique. L'équilibre avec le CO_2 (légèrement acide) à 298K, une concentration préindustrielle en $CO_2 = 280$ ppmv, on obtient un pH des pluies de 5,7. D'autres acides naturels sont présents dans l'atmosphère, incluant les acides organiques émis par la biosphère, HNO_3 produit par l'oxydation des NO_x provenant des éclairs, sols et feux, et H_2SO_4 produit par oxydation des gaz sulfures émis par les volcans et par la biosphère. L'acidité naturelle des précipitations est balancée par la présence de bases dans l'atmosphère, incluant NH_3 émis par la biosphère et $CaCO_3$ provenant de l'érosion des sols. Quand toutes ces influences sont prises en compte, le pH naturel des pluies varie entre 5 et 7. Le terme « pluie acide » est communément appliqué aux précipitations présentant un pH inférieur à 5.

Les précipitations acidifiantes (Figure I-3.2) résultent de l'absorption de poussière et de gaz solubles par les gouttelettes d'eau durant le déplacement du nuage. Les principaux gaz qui produisent les pluies acides sont le dioxyde de soufre (ou anhydride sulfureux : SO_2) créant l'acide sulfurique (H_2SO_4) et les oxydes d'azote (NO_x) créant l'acide nitrique (HNO_3). Les formes acides HNO_3 et H_2SO_4 sont présentes préférentiellement dans le nuage. Ainsi, le Smog (brouillard photochimique contenant HNO_3 et H_2SO_4) est une forme de précipitation acide particulière qui se crée par beau temps (Hautes Pressions) lors d'une inversion de température. Ces acides en solution donnent des ions sulfates, nitrates et des ions H^+ , responsables de l'acidité des pluies. L'acidité des précipitations ne dépend pas seulement des ions H^+ mais aussi de la présence plus ou moins importante d'ions alcalins. Les ions alcalins diminuent l'acidité des précipitations par neutralisation et sont émis par un processus mécanique, par action du vent sur les surfaces continentales et océaniques (Chapitre I-2.1.2.5.).

L'ammoniac joue un rôle particulier dans la chimie des dépôts atmosphériques. Bien que cette base faible puisse neutraliser des acides présents dans l'atmosphère, elle participa indirectement à l'acidification des écosystèmes par l'intermédiaire du processus de nitrification qui va se produire au sol. De plus, NH_3 augmente la solubilité du SO_2 dans l'eau, ce qui va accroître son oxydation en H_2SO_4 (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986).

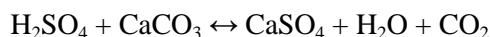
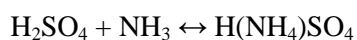
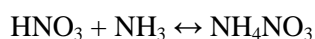
Une partie de ces acides forts vont former dans l'atmosphère des aérosols qui peuvent se transformer en noyaux par nucléation homogène hétéromoléculaire (Figure I-3.2), c'est à dire par condensation simultanée de vapeur d'eau et d'acides (Jaecker et Mirabel, 1986).

Ces aérosols peuvent aussi se former à la suite d'une réaction entre deux espèces chimiques gazeuses qui produit un composé ayant une très faible pression de vapeur. La seconde source est physico-chimique et est associée aux processus de conversion gaz/particule par nucléation et/ou condensation (Chapitre V-2.1.3.2). C'est le cas des aérosols acides, des sels de sulfate et nitrate d'ammonium issus des réactions de neutralisation des acides nitrique et sulfurique par le gaz ammoniac.

L'acide chlorhydrique, bien que peu présent dans l'atmosphère, peut localement contribuer à l'acidité des précipitations (Flament *et al.*, 1984). HCl provient essentiellement de l'incinération des ordures ménagères renfermant du chlorure de polyvinyle. Des composés chlorés, émis par certaines installations industrielles productrices ou utilisatrices de solvants peuvent constituer une source secondaire de HCl (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986).

3.2.2. Neutralisation de l'acidité

Les acides nitrique et sulfurique, une fois formés dans l'atmosphère, peuvent réagir avec le gaz ammoniac ou les particules de CaCO₃ pour donner une variété de sels neutralisés de la forme NH₄NO₃, H(NH₄)SO₄, Ca(NO₃)₂ ... Les principales formes chimiques sont présentés ci-dessous :



Plusieurs études (coefficient « uptake ») ont montré que l'acide sulfurique était neutralisé préférentiellement par le gaz ammoniac alors que l'acide nitrique est neutralisé préférentiellement par les particules terrigènes (Tani *et al.*, 1983). Cette neutralisation par les particules alcalines et le gaz ammoniac se fait préférentiellement pendant le « wash-out » sous le nuage (Plaisance *et al.*, 1996). La Figure I-3.2 résume les principaux processus physico-chimiques conduisant aux dépôts acides.

3.2.3. Phénomène transfrontalier

Les temps de vie atmosphérique des différents composés acidifiants, primaires et secondaires est suffisamment long (plusieurs jours) pour leur permettre d'être transportés sur de longues distances, allant de plusieurs centaines à plusieurs milliers de kilomètres (Schwartz, 1989). C'est en 1968, que le Suédois Svante Oden démontre le caractère transfrontalier des pluies acides. Il parvient à démontrer que les lacs des pays scandinaves sont acidifiés par les émissions anthropiques de la Grande Bretagne et de 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.

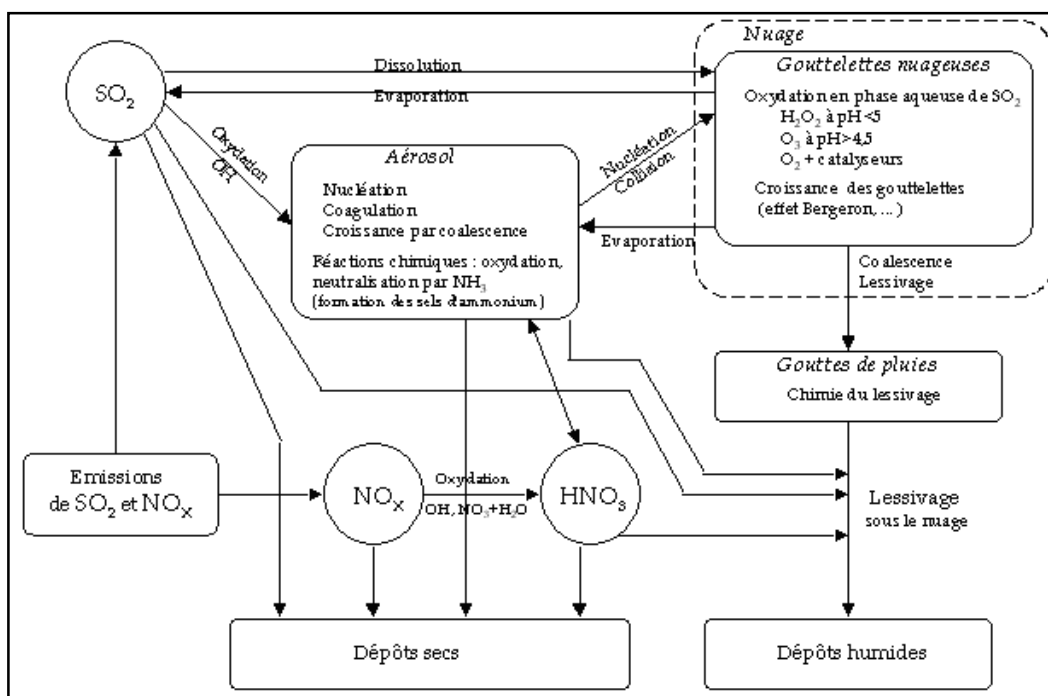


Figure I-3.2 : Principaux processus physico-chimiques conduisant au dépôt acide

Aucun pays européen n'est à l'abri, ne serait-ce qu'en raison des quantités de polluants acides exportées, comme le montre la carte des dépôts acides en Europe (Figure I-3.3). Les pluies acides constituent un excellent exemple de transfert de polluants atmosphériques à grandes distances. Elles peuvent affecter de grandes surfaces, voire des continents entiers car le SO_2 peut parcourir jusqu'à 1000 km avant de retomber transformé ou non et les NO_x jusqu'à 2000 km. En effet, les zones où les pluies sont les plus acides sont celles où se concentrent les industries et/ou les grandes agglomérations, mais il a été remarqué le même phénomène dans les régions reculées de Scandinavie septentrionale par exemple.

3.2.4. Effets de l'acidification

La pollution acide peut être responsable de la dégradation des forêts, de l'altération des sols, de la disparition de la faune aquatique (lacs et rivières) et de la corrosion des matériaux.

3.2.4.1. En France

L'inventaire de l'Office National des Forêts, publié début 1986, a révélé que le "dépérissement forestier" touche l'ensemble des massifs français. Dans le massif alpin de la Grande Chartreuse (le plus atteint en 1986) les résineux avaient perdu pour un tiers plus de 25% de leurs aiguilles et étaient donc considérés, selon le barème de l'ONF, comme "fortement détériorés". Dans le massif alpin du Jura, 22% des sapins et 16% des épicéas étaient considérés comme fortement atteints.

De plus, la situation devenait inquiétante car le dépérissement s'étendait depuis 1986 en plaine alors que l'altitude "privilegiée" auparavant se situait entre 600 et 1000 m. Le dépérissement par défoliation s'étend à l'ensemble des massifs français. Les plus atteints sont les résineux (10 à 25%) les feuillus sont quant à eux peu atteints (0 à 4%). Nous observons de plus, le jaunissement (carence nutritionnelle des arbres) de toutes les essences: Vosges 15% des arbres touchés, Vercors et Chartreuse 26% (respectivement résineux 37 et 45%), Massif cévenol de l'Aigoual 32% (résineux), Haute chaîne des Pyrénées 43% (résineux), Pays de Fontainebleau (Yvelines) 39% (résineux). C'est ainsi que des programmes nationaux comme DEFORPA (Dépérissement des FORêts attribué à la Pollution Atmosphérique) en France (Dambrine *et al.*, 1995 ; Probst *et al.*, 1995) ont démarré. D'après les conclusions récentes 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 (Landmann, 1991). 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). A ces effets sur les sols viennent s'ajouter les dommages bien connus affectant la qualité de eaux de surface. 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. C'est ainsi qu'une quinzaine de ruisseaux acides (pH<5,6), fortement chargés en aluminium, jusqu'à 800 µg.L⁻¹ alors que la norme admissible est de 200 µg.L⁻¹, ont été identifiés par Probst (Probst *et al.*, 1990) dans les Vosges.

3.2.4.2. En Europe et aux Etats-Unis

En Allemagne, pourtant opposée aux réductions imposées de SO₂, l'annonce des résultats d'un bilan sanitaire des forêts, révèle une progression spectaculaire du 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. Dans d'autres pays, comme au Royaume Uni, en Suède ou Norvège, les programmes de recherche sur les aspects forestiers démarrèrent plus tardivement. Outre Atlantique, 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. A ces effets sur les sols viennent s'ajouter les dommages bien connus affectant la qualité de eaux de surface. Les dommages les plus graves sont observés dans les lacs scandinaves et canadiens.

Quantitativement l'Allemagne et, dans une moindre mesure, Le Royaume-Uni, la France, l'Italie et l'Espagne sont les principaux émetteurs et récepteurs de polluants acides. La contribution de chaque pays en fonction de son potentiel économique (PIB) et de sa superficie permet de relativiser cette analyse. Ainsi la Suède, la France et l'Italie correspondent à des pays où les émissions rapportées au PIB et les dépôts acides par m² sont faibles. En revanche, le Danemark et le Royaume-Uni sont des pays de forts dépôts et émissions. Les Pays-Bas, la Belgique, le Luxembourg et l'Autriche reçoivent des quantités supérieures à la moyenne de l'Union (87 mg.Aeq/m²) alors que leurs émissions sont relativement faibles. A l'inverse l'Irlande, la Grèce, l'Espagne, le Portugal et la Finlande émettent, relativement à leur activité économique, davantage de substances acides qui sont en grande partie exportées. La proximité des principales sources d'émissions expose certains pays à de fortes importations acides. C'est le cas de la Suède, de l'Autriche et de la Finlande dont les dépôts sont issus pour plus de 70% de l'étranger.

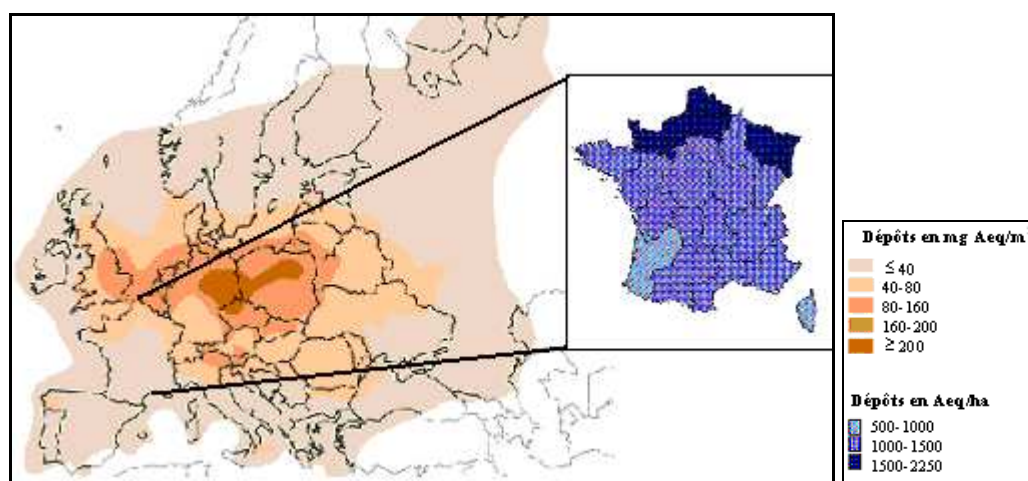


Figure I-3.3 : Répartition des dépôts acides en Europe en 1994 (EMEP, 2000).

3.2.5. Les émissions de polluants acides en baisse

En Europe, les émissions de SO₂ ont diminué de 68% (Annexe 3) entre 1980 et 2003 et les objectifs fixés par le protocole d'Helsinki ont été largement dépassés pour la période. Cette réduction a été rendue possible grâce à l'introduction de techniques industrielles mieux adaptées à l'environnement et aux choix énergétiques. Les NO_x ont diminué de 35% entre 1980 à 2003 et le NH₃, ne faisant à ce jour l'objet d'aucune réglementation européenne, a vu ses émissions stagner. Entre 1980 et 2003, les efforts engagés ont permis une diminution des dépôts acides d'environ 55% en France comme dans le reste de l'Union européenne. Néanmoins, les effets cumulatifs de ces retombées sur les milieux récepteurs ont généré une surcapacité qu'il sera difficile de résorber. En outre la part croissante des composés azotés augmente le risque d'eutrophisation.

3.3. Eutrophisation

Les dépôts de composés azotés (NO_x et NH_3) sur le sol contribuent à l'eutrophisation. L'eutrophisation est une forme singulière mais naturelle de pollution de certains écosystèmes aquatiques qui se produit lorsque le milieu reçoit trop de matières nutritives assimilables par les algues et que celles-ci prolifèrent. Les principaux nutriments à l'origine de ce phénomène sont le phosphore (contenu dans les phosphates présents essentiellement dans les rejets aqueux) et l'azote (contenu dans l'ammonium, les nitrates, et les nitrites).

Des dépôts de grandes quantités d'azote attaquent la vitalité des forêts, peuvent influencer négativement la qualité des cultures, font diminuer la biodiversité et contribuent à la pollution des eaux de surface et des eaux souterraines.

L'eutrophisation s'observe surtout dans les écosystèmes dont les eaux se renouvellent lentement et en particulier dans les lacs profonds. Un lac reçoit en effet, de manière naturelle et continue, quantités de matières nutritives apportées par les torrents et les eaux de ruissellement. Stimulées par cet apport substantiel, certaines algues croissent et se multiplient de manière excessive. Cette croissance s'effectue dans les couches d'eaux superficielles car les végétaux ont besoin de lumière pour se développer. Ces algues en excès conduisent, lorsqu'elles se décomposent, à une augmentation de la charge naturelle de l'écosystème en matières organiques biodégradables. Dans les profondeurs du lac, là où les algues mortes viennent se déposer, les bactéries aérobies qui s'en nourrissent prolifèrent à leur tour, consommant de plus en plus d'oxygène. Or en l'absence d'une circulation suffisante des eaux, ce qui est souvent le cas dans un lac profond, le fond du lac est peu oxygéné et les bactéries finissent par épuiser l'oxygène des couches d'eaux profondes. Elles ne peuvent plus dégrader toute la matière organique morte et celle-ci s'accumule dans les sédiments. On dit que le lac vieillit. Une telle situation, lorsqu'elle se produit, s'aggrave encore lorsqu'il fait chaud car la solubilité de l'oxygène dans l'eau diminue lorsque la température augmente. Les régions littorales et les estuaires ne sont pas épargnés par l'eutrophisation car leurs eaux sont peu brassées et reçoivent beaucoup de rejets issus de l'activité humaine. C'est en particulier le cas de nombreux estuaires bretons. Dans les cours d'eau rapides, en revanche, dont l'eau est en permanence renouvelée et mieux oxygénée et les algues constamment entraînées toujours plus loin par le courant, aucune accumulation n'est possible.

Ce processus naturel est très lent : il peut s'étaler sur des siècles ou des millénaires, et parfois sur de plus longues périodes encore. Mais l'eutrophisation peut être fortement accélérée par l'apport d'effluents domestiques, industriels et/ou agricoles et conduire à la mort de l'écosystème aquatique en quelques décennies voire même en quelques années. On parle alors d'hypereutrophisation ou encore de dystrophisation.

Chapitre II :
LE DISPOSITIF MERA

Créés à la fin des années 1970, les réseaux internationaux de surveillance des retombées atmosphériques, tel que EMEP (European Monitoring and Evaluation Program) en Europe, CANSAP (Canadian Network for sampling Precipitation) au Canada, NADP (National Atmospheric Deposition Program) aux Etats-Unis et BAPMoN (Background Air Pollution, Monitoring Network) dans le monde, ont permis de mieux connaître les évolutions spatio-temporelles des dépôts en zones rurales et de progresser dans le domaine de la modélisation des phénomènes impliqués. 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 : Abbeville, Carpentras et Gourdon.

1. Le programme EMEP

En novembre 1979, la conférence internationale de Genève s'est concrétisée par une « convention sur la pollution transfrontalière » ratifiée par 34 gouvernements et par la commission européenne. Elle est déclinée en 8 protocoles qui identifient les mesures à prendre pour réduire les émissions de polluants. L'objectif de ces protocoles est de maîtriser et de réduire les émissions de soufre, d'oxydes d'azote, d'ammoniac, de métaux lourds, de POPs et de Composés Organiques Volatils (COV) qui sont causées par des activités anthropiques et qui sont susceptibles d'avoir des effets nocifs sur la santé, les écosystèmes naturels, les matériaux et les cultures du fait de l'acidification, de l'eutrophisation ou de la formation d'ozone troposphérique consécutives à un transport atmosphérique transfrontière à longue distance, et de faire en sorte, autant que possible, qu'à long terme et en procédant par étapes, compte tenu des progrès des connaissances scientifiques, les dépôts d'origine atmosphérique et les concentrations dans l'atmosphère ne dépassent pas les seuils imposés. La réduction de la pollution atmosphérique transfrontalière était l'un des principaux objectifs de la convention qui entra en application en 1983. Le programme EMEP est alors devenu le premier projet, directement applicable, de cette convention. Actuellement, le réseau EMEP est constitué de 106 stations réparties sur 25 pays d'Europe (Figure II-1.1) dans lesquelles les dépôts humides, le dioxyde de soufre, le sulfate particulaire, les particules, les métaux, les COV 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.

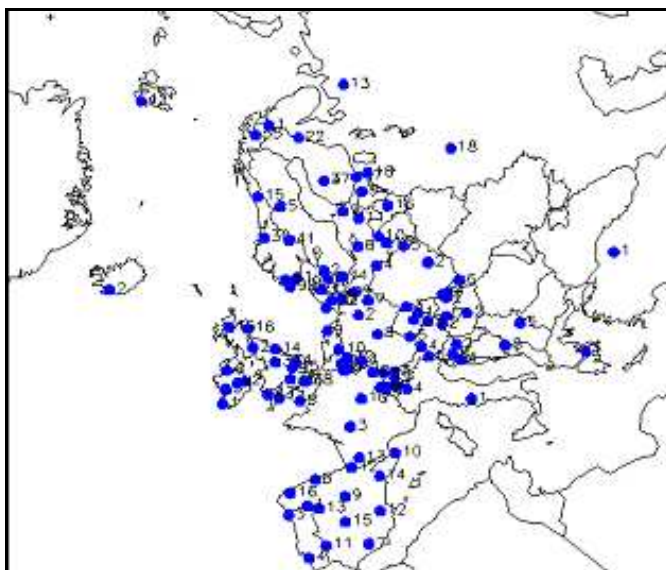


Figure II-1.1 : Localisation des stations de mesure du réseau EMEP en 2005 (81 sites de mesures des pluies, 106 sites des composés soufrés gazeux et aérosols, 57 sites pour les métaux lourds, 10 sites pour les POPs, 126 sites pour l’ozone et 11 pour les COV)

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.

2. La surveillance de la qualité de l’air en France

Ulrich et Williot (1993) qualifient le territoire français de « Terre inconnue », en raison du faible nombre de points de mesure pris en compte dans les cartes européennes de dépôts. La surveillance de la qualité de l’air (gaz et poussières) a commencé dans les années 70 et est aujourd’hui bien développée. La Loi sur l’Air et l’Utilisation Rationnelle de l’Energie de 1996 (LAURE) a donné une plus grande place à la surveillance des régions rurales, en particulier en ce qui concerne l’ozone. Selon le rapport sur la qualité de l’air en France en 1995/96 (ADEME Editions, 1998), la France disposait en 1996 de 1214 analyseurs et préleveurs automatiques pour la surveillance, essentiellement de SO₂, NO_x et O₃, la plupart étant installés dans les zones urbaines, semi-urbaine et industrialisée. La surveillance de la qualité des précipitations n’a réellement débuté en France que depuis les années 80. La prise de conscience de l’existence d’une source de pollution indirecte et de l’importance du vecteur « précipitation », est par contre bien plus récente, d’où la mise en place tardive de surveillances nationales en continu.

Les pays pionniers dans ce domaine sont la Suède (début des mesures dans les années 50) et les Etats-Unis, suivis par les pays de l'Europe Centrale. En 1984, sur l'initiative du Ministère chargé de l'Environnement, et de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), un dispositif unique de MESure des Retombées Atmosphériques (MERA) composé de 5 stations rurales a été créé. Ce dispositif devant quantifier l'importance des problèmes de pollution de fond relatifs aux retombées acides et ses activités se sont étendus depuis 1998 à la pollution photo-oxydante, aux métaux lourds et particules.

2.1. Les stations MERA

Le dispositif a été réaménagé et étendu à dix stations en 1990. Les sites ont été redéfinis afin de mieux appréhender l'aspect du transport des polluants et leur représentativité régionale au sein du territoire. Leur gestion a été confiée aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) et la gestion du dispositif pris en charge par L'Ecole des Mines de Douai. Opérationnel depuis janvier 1990, le dispositif MERA (Figure II-2.1 et Tableau II-2.1) est constitué de 11 stations régionales de mesure réparties sur l'ensemble du territoire français en 2003. L'emplacement d'une station rurale est choisi de manière à limiter au maximum les effets locaux, afin de mieux révéler les tendances régionales de la déposition. Ce choix de représentativité implique huit « exigences » (Boulet et Jacques, 1993) auxquelles les stations doivent répondre :

- Aucune source industrielle en exploitation ou ville de plus de 5000 habitants ne doit se situer dans un rayon de 10 Km du site de collecte,
- Aucune source ponctuelle majeure ayant des émissions annuelles de plus de 10000 tonnes de SO₂ et NO, ne doit se situer dans un rayon de 50 Km du site,
- Aucune aire de stockage de polluants ne doit se situer dans un rayon de 100 mètres du collecteur,
- Aucune source, reliée au transport ou à la combustion, ne doit se situer dans un rayon de 100 mètres du collecteur,
- Aucune culture ou activité agricole ne doit être pratiquée dans un rayon de 500 mètres du collecteur,
- Le site doit être éloigné de 20 Km de tout plan d'eau salée,
- Le sol autour du collecteur ne doit pas montrer de signe d'empoussièrement local,
- Aucun obstacle ou obstruction (bâtiments, arbres ...) ne doit se trouver à une distance du collecteur égale ou supérieure à au moins une fois leur hauteur par rapport au site de collecte.

La Hague est la seule station MERA à avoir un faible niveau de représentativité régionale du fait de la présence de la mer à moins de 300 mètres.

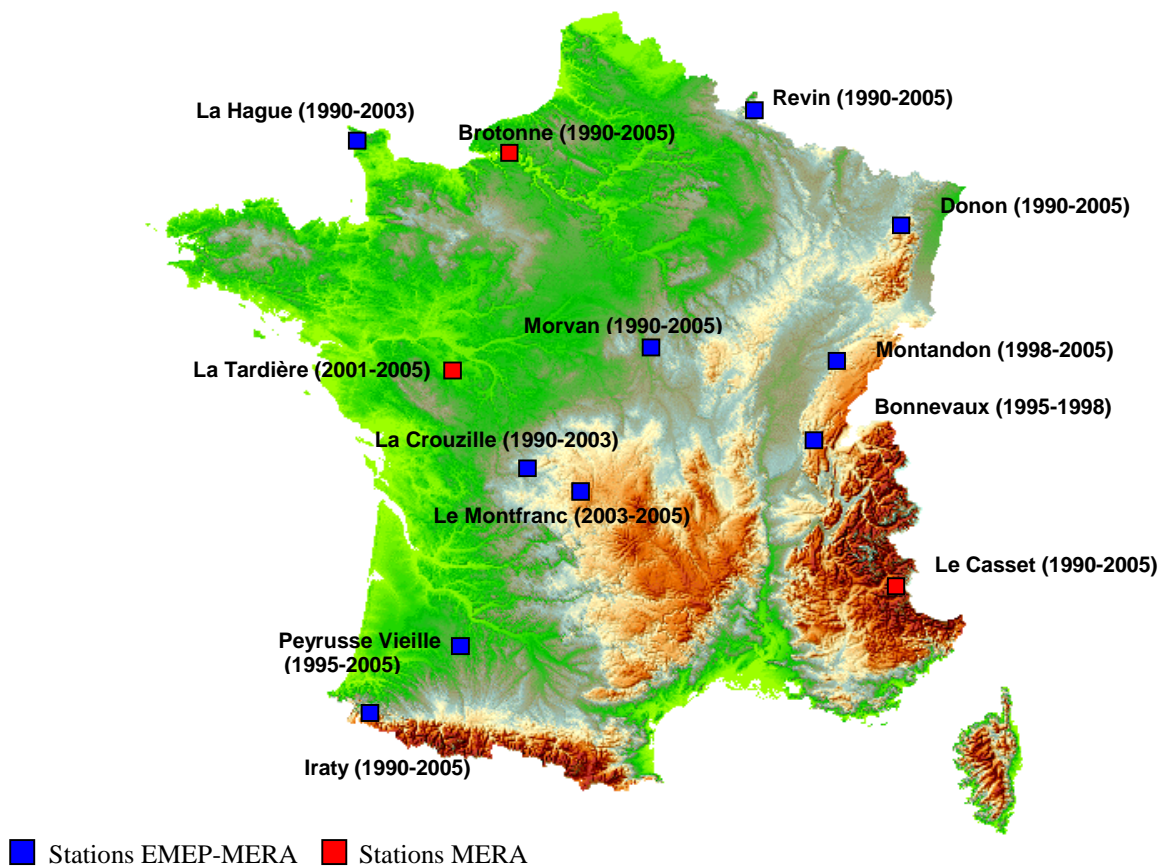


Figure II-2.1 : Localisation des stations MERA sur la période 1990-2005.

Tableau II-2.1 : Caractéristiques des stations MERA.

Station MERA	Département	Coordonnées	Altitude	Environnement	Gestionnaire local	date service-fermeture
Brotonne	Seine Maritime	49°24'N-0°42'W	115 m	Forêt	AIRNORMAND	01/1990
Bonnevaux	Doubs	46°48'N-6°11'E	836 m	Plateau	ARPAM	04/1990-1998
Donon	Vosges	48°30'N-7°08'E	775 m	Forêt	ASPA	01/1990
Iraty	Pyrénées Atlantiques	43°02'N-1°05'E	1300 m	Montagne	AIRAQ	01/1990
La Crouzille	Haute Vienne	46°08'N-1°23'E	497 m	Plateau	ALGADE	01/1978-06/2003
La Hague	Manche	49°37'N-1°50'W	133 m	Côtier	CEA/COGEMA	01/1978-04/2003
La Tardière	Vendée	46°39'N-0°45'E	143 m	Vallon	Air Pays de la Loire	07/2001
Le Casset	Hautes Alpes	45°00'N-6°28'E	1750 m	Montagne	ASCOPARG	01/1990
Montandon	Doubs	47°18'N-6°50'E	836 m	Plateau	ARPAM	03/1998
Morvan	Nièvre	47°16'N-4°05'E	620 m	Plateau	Atmosf'air Bourgogne	01/1990
P. Vieille	Gers	43°37'N-0°11'E	200 m	Vallon	ORAMIP	01/1995
Revin	Ardennes	49°54'N-4°38'E	390 m	Forêt	Atmo Champagne Ardenne	01/1990
Le Montfranc	Creuse	45°48'N-2°04'E	800m	Forêt	LIMAIR	11/2003

Les embruns marins interfèrent sur les données. En effet, l'influence directe des embruns marins se traduit par une augmentation de la charge ionique. Tout récemment, en fin d'année 2003, une nouvelle station (Le Montfranc) a été ouverte alors que celle de La Hague a été fermée en août 2003 et celle de La Crouzille en juin 2003.

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,
- **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 particulaires par filterpack, mesures de NO₂ par voie chimique et des PM10.

2.1.1. Gestion technique et scientifique

La gestion technique et scientifique du réseau a été confiée à l'Ecole des Mines de Douai qui doit s'assurer du bon fonctionnement du réseau (maintenance du matériel qualité des prélèvements, qualité des résultats d'analyses) mais aussi que chaque site corresponde aux objectifs du programme MERA (visite de contrôle des stations de mesures, recensement des éventuelles pollutions locales, expertise pour de nouveaux choix de sites). L'Ecole des Mines a également en charge l'archivage et la diffusion des données ainsi que le traitement des résultats des mesures en liaison avec les laboratoires d'analyse.

2.1.2. Climatologie

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. Afin de mener une étude complète et précise, il est important de connaître les caractéristiques climatologiques de chacune des stations du dispositif. Seuls les caractères dominants seront mentionnés dans cette partie.

2.1.2.1. Climat océanique : Brotonne, La Hague.

- Pluies relativement abondantes et fréquentes sous forme de bruines ou de crachin avec une hauteur moyenne mensuelle maximum d'octobre à février en liaison avec les précipitations venant de l'Océan Atlantique et le minimum en période estivale.
- Humidité importante tout au long de l'année.
- La Hague bénéficie des effets du Gulf Stream en créant un microclimat se manifestant par une rare égalité des températures saisonnières. A l'inverse, Brotonne présente des contrastes thermiques plus marqués.
- Région balayée par des vents dominants de secteurs Nord-ouest à Sud-ouest fréquents et pouvant être violents et renforcement des vents d'Ouest en été.

2.1.2.2. Climat océanique plus ou moins altéré : La Cruzille, Le Morvan, La Tardière, Peyrusse-Vieille et Revin.

- Hauteurs moyennes des précipitations plus importantes que celles rencontrées dans un climat océanique non dégradé, ceci en raison de la proximité des massifs montagneux (contreforts).
- Sites fréquemment arrosés par des précipitations peu intenses et les contrastes saisonniers sont peu marqués. Les orages d'été dénotent une influence continentale.
- Le site du Morvan a un climat plus particulièrement humide évoquant une influence océanique plus marquée par rapport aux deux autres sites. Ce massif est le premier obstacle orographique rencontré par les masses d'air océanique entrant sur le continent.
- La neige est présente sur les sites de Revin et du Morvan.
- Les vents faibles de secteurs nord-ouest à Sud sud-ouest semblent communs aux sites. Le site du Morvan est sous l'influence des masses d'air provenant de Méditerranée (secteur sud).
- Vents dominants à Peyrusse-Vieille : les vents d'ouest, généralement précurseurs des perturbations océaniques et le vent d'Autan de secteur Sud sud-est, sec, chaud et violent, provenant de la méditerranée par le couloir du Lauragais.
- Amplitudes thermiques marquées du fait de l'influence des massifs, températures hivernales basses.

2.1.2.3. Climat à tendance continentale : Le Donon, Montandon et Bonnevaux.

- Brièveté des saisons intermédiaires (automne et printemps) rendant les transitions plus brutales et les contrastes thermiques plus sensibles.
- Pluies d'été prédominantes et orageuses.
- Hiver sec et relativement rude accompagné de chutes abondantes de neige.
- Sous l'influence des flux d'ouest modérateurs qui pondèrent l'amplitude thermique entre été et hiver.
- Forte pluviométrie.

- Régime pluviométrique annuel assez faible et relativement homogène durant l'année avec néanmoins une pluviométrie plus importante à la fin du printemps, un maximum secondaire en automne et un minimum estival.
- Des températures douces avec toutefois des extrêmes thermiques bien marqués.
- Des étés ensoleillés, plutôt secs et chauds, pouvant conduire certaines années à des périodes sub-sécheresse.

2.1.2.4. Climat de montagne : Iraty et Le Casset.

Le climat qui en résulte présente un faciès climatique de montagne tempérée. L'altitude entraîne une diminution de la pression et de la température, un rayonnement solaire plus intense et un accroissement des précipitations. La baisse de la pression atmosphérique avec l'altitude provoque un refroidissement progressif de la température de l'air (- 0,55°C par 100 m, en moyenne). Cependant, les turbulences atmosphériques, accentuées par le relief, créent un puissant brassage de la température de l'air. Janvier est le mois le plus froid. Juillet est le mois le plus chaud. Les nuages diminuent l'échauffement diurne et réduisent le refroidissement nocturne. Des inversions de température sont parfois observées en hiver. En haute montagne, au-dessus des basses couches les plus absorbantes de l'atmosphère, le rayonnement solaire direct est particulièrement fort. Les maximums pluviométriques sont relevés en automne. La neige couvre le sol pendant une période qui croît avec l'altitude.

- **Iraty** : climat de montagne à tendance océanique; les Pyrénées provoquent le renforcement de certaines perturbations ce qui assure à la partie occidentale de la chaîne une abondante pluviométrie. La répartition mensuelle de ces précipitations est assez homogène sur l'ensemble de l'année avec un minimum marqué en été.

- **Le Casset** : climat de type alpestre caractérisé par une saison froide marquée, faible humidité de l'air et un manteau neigeux important et durable ; quelques influences méditerranéennes comme les averses orageuses viennent nuancer ce climat. Les précipitations sont très abondantes et le maximum mensuel est enregistré en novembre et le minimum en juillet. La neige fait son apparition dès le mois de septembre jusqu'en mai. Prédominance des vents de secteurs nord à nord-est (surtout à l'automne et hiver) et sud sud-ouest (printemps, été) à ouest sud-ouest. Ces directions correspondent à l'axe de la vallée de la Durance.

→ Les stations MERA sont équipées d'un matériel spécifique pour la collecte des précipitations, pour les prélèvements des gaz et aérosols et de mâts météorologiques.

Tableau II-2.2 : Période de mesure des différents paramètres en chacun des sites MERA.

MESURES	SO ₂ gaz	Sulfates particulaires	Ozone	NO _x	COV Carbonylés	Pluies	Météo
Fréquence	Journalier	Journalier	Continu	Journalier	Bihebdomadaire	Journalier	Continu
Bonnevaux	1990-1998	1990-1998	1995-1998			1990-1998	
Brotonne	1990-2003	1990-2003	1996-2003			1990-2003	
Donon	1990-2003	1990-2003	1995-2003	1994-2003	1992-2003	1990-2003	1990-2003
Iraty	1990-2003	1990-2003	1998-2003			1990-2003	2000-2003
Le Casset	1990-2003	1990-2003	1997-2003			1990-2003	1999-2003
La Crouzille	1978-2003	1978-2003				1978-2002	
La Hague	1978-2003	1978-2003				1978-2002	
La Tardière	2001-2003	2001-2003	2001-2003		2001-2003	2001-2003	2001-2003
Montandon	1998-2003	1998-2003	1998-2003			1998-2003	1999-2003
Morvan	1990-2003	1990-2003	1998-2003			1990-2003	1999-2003
P.Vieille	1995-2003	1995-2003	1995-2003	1995-2003	1999-2003	1995-2003	1999-2003
Revin	1990-2003	1990-2003	1996-2003			1990-2003	2000-2003

2.2. Echantillonnage, mesures et analyses

Les paramètres mesurés (Tableau II-2.3) et leur date de mise en service au sein de chaque stations sont stipulés dans le Tableau II-2.2. Les équipements présents en chacune des stations sont tous identiques d'un point de vue de leur principe de mesure et de leur configuration de fonctionnement et par conséquent de la maintenance.

Tableau II-2.3: Programme de surveillance du dispositif MERA en 2005

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

2.2.1. Les paramètres météorologiques

Les stations MERA concernées par les mesures météorologiques sont au nombre de huit (Tableau II-2.2). Les mesures régulières des données météorologiques sont réalisées par des capteurs fonctionnant en continu. Ces capteurs mesurent les différentes caractéristiques météorologiques nécessaires à l'interprétation des mesures de concentrations en polluants gazeux. Le vent est mesuré à 10 m du sol alors que la température, la pression, le rayonnement et l'humidité relative sont mesurés à 2 m du sol. La plupart des capteurs utilisés sont spécifiques à un type de données, les huit stations météorologiques du réseau MERA sont équipées, de plus, d'une même installation météo pour la mesure de la température, pression, humidité relative, rayonnement direct UV, vitesse et direction du vent (Tableau II-2.4). Toutes les mesures instantanées sont archivées dans une base de données.

Tableau II-2.4 : Mesures des paramètres météorologiques.

Mesure	Marque et référence	Convertisseur analogique	Gamme de mesure	Précision (sur site)
Vitesse du vent	VAISALA WAA151 Capteur optoélectronique	VAISALA WAT12	0,4 ; 51,2 ms ⁻¹	0,17 ms ⁻¹
Direction du vent	VAISALA WAV252 Capteur optoélectronique		0 ; 360 °	± 3°
Température	VAISALA HMP45D Pt 100 pour Température ; Capteur capacitif pour l'Humidité	VAISALA DAT12	- 40 ; + 60 °C	± 0,5 °C
Humidité relative			0 ; 100 %	± 3 %
Pression atmosphérique	VAISALA PTB100A	Phoenix contact MCR-C-U/I	800 ; 1060 hPa	± 2hPa
Rayonnement UV	KIPP & ZONEN CUVA1		0 ; 2000 mWm ⁻² à λ = 368 nm	± 30 mWm ⁻²

2.2.2. Les précipitations

2.2.2.1. Collecteurs de précipitations

Le collecteur mis en place en 1990 dans l'ensemble des stations du dispositif MERA 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. Après quelques années de fonctionnement, un bilan technique a permis d'identifier les limites du collecteur utilisé. Un des premiers aspects concernait l'étanchéité du couvercle et permettait aux particules de se déposer sur les parois de l'entonnoir. 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 ont amené à s'intéresser à d'autres matériels qui pouvaient respecter les caractéristiques de fonctionnement du dispositif MERA.

Chacune des stations est désormais équipée d'un collecteur de précipitations (depuis 2002) à ouverture séquentielle qui ne capte que la fraction humide des dépôts, système de collecte de type « wet-only » (Figures II-2.2). Un détecteur commande l'ouverture de 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. Les gouttes de pluie, tombant sur cette surface de détection, mettent en contact les deux réseaux d'électrodes constituant le détecteur, ce qui active l'ouverture du couvercle et expose de ce fait l'entonnoir aux précipitations.

L'eau est recueillie dans un flacon de 1 litre à la base du collecteur. Une vanne de distribution opère le changement de flacon tous les jours à 9 heures TU. A partir de 2001, l'entonnoir et le tiroir porte échantillons sont chauffés pour limiter les risques de gel des précipitations en période hivernale. La partie supérieure du collecteur (cône anti-neige) est également chauffée pour éviter le cumul de neige. L'été, le système de réfrigération permet de maintenir une température des échantillons à environ 4 °C. Il est équipé d'un système de dégivrage automatique. L'hiver, ce système est arrêté pour éviter tout gel de l'unité de réfrigération. Les flacons, en polyéthylène, sont renouvelés une fois par semaine par l'opérateur de la station. Cet appareil n'est pas conçu pour mesurer les hauteurs de pluie puisque, le volume des flacons est limité à 1 litre. Par conséquent, un pluviomètre est nécessaire afin de déterminer la pluviométrie réelle tombée sur chaque site et déterminer par la suite la déposition de certains éléments.

En ne récoltant uniquement que les dépôts humides et non les dépôts secs issus principalement d'une pollution locale, on ne tient compte que du transport à longue distance.



Figures II-2.2 : Collecteur de précipitation du dispositif MERA (depuis 2002).

2.2.2.2. Analyses physico-chimiques

Le laboratoire SGS Multilab est chargé de l'ensemble des analyses physico-chimiques relatives aux précipitations des stations du dispositif MERA. Le Tableau II-2.5 présente les divers paramètres mesurés et leur limite de détection.

▫ Les anions (Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-}) et les cations (NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+) sont analysés par chromatographie ionique. Afin d'assurer une bonne qualité des mesures, deux échantillons de contrôle, de concentrations connues, sont analysés après chaque étalonnage du chromatographe. A noter que NH_4^+ a été analysé par spectrophotométrie à flux continu de 1990 à 1996.

Tableau II-2.5 : Paramètres mesurés et limites de détection pour les précipitations en 2003.

Précipitation	Limite de détection
pH	*
Conductivité	1 μ S
Cl ⁻	0,05 mg/L
NO ₃ ⁻	0,01 mgN/L
SO ₄ ²⁻	0,02 mgS/L
NH ₄ ⁺	0,04 mgN/L
Ca ²⁺	0,02 mg/L
Mg ²⁺	0,02 mg/L
K ⁺	0,01 mg/L
Na ⁺	0,04 mg/L

▫ La mesure du pH est réalisée à l'aide d'un pH-mètre de précision et spécifique aux eaux de faible conductivité. Le pH-mètre est étalonné avant chaque mesure d'échantillons avec des solutions tampons de pH connus 4,0 et 7,0. Nous pouvons aussi calculer la valeur du pH moyen comme suit :

$$\text{pH}_{\text{mean}} = -\log_{10}(\text{H}^+_{\text{w.mean}})$$

où $\text{H}^+_{\text{w.mean}}$ est la concentration moyenne en H^+ pondérée par le volume de pluie.

▫ La mesure de la conductivité est effectuée à l'aide d'un conductimètre, muni d'une microcellule conductimétrique. Le résultat est donné pour une température de 25°C.

▫ Les concentrations moyennes pondérées par le volume de pluie ($C_{\text{w.mean}}$) utilisées pour la composition des précipitations sont données par la relation suivante :

$$C_{\text{w.mean}} = \frac{C_i H_{\text{mmi}}}{H_{\text{mm}}}$$

où H_{mmi} est la hauteur des précipitations pour le jour i , C_i la concentration en composé et H_{mm} la hauteur des précipitations sur la période moyennée.

2.2.2.3. Validation des données d'analyses de précipitation

Afin de contrôler les résultats de l'analyse des eaux de précipitation, deux méthodes simples et rapides sont utilisées : les calculs de balance ionique et d'écart conductimétrique. La balance ionique, basée sur le principe de neutralité électrique appliquée à toute solution aqueuse, énonce l'égalité entre la somme des charges des cations et celle des anions.

▫ La Balance ionique :

$$\sigma_i = \left| \frac{200 * (\sum \text{cations} - \sum \text{anions})}{(\sum \text{cations} + \sum \text{anions})} \right|$$

□ L' Ecart conductimétrique :

$$\sigma_c = \left| \frac{100 * (Kc - Km)}{Km} \right|$$

avec K_m la conductivité mesurée et K_c la conductivité calculée. Connaissant la concentration en chacune des espèces et leur conductivité équivalente limite λ_i , présentée dans le Tableau II-2.6, il est possible de déterminer K_c ($\mu\text{S/cm}$) en utilisant la relation qui suit :

$$Kc = \sum_{i=1}^n \lambda_i * C_i * 10^{-3}$$

où C_i : concentration en l'ion i ($\mu\text{éq/L}$), λ_i : conductivité équivalente limite λ_i ($\mu\text{S/cm}$) et n : nombre total d'ions majeurs.

Tableau II-2.6 : Conductivité équivalente de certains ions (T=25°C).

IONS	λ_i ($\mu\text{S/cm}$)
H^+	350
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	60,0
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$	53,1
NH_4^+	74,5
K^+	74,5
Na^+	50,9
Cl^-	75,5
$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	79,0
NO_3^-	70,6

Si l'un des critères ou les deux ne sont pas respectés, l'échantillon est analysé de nouveau. Si lors de la seconde analyse, les critères sont satisfaisants, les données sont validées. Si l'un des critères ou les deux ne sont pas respectés de nouveau, le rapport d'analyse précise qu'il y a eu répétition de l'analyse sans validation.

2.2.3. L'ozone

Concernant la mesure de l'ozone, chaque station gérée par une association de surveillance agréée par le Ministère de l'Environnement, a été dotée en 1998 d'un analyseur O341M Environnement SA et d'un système de transfert portable assurant l'étalonnage de l'analyseur. L'absorption de la lumière par l'ozone suit la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorption à la concentration en ozone selon un coefficient connu. L'ozone présent dans l'air ambiant possède une bande d'absorption dans l'ultraviolet (longueur d'onde de 254 nanomètres). Dans l'analyseur, l'air ambiant est, d'une part, exposé à une lampe UV centrée sur 254 nanomètres et d'autre part, filtré de l'ozone qu'il contient; selon la loi de Beer-Lambert, on calcule alors la concentration en ozone par différence entre la mesure de l'air sans ozone et celle de l'air contenant de l'ozone. Un analyseur d'ozone par photométrie UV permet d'obtenir ainsi les concentrations de gaz en continu.

2.2.4. Le dioxyde de soufre et le sulfate particulaire

De nombreuses méthodes de détermination du SO₂ atmosphérique existent, le choix dépendant des objectifs visés et des niveaux de pollution. Les mesures du dioxyde de soufre gazeux et des sulfates particulaires sont réalisées par un appareil dit « AbSO₂ » (Figure II-2.3) qui a été conçu spécifiquement pour le dispositif MERA.



Figures II-2.3 : AbSO₂ du dispositif MERA.

La technique retenue (AbSO₂) consiste en un système de barbotage de l'air, préalablement filtré, dans une solution oxydante d'eau oxygénée à 0,3 % qui fixe le SO₂ sous forme de sulfate SO₄²⁻, cet ion étant analysé en différé au laboratoire par chromatographie ionique. Des filtres permettent de piéger le soufre particulaire, qui après extraction par ultrasons, est analysé par chromatographie. Cet appareil de collecte du SO₂ et des particules est conçu pour des prélèvements par période de 24 heures et pour que les flacons soient relevés chaque semaine. Les limites de détection sont stipulées dans le Tableau II-2.7.

Tableau II-2.7 : Limites de détection analytique du SO₂ pour les gaz et aérosols.

Gaz	Limite de détection
Dioxyde de soufre	0,5 µgS/m ³
Aérosols	Limite de détection
Soufre particulaire soluble dans l'eau	0,1 µgS/m ³

2.2.4.1. Pour le dioxyde de soufre

Le calcul de la concentration en SO₂ s'effectue suivant la relation :

$$[\text{SO}_2] = \frac{(C_s^a * V_s^a - C_b^a * V_b^a) * 32/96}{V_{air}^a} \quad \text{en } (\mu\text{gS}/\text{m}^3)$$

C_s^a : concentration de la solution de barbotage (en µg.SO₄²⁻.L⁻¹), V_s^a : volume de la solution de barbotage après prélèvement (en L), C_b^a : concentration de la solution de barbotage « blanc » (en µg.SO₄²⁻.L⁻¹), V_b^a : volume du « blanc », égal au volume de la solution de barbotage avant le prélèvement (100.10⁻³ L) et V_{air}^a : volume d'air prélevé par l'AbSO₂ (en m³).

2.2.4.2. Pour le sulfate particulaire

Le calcul de la concentration en sulfate particulaire s'effectue suivant la relation :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{(C_p^a * V_p^a - C_p^b * V_p^b) * 32/96}{V_{air}^a} \quad \text{en } (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

C_p^a : concentration de l'extrait du filtre à particules de l'AbSO2 ($\mu\text{g}.\text{SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$), V_p^a : volume de l'extrait du filtre à particules de l'AbSO2 (10.10^{-3} L), C_p^b : concentration de l'extrait du filtre à particules « blanc » ($\mu\text{g}.\text{SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$), V_p^b : volume de l'extrait du filtre à particules « blanc » (10.10^{-3} L) et V_{air}^a : volume d'air prélevé par l'AbSO2 (m^3).

2.2.5. Les Composés Organiques Volatils

Le système AVOCS est un appareil automatique d'échantillonnage d'air par canisters (Figure II-2.4), ces derniers étant connectés sur l'appareil, à différents ports de prélèvement. Le pilotage des différentes étapes d'échantillonnage est assuré par un microprocesseur intégré à l'AVOCS. Ainsi, il est possible de programmer la date, l'heure, la durée (4 heures) et le débit de chaque prélèvement. Celui ci est de $30 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ pour le Donon et La Tardière et de $27 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ pour la station de Peyrusse Vieille. L'échantillonnage débute à 12h TU, deux fois par semaine, le mardi et jeudi dans les stations de Peyrusse-Vieille, du Donon et la Tardière. Le dispositif d'échantillonnage est placé dans un local ventilé et protégé de grandes variations thermiques.



Figure II-2.4 : Préleveur AVOCS en fonctionnement dans 3 stations MERA

La tête de prélèvement de l'air ambiant est placée à une sur hauteur d'au moins 1m du toit du local et écartée d'au moins 50 cm des parois de ce même local. Un canister en acier inoxydable préalablement vidé est purgé avec l'air à échantillonner puis rempli jusqu'à une pression d'environ 25 psi.

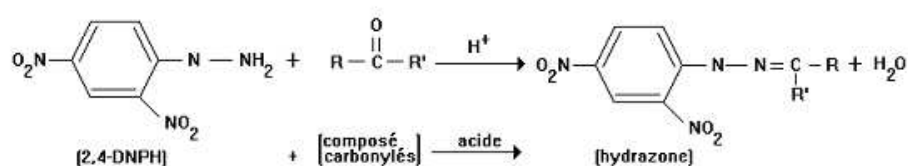
Au Donon et à la Tardière, on utilise l'AVOCS avec compression alors qu'à la station de Peyrusse Vieille, on se sert de la dépressurisation du canister pour le remplir. Le canister est ensuite transmis pour analyse par chromatographie gazeuse au Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai. Les COV mesurés sont spécifiés dans le Tableau II-2.8. La ligne de prélèvement des COV, est constituée d'un tube en acier inoxydable de 1/4 de pouce de diamètre. Elle est équipée à l'une de ses extrémités d'un filtre de porosité 2 µm et d'un entonnoir, tous deux en acier inoxydable, l'autre extrémité est raccordée à la pompe de prélèvement. Cette pompe est constituée d'une tête en acier inoxydable et de membranes en téflon afin d'éviter toute contamination de l'échantillon d'air qui sera ensuite introduit dans le canister. La sortie de la pompe est reliée au té de purge, lui-même connecté au canister. Ce té permet de purger l'ensemble de la canne de prélèvement jusqu'à l'entrée du canister par plusieurs mises sous pression et dépressurisations successives.

Tableau II-2.8 : Liste des COV mesurés dans le cadre du dispositif MERA.

Ethane	3-méthyl-1-butène	Benzène
Ethylène	Cyclopentène	3,3-diméthylpentane
Propane	Trans-2-pentène	Cyclohexane
Propène	1-pentène	2-méthylhexane
Acétylène	Cis-2-pentène	2,3-diméthylpentane
Isobutane	2,2-diméthylbutane	Isooctane
Butane	1-butyne	Heptane
Trans-2-butène	Isoprène	Toluène
1-butène	2,3-diméthylbutane	Octane
Isobutène	2-méthylpentane	Ethylbenzène
Cis-2-butène	3-méthylpentane	Para + méta xylène
2,2-diméthylpropane	1-hexène	Ortho xylène
Isopentane	Hexane	1,3,5-triméthylbenzène
Pentane	2,2-diméthylpentane	1,2,4-triméthylbenzène
Propyne	2,4-diméthylpentane	1,2,3-triméthylbenzène
1,3-butadiène	2,2,3-triméthylbutane	

2.2.6. Les carbonylés

Pour le prélèvement des carbonylés, l'air échantillonné traverse une cartouche en polyéthylène contenant des grains de silice de 500 à 1000 µm de diamètre imprégnée d'une solution acidifiée de 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH). Ce prélèvement est effectué manuellement une fois par semaine à un débit de 1,5 L.min⁻¹ pendant 4 heures. Dans ce cas, on n'a pas une compression, comme cela est le cas pour les COV, mais une aspiration. Les cartouches sont conservées au réfrigérateur à une température maximale de 4 °C avant et après l'échantillonnage. Les aldéhydes et les cétones réagissent avec la 2,4-DNPH pour former les hydrazones selon la réaction suivante :



Après son exposition, la cartouche est envoyée au Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai où elle sera analysée par chromatographie liquide haute performance HPLC. La ligne d'échantillonnage est constituée dans sa première partie d'un tube en acier inoxydable de 1/4 pouce de diamètre, il est équipé à l'une de ses extrémités d'un filtre de porosité 2 µm et d'un entonnoir en acier inoxydable, l'autre extrémité est raccordée au piège à ozone. Le tube de cuivre est ensuite relié à l'aide d'un tube en téflon de 1/4 pouce de diamètre à une vanne d'arrêt et à la cartouche de prélèvement, l'autre extrémité de la cartouche est raccordée à un régulateur de débit massique et à la pompe. La mise en place d'un boîtier de régulation de débit massique permet d'assurer un débit d'échantillonnage constant pendant toute la durée du prélèvement.

Tableau II-2.9 : Liste des composés carbonylés mesurés dans le cadre du dispositif MERA.

Nom IUPAC	Formule
Méthanal	CH ₂ O
Ethanal	C ₂ H ₄ O
Propan-2-one	C ₃ H ₆ O
2-propéanal	C ₃ H ₄ O
Propanal	C ₃ H ₆ O
* 2-butéanal + 3-butène-2-one	C ₄ H ₆ O + C ₄ H ₆ O
Butan-2-one	C ₄ H ₈ O
2-méthylpropéanal	C ₄ H ₈ O
* Butanal + isobutanal	C ₄ H ₈ O + C ₄ H ₈ O
Benzène-carbaldéhyde	C ₇ H ₆ O
Ethanedial	C ₂ H ₂ O ₂
* Pentanal + 2-méthylbenzène-carbaldéhyde	C ₅ H ₁₀ O + C ₈ H ₈ O
2-oxopropanal	C ₃ H ₄ O ₂
n-hexanal	C ₆ H ₁₂ O

* composés non séparés par analyse.

2.3. L'Assurance qualité dans le cadre de MERA

Le nombre de données traitées est très élevé, avec des séries de mesures très détaillées en cohérence avec les données internationales. Un soin particulier doit ainsi être apporté (1) à la mise en place et au suivi des équipements, (2) à la définition de procédures adaptées, (3) au contrôle de fonctionnement, (4) à la validation des données et (5) à la documentation en général. L'Ecole des Mines de Douai a ainsi mis en place un **programme d'assurance qualité** dès 1995, décrit sur la Figure II-2.5, sur les recommandations de l'EMEP afin de garantir auprès de tous les utilisateurs de données la fiabilité de l'ensemble des informations transmises. C'est ainsi que des contrôles à tous les points de la chaîne analytique sont réalisés chaque année et transmis à EMEP. Un contrôle externe des analyses chimiques est assuré pour s'assurer de la conformité et l'application de ce plan.

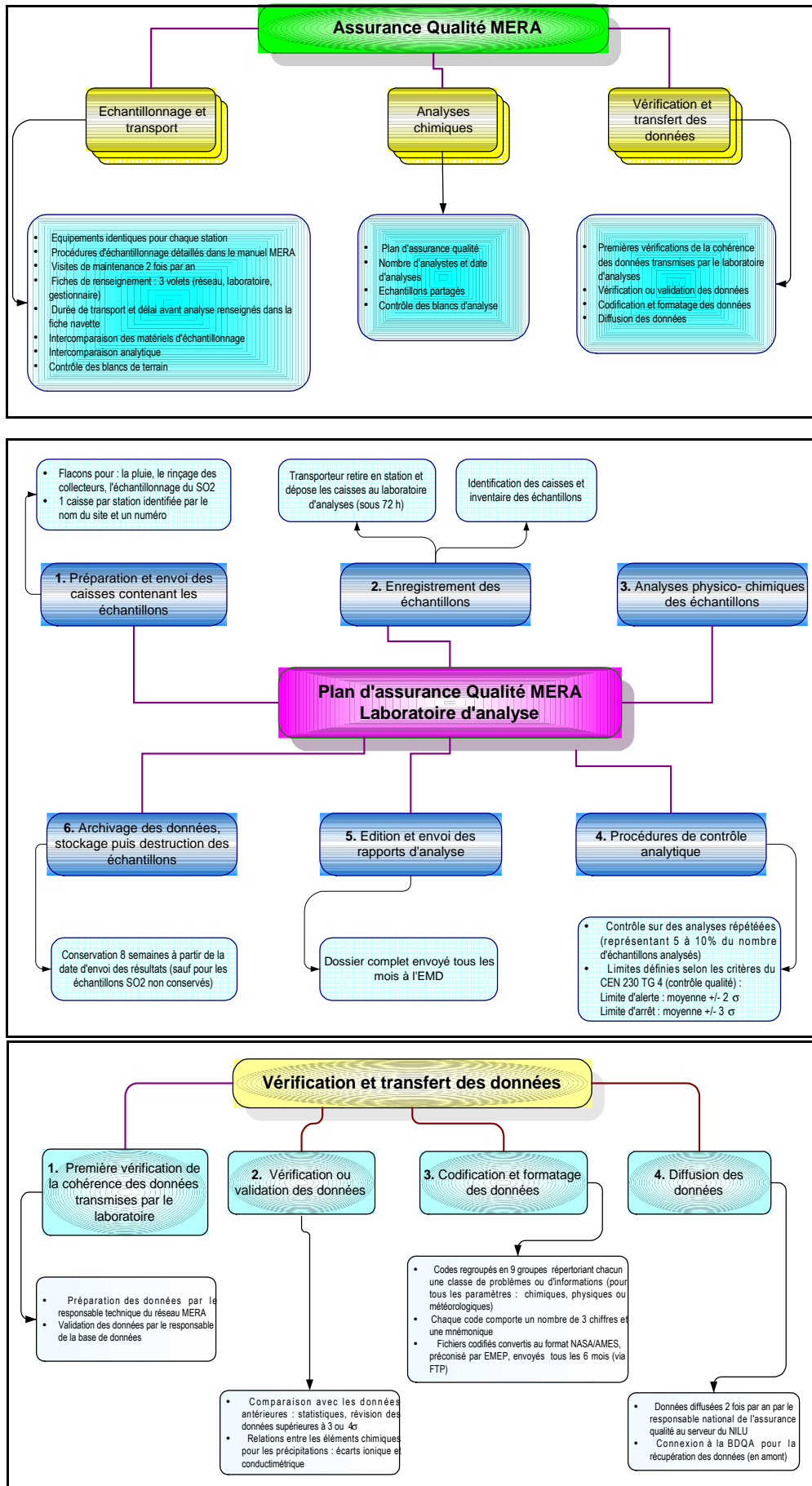


Figure II-2.5 : Histogrammes sur l'assurance qualité MERA

Chapitre III :
PRESENTATION DES OUTILS
STATISTIQUES UTILISES

Dans ce chapitre vont être présentés les outils statistiques utilisés dans cette étude, ceci dans le but d'une meilleure compréhension des analyses ou techniques statistiques développées dans le traitement des données du dispositif MERA.

1. Outils Statistiques de base

1.1. Statistiques descriptives

1.1.1. La moyenne arithmétique : \bar{X}

- La somme des écarts à la moyenne est nulle,
- Sensible aux valeurs extrêmes.

1.1.2. La médiane : \tilde{X}

- La moitié des observations lui sont inférieure et la moitié supérieure,
- Peu sensible aux valeurs extrêmes.

1.1.3. Les percentiles : P

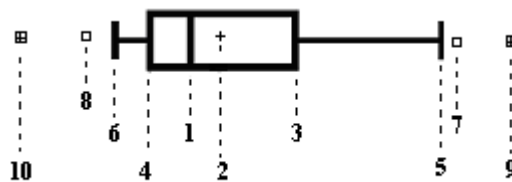
- Percentile 25 (P25) : $\frac{1}{4}$ des valeurs lui sont inférieures et $\frac{3}{4}$ supérieures,
- Percentile 50 (P50) = médiane,
- Le Percentile 98 : 98% des données sont inférieures à cette valeur (percentile 98).

1.2. Paramètres de dispersion

1.2.1. Amplitude

C'est l'écart entre la valeur de l'observation maximale et celle de l'observation minimale.

1.2.2. Boite à moustaches ("Box-plot")



(1) médiane; (2) moyenne arithmétique; (3) et (4) P25 et P75; (5) moustache supérieure qui part du P75 et va à la valeur la plus faible contenue dans une gamme de 1,5 interquartile ($P75 + 1,5 \times (P75 - P25)$); (6) moustache inférieure qui part du P25 et va jusqu'à la valeur la plus élevée contenue dans une gamme de 1,5 interquartile ($P25 - 1,5 \times (P75 - P25)$); (7) et (8) « outliers » représentés par des carrés vides, ce sont respectivement les valeurs supérieures à $P75 + 1,5 \times (P75 - P25)$ et inférieures à $P25 - 1,5 \times (P75 - P25)$; (9) et (10) « outliers lointains » représentés par un carré avec une croix à l'intérieur, ce sont respectivement les valeurs supérieures à $P75 + 3 \times (P75 - P25)$ et inférieures à $P25 - 3 \times (P75 - P25)$

1.2.3. Variance et Ecart type

La variance $\text{Var}(x)$ ((1)) d'une série ou d'une distribution de fréquence est « la moyenne arithmétique des carrés des écarts à la moyenne ». C'est par rapport à la moyenne que la somme des carrés des écarts est la plus faible. L'Ecart type ((2)) est la racine carré de la variance (« standard deviation » en anglais). L'Ecart type est dans l'unité de la variable.

Soit
$$\text{Var}(x) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (1)$$

avec N : nombre d'observations,

Et
$$\sigma = \sqrt{\text{Var}(x)} \quad (2)$$

1.2.4. Coefficient de variation

C'est le rapport de l'Ecart type divisé par la moyenne. Le coefficient de variation CV ((3)) est un nombre, sans unité qui permet de comparer la variabilité de distribution des variables qui ne sont pas dans les mêmes unités.

Soit
$$\text{CV} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \quad (3)$$

1.3. Statistiques à deux dimensions

Il s'agit de mettre en évidence des relations qui existent entre deux séries d'observations.

1.3.1. Notion de covariance

La covariance Cov ((4)) est une variable quantitative et correspond à « la moyenne des produits des écarts à la moyenne » et sert aux calculs du coefficient de détermination R^2 et de corrélation R (Chapitre III-1.3.2.2.).

$$\text{Cov}(x,y) = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \right) \quad (4)$$

La covariance est dite « positive » si le nuage de points est croissant et « négative » s'il est décroissant.

1.3.2. Régression et corrélation

Nous cherchons à exprimer la relation entre deux variables x et y,

- x est la variable indépendante ou explicative,
- y est la variable dépendante ou expliquée.

Si y est explicable par x, on parle de régression. Par contre, si x en fonction d'y et y en fonction de x ont un sens, nous parlons de corrélation.

1.3.2.1. Régression : méthode des moindres carrés

Nous cherchons une relation linéaire de la forme : $y = b_0 + b_1x$. La méthode des moindres carrés consiste à chercher les valeurs des paramètres b_0 et b_1 qui rendent minimale la somme des carrés des écarts résiduels ((5)(7)) (SS_r : Sum of Squared residuals) entre les valeurs observées y_i et les valeurs calculées d'y :

$$SS_r = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \text{ où } n \text{ est le nombre de points et } \hat{y}_i = b_0 + b_1x_i \quad (5)(6)$$

$$\text{d'où } SS_r = \sum_{i=1}^N (y_i - b_0 - b_1x_i)^2 = \phi(b_0, b_1) \quad (7)$$

Cette relation fait apparaître la somme des carrés des écarts comme une fonction des paramètres b_0 et b_1 . Lorsque cette fonction est minimale, les dérivées ((8) (9)) par rapport à ces paramètres s'annulent :

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial b_0}(b_0, b_1) = -2 \sum_{i=1}^N (y_i - b_0 - b_1x_i) = 0 \\ \frac{\partial \phi}{\partial b_1}(b_0, b_1) = -2 \sum_{i=1}^N x_i (y_i - b_0 - b_1x_i) = 0 \end{cases} \quad (8)$$

soit :

$$\begin{cases} b_0N + b_1 \sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N y_i \\ b_0 \sum_{i=1}^N x_i + b_1 \sum_{i=1}^N x_i^2 = \sum_{i=1}^N x_i y_i \end{cases} \quad (9)$$

Le système (9) est dit « système des équations normales » et admet pour solutions :

$$\begin{cases} b_0 = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i x_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} \\ b_1 = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2} \end{cases} \quad (10)$$

L'équation (11) de la droite ajustée par la méthode des moindres carrés est donc :

$$\boxed{(Y - \bar{Y}) = (X - \bar{X}) \frac{Cov(x, y)}{\sigma^2(x)}} \quad (11)$$

1.3.2.2. Coefficients de détermination et de corrélation

Nous montrons que l'équation d'analyse de la variance est :

$$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (12)$$

$$SS_t = SS_e + SS_r$$

SS_t est la somme des carrés des écarts totale. Elle traduit la dispersion des valeurs observées de y par rapport à la moyenne. SS_e est la somme des carrés des écarts expliquée. Elle traduit la dispersion des valeurs calculées de y par rapport à la moyenne. Si l'équation de la droite représente correctement les valeurs expérimentales, nous avons :

$$SS_e \rightarrow SS_t \Leftrightarrow r^2 = \frac{SS_e}{SS_t} \rightarrow 1 \quad (13)$$

R^2 est le coefficient de détermination. Il représente la part des variations de y qui est "expliquée" par x . Le carré du coefficient de corrélation linéaire, qu'on appelle aussi le coefficient de détermination, est donné par la formule (14) suivante :

$$R^2 = \left(\frac{Cov(x, y)}{\sqrt{Var(x)Var(y)}} \right)^2 = \left(\frac{Cov(x, y)}{\sigma(x)\sigma(y)} \right)^2 \quad (14)$$

▫ Il détermine la part de variance de y qui est expliquée par la régression linéaire de y en x (ou, respectivement, la part de variance de x expliquée par la régression linéaire de x en y). Le coefficient de détermination joue donc, pour la régression linéaire de y en x , le même rôle que le rapport de corrélation pour la régression de y en x .


▫ R est le coefficient de corrélation (ou coefficient de corrélation de Bravais-Pearson). Il mesure l'association linéaire entre x et y, entre deux caractères quantitatifs. Il est affecté du signe + ou - selon que la pente de la droite (b_1) est positive ou négative. R est toujours compris entre -1 et 1,

$$\text{soit } R = \frac{\text{Cov}(x, y)}{\sqrt{\text{Var}(x)\text{Var}(y)}} \quad (15)$$

▫ Remarques :

- Si la droite passe exactement par les points, $R^2 = 1$ et $R = \pm 1$,
- Si les variables x et y sont indépendantes, $R = 0$. Toutefois la réciproque n'est pas vraie : R peut être égal à 0 si la relation est non linéaire,
- Il vaut mieux utiliser R^2 que R. En effet $R < 1$ donc $R^2 < R$. Par exemple une valeur de R égale à 0,70 peut sembler correcte, alors qu'on n'a expliqué que 50% des variations de y ($R^2 = 0,49$),
- Plus R est proche de 1 ou - 1, plus la corrélation linéaire est forte.

Il est fondamental de noter qu'une corrélation significative ne signifie aucunement qu'il existe une relation de cause à effet entre les deux variables. La corrélation peut en effet être liée à une troisième variable, qui agit de manière indépendante sur les deux premières. Pour contrôler l'influence d'autres variables, il est nécessaire de procéder à des corrélations partielles. De même, un faible coefficient de corrélation ne signifie pas forcément l'indépendance des deux caractères. Il se peut que la relation entre ces deux caractères soit non linéaire. La corrélation est à ce niveau essentiellement descriptive (et non explicative).

 **La régression est une méthode peu robuste car elle est très influencée par les « bornes » (valeurs limites) du nuage de points.**

1.3.3. Régression multiple

La régression multiple est définie comme un outil permettant d'étudier et de mesurer la relation existant entre une variable Y, dite variable expliquée, et d'autres variables X_i , dites variables explicatives.

1.3.3.1. Modèle théorique

Nous pouvons écrire la relation (16) suivante :

$$Y_x = B_0 + B_1X_{1a} + B_2X_{2a} + \dots + B_pX_{pa} + d_a \quad (16)$$

où d_a représente les résidus aléatoires relatifs aux différents individus « a » et « p » est une variable explicative. La covariance ((17)) est donnée par la relation qui suit :

$$\text{Cov}(x,y) = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i y_i - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i \right) \left(\sum_{i=1}^N y_i \right) \right) \quad (17)$$

Notons SPE la somme des produits des écarts aux moyennes ((18)) et SCE la somme des carrés des écarts à la moyenne ((19)) soit :

$$\text{SPE} = \left(\sum_{i=1}^N x_i y_i - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i \right) \left(\sum_{i=1}^N y_i \right) \right) \quad (18)$$

$$\text{SCE} = \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right) \quad (19)$$

1.3.3.2. Cas de deux variables explicatives

L'équation recherchée selon le modèle donné en (16) est de la forme :

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 \quad (20)$$

où y est la variable expliquée et X_1 et X_2 les variables explicables. Les coefficients de régression partielle b_1 ((21)) et b_2 ((22)) sont donnés par :

$$b_1 = \frac{\text{SPE}_{(x_1 y)} \text{SCE}_{(x_2)} - \text{SPE}_{(x_1 x_2)} \text{SPE}_{(x_2 y)}}{\text{SCE}_{(x_1)} \text{SCE}_{(x_2)} - \text{SPE}^2_{(x_1 x_2)}} \quad (21)$$

$$b_2 = \frac{\text{SPE}_{(x_2 y)} \text{SCE}_{(x_1)} - \text{SPE}_{(x_1 x_2)} \text{SPE}_{(x_1 y)}}{\text{SCE}_{(x_1)} \text{SCE}_{(x_2)} - \text{SPE}^2_{(x_1 x_2)}} \quad (22)$$

et b_0 est l'ordonnée à l'origine d'où :

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}_1 - b_2 \bar{X}_2 \quad (23)$$

et le coefficient de corrélation multiple ((24)) est de la forme suivante :

$$r = \sqrt{1 - \frac{\text{SCE}_{yx}}{\text{SCE}_y}} \quad (24)$$

2. Analyses statistiques multivariées

Nous effectuerons, lors de notre étude, une « classification hiérarchique ascendante », technique de classification destinée à produire des groupements d'individus décrits par un certain nombre de variables ou de caractères, et une « analyse factorielle à rotation Varimax » permettra de déterminer les types de sources possibles qui sont responsables des substances chimiques contenues dans les pluies recueillies au sein des stations du dispositif MERA. Un « centrage-réduction » des concentrations et dépositions des ions mesurées sera effectué au préalable.

2.1. Transformation des données : centrage-réduction

Les valeurs doivent être centrées, c'est-à-dire qu'il faut soustraire à toutes les valeurs numériques la valeur moyenne. Cette nouvelle donnée peut ensuite être divisée par l'écart type afin d'obtenir des variables centrées réduites. Toutes les variables auront la même variabilité et de ce fait, la même influence dans le calcul de l'inertie du nuage : nous rendons équivalent la contribution de chaque variable. De plus, cette standardisation permet de s'affranchir des unités. Cette transformation n'a aucune influence sur la ressemblance entre individus, ni sur la liaison entre les variables. Après le centrage-réduction (Figure III-2.1) le centre de gravité y du nuage des individus est confondu avec l'origine 0 des axes. La coordonnée courante est égale à :

$$y_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sigma_j} \quad (25)$$

x_{ij} est la valeur prise par la variable j pour l'individu i , \bar{x}_j et σ_j sont respectivement la moyenne et l'écart type de cette variable dans la population étudiée.

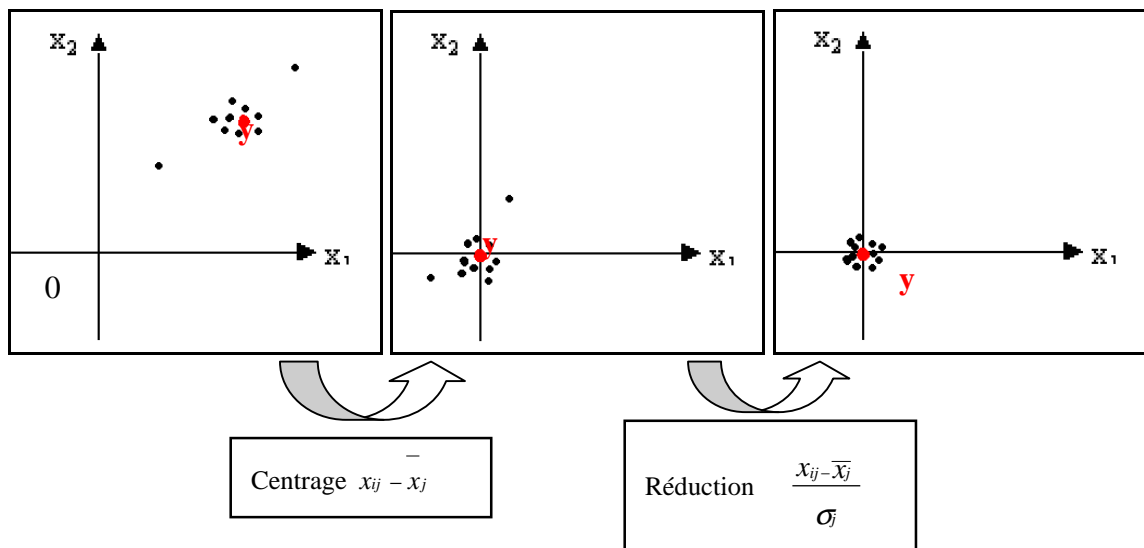


Figure III-2.1 : Principe du centrage réduction dans le cas où $\sigma < 1$

Dans la littérature, il existe quatre types de classification : le regroupement en clusters qui consiste en un groupement d'individu indifférenciés en classe, la classification standard (ou catégorisation) à partir de classes existantes qui est une assignation d'individus à ces classes, la classification supervisée avec un ensemble d'apprentissage étiqueté et la classification non supervisée avec un ensemble d'apprentissage non étiqueté. Divers algorithmes sont associés à ces classifications dont les principales sont la classification hiérarchique (ascendante ou descendante) ou non hiérarchique (généralement itérative) et la classification dure ou douce (appartenance graduelle).

2.2. La Classification Hiérarchique

La théorie de la classification hiérarchique est décrite dans l'ouvrage de référence de Volle (1993) et les points essentiels à sa conception seront traités dans cette partie succinctement. Parmi les méthodes de classification hiérarchique on distingue des ascendantes et descendantes. Les ascendantes créent une partie en regroupant deux parties existantes. Les descendantes divisent au contraire une partie existante pour en faire deux nouvelles. La classification hiérarchique, technique utilisée par Slanina *et al.* (1983) et Plaisance *et al.* (1996), répartit ces profils en groupes relativement homogènes. Nous discuterons chacun de ces groupes afin de mettre en évidence des liens existant entre la situation géographique, environnementale, orographique ...

2.2.1. Principe de la Classification Hiérarchique Ascendante (CHA)

Les techniques de classification sont destinées à produire des groupements d'individus ou objets décrits par un certain nombre de variables ou de caractères. Le principe de l'algorithme consiste à créer, à chaque étape, une partition obtenue en agrégeant deux à deux les éléments les plus proches. On désigne par « élément » à la fois les individus à classer eux-mêmes et les regroupements d'individus générés par l'algorithme. La recherche d'une classification hiérarchique (« hierarchical clustering ») s'appuie sur une notion de distances entre individus qui induit une mesure de l'hétérogénéité d'une partie basée sur les distances entre individus qui sont dedans et une mesure de dissimilarité entre deux parties basée sur la distance entre un individu de l'un et un individu de l'autre. Pour regrouper il faut un critère. Au début, il est naturel de regrouper les deux individus les plus proches au sens de la dissimilarité de départ. Il faut d'abord savoir qu'il s'agit d'outils descriptifs qui n'ont pas de propriétés d'optimalité. En effet, on peut aussi envisager de comparer toutes les hiérarchies possibles, et choisir celle qui optimise le critère choisi. Malheureusement, le nombre total de hiérarchies possibles est beaucoup trop grand, même pour un petit nombre d'objets. Pour n objets, le nombre de hiérarchies possibles est :

$$\frac{(2n - 3)!}{2^{n-2} (n - 2)!} \quad (26)$$

Contrairement aux méthodes d'analyse de données basées sur l'algèbre linéaire, les méthodes de classification se caractérisent donc par le fait qu'il n'existe pas de méthode canonique, mais au contraire un grand nombre d'algorithmes empiriques. De même, il n'y a pas en général unicité des solutions obtenues.

2.2.2. Algorithme de classification

On suppose au départ que l'ensemble des individus à classer est muni d'une distance. Il faut donc pouvoir au départ calculer les distances entre tous les individus. Une première matrice de distances entre tous les individus est construite. Une fois constitué un groupe d'individus, il convient de se demander ensuite sur quelle base nous pouvons calculer une distance entre un individu et un groupe d'individus et par la suite une distance entre deux groupes d'individus, ceci revenant à définir une stratégie de regroupements des éléments, c'est à dire se fixer des règles de calcul des distances entre groupements disjoints d'individus, appelés « critères d'agrégation ». La première difficulté vient du fait que les trois méthodes de CHA basées sur des distances induites entre parties donnent des arbres qui peuvent avoir des formes très différentes. La méthode du saut minimum conduit en général à des arbres très aplatis, avec accrochages successifs des objets un à un, ce qui conduit à la formation de chaînes : les groupes ne seront pas facilement discernables dans l'arbre hiérarchique. La méthode du saut maximum tend à constituer des petits « clusters » compacts. La méthode d'agrégation selon l'inertie donne dans ce cas des résultats beaucoup plus fiables. La technique d'agrégation selon la variance cherche à optimiser, à chaque étape, selon des critères liés à des calculs d'inertie, la partition obtenue par agrégation de deux éléments.

2.2.2.1. Le critère de Ward

Celle dite de Ward, méthode la plus générale et pouvant être utilisés avec des données à distribution normale, définit d'abord la valeur d'un regroupement (l'augmentation de l'inertie intra) qui sert de mesure de dissimilarité entre parties. Dans tous les cas, il s'agit d'algorithme et donc d'économie de moyens. Il faut faire $n-1$ fois la même chose. On considère les n objets à classer comme un nuage de points dans un espace à p dimensions. Chaque points x_i est muni d'une masse m_i . Nous notons m la

masse totale du nuage : $m = \sum_{i=1}^n m_i$. Le carré de la distance entre les deux points x_i et x_j est notée :

$\|x_i - x_j\|^2 = d^2(x_i, x_j)$. L'inertie totale I du nuage est la quantité : $I = \sum_{i=1}^n m_i \times \|x_i - g\|^2$ où g est le

centre de gravité du nuage : $g = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^n m_i \times x_i$. S'il existe s classes, la q ième classe a pour masse :

$m_q = \sum_{i \in q} m_i$ et a pour centre de gravité : $g_q = \frac{1}{m_q} \sum_{i \in q} m_i \times x_i$.

La relation de Huygens (Figure III-2.2) fournit une décomposition de la quantité I en inerties intra-classes et inter-classes suivant la formule :

$$I = \sum_{q=1}^S m_q \times \left\| g_q - g \right\|^2 + \sum_{q=1}^S \sum_{i \in q} m_i \times \left\| x_i - g_q \right\|^2 \quad (27)$$

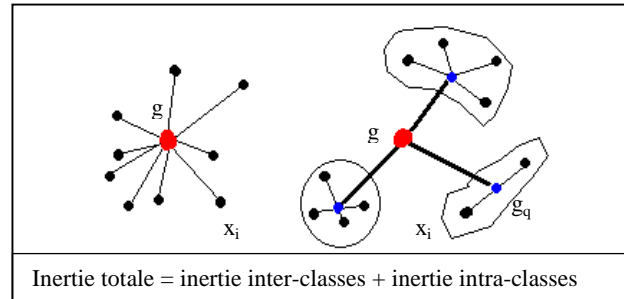


Figure III-2.2 : Décomposition de l'inertie selon la relation de Huygens.

La qualité globale d'une partition est liée à l'homogénéité à l'intérieur des classes. I étant une quantité constante, il s'agit par conséquent de minimiser la quantité relative à l'inertie intra-classes :

$$I_{\text{intra}} = \sum_{q=1}^S \sum_{i \in q} m_i \left\| x_i - g_q \right\|^2 \quad (28)$$

ou encore maximiser celle relative à l'inertie inter-classes :

$$I_{\text{inter}} = \sum_{q=1}^S m_q \left\| g_q - g \right\|^2 \quad (29)$$

A l'étape initiale, l'inertie intra-classes est nulle alors que l'inertie inter-classes est égale à l'inertie totale. A l'étape finale, c'est l'inertie inter-classes qui est nulle et l'inertie intra-classes est équivalente à l'inertie totale. Par conséquent, au fur et à mesure que nous effectuons des regroupements, I_{intra} augmente alors que I_{inter} diminue. L'algorithme de Ward consiste à rechercher à chaque étape une partition telle que I_{intra} soit minimale et I_{inter} maximale. Faire varier le moins possible l'inertie intra-classes à chaque étape d'agrégation revient à rendre minimale la perte d'inertie inter-classes résultant de l'agrégation de deux éléments. Soit x_i et x_j deux éléments de masses m_i et m_j , il est montré dans la littérature que la perte d'inertie inter-classes ΔI_{ij} due au passage de la partition à s classes à la partition à $s-1$ classes équivaut à :

$$\Delta I_{ij} = \frac{m_i \times m_j}{m_i + m_j} \times \left\| x_i - x_j \right\|^2 = \frac{m_i \times m_j}{m_i + m_j} \times d^2(x_i, x_j) \quad (30)$$

La stratégie d'agrégation fondée sur le critère de la perte d'inertie minimale, dit critère de Ward, est donc la suivante : au lieu de chercher les deux éléments les plus proches, nous chercherons les éléments x_i et x_j correspondant à ΔI_{ij} minimale. Les ΔI_{ij} sont considérées comme de nouveaux « indices de distance » appelés aussi « indices de dissimilarités ».

2.2.2.2. Méthodologie

Partant d'un nuage de n individus, tous les indices de distances Δ_{ij} sont calculés, on cherche ensuite le couple (i,j) pour lequel Δ_{ij} est le plus petit. Les deux points i et j sont alors agrégés, c'est à dire que nous les remplaçons par leur centre de gravité g' et nous affectons la masse m' qui sont définis par (31) :

$$\begin{cases} g' = \frac{m_i \times x_i + m_j \times x_j}{m_i + m_j} \\ m' = m_i + m_j \end{cases} \quad (31)$$

Le procédé est réitéré sur le nuage des $n-1$ points et ainsi de suite jusqu'à ce que nous ayons réuni tout le nuage en g , centre de gravité du nuage des n individus. Les individus sont numérotés usuellement de 1 à n , les agrégats obtenus successivement par la démarche de l'agrégation binaire seront numérotés de $n+1$ à $2n-1$. Ces agrégats sont appelés des « nœuds ». Une hauteur égale à Δ_{ij} de l'itération est attribuée à chaque nœud.

2.2.2.3. Le dendrogramme

L'algorithme fournit une « hiérarchie de partitions » se présentant sous la forme d'un arbre renversé appelés également « dendrogramme » et contenant $n-1$ partitions. Les regroupements successifs peuvent être représentés par un arbre ou dendrogramme (Figure III-2.3).

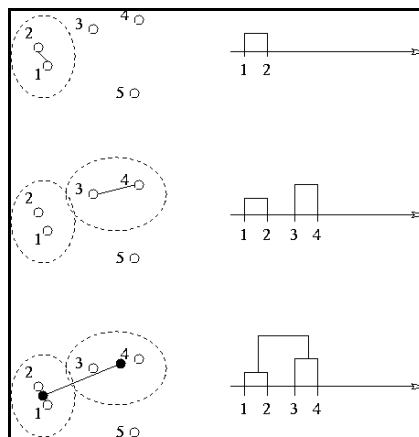


Figure III-2.3 : Représentation de la construction d'un dendrogramme à partir de cinq individus.

2.2.2.4. Troncature du dendrogramme

La règle à suivre pour obtenir une bonne partition « couper les branches de l'arbre les plus longues ». Cette règle est plus ou moins bien suivie en pratique ; en effet, on dit souvent qu'une bonne partition est celle qui est interprétable. Là encore pas de règle absolue, mais plutôt des aides à la décision. Après la troncature, nous allons interpréter le contenu des classes formées.

Si les effectifs dans les classes sont inférieurs à 10 individus, nous pouvons comparer les valeurs des variables pour les différents individus.

2.2.3. Le diagramme en étoile

Le diagramme en étoile est une représentation consistant à faire partir d'un point central autant de traits qu'il y a de modalités et à leur donner une longueur proportionnelle à leur fréquence. Un « graphique en étoile » peut aider à l'interprétation des classes obtenues lors de la classification hiérarchique ascendante. Il permet de réaliser une comparaison visuelle de différentes observations. Une raie représente la valeur relative d'une variable pour une station donnée. Pour une variable, la valeur maximale correspond à la raie la plus longue. La valeur minimale, pour cette même variable, est représentée sur ce graphe par une raie de longueur égale à 0,1 fois la longueur de la raie maximale.

2.3. L'analyse factorielle à rotation Varimax

L'analyse factorielle a pour avantage de pouvoir expliquer un grand nombre de corrélations entre mesures empiriques, par quelques facteurs qui sont des constructions mathématiques abstraites. Mais attention, elle ne permet pas d'établir des relations de causalité entre un facteur théorique et un état de fait empirique. Toute interprétation doit être justifiée par des connaissances propres au domaine d'étude. L'objectif premier d'une analyse factorielle est donc de réduire la complexité des données tout en donnant le maximum d'informations possibles et accessibles. Les méthodes telles que l'Analyse en Composantes Principales (ACP), l'Analyse Factorielle et la Régression Multiple, sont déjà très employées par les scientifiques pour identifier et quantifier les contributions des différentes sources de pollution des eaux de précipitation. Ces modèles de base ont été modifiés afin de les rendre plus applicables aux données environnementales, c'est le cas de l'Analyse Factorielle à Rotation Spécifique. Les bases fondamentales et la description détaillée de ces modèles sont disponibles dans la littérature (Hopke, 1981 ; Gordon, 1980).

▫ L'analyse en composantes principales n'est qu'une transformation des données. Il n'y a pas de supposition de forme quant à la matrice de covariance. L'analyse factorielle suppose pour sa part que le modèle est bien défini ; elle comporte en outre des postulats pour ce qui touche les facteurs communs et spécifiques.

▫ L'analyse en composantes principales s'appuie sur la transformation des variables observées en composantes principales, alors que l'analyse factorielle s'appuie sur la transformation de facteurs communs aux variables observées.

2.3.1. Principe de l'analyse factorielle

L'analyse factorielle est une technique statistique multivariée qui permet d'examiner la structure fondamentale qui existe dans un groupe important de données. L'analyse factorielle permet d'identifier des causes d'un état et d'interpréter leur nature. L'ensemble des données brutes peut être représenté comme étant un ensemble de n points (n : nombre de sujets) distribués dans un espace à p dimensions (p : nombre de variables). La matrice de variance-covariance nous renseigne sur la dispersion de ce nuage de points. L'analyse factorielle consiste à projeter ce nuage sur un hyperplan factoriel formé par un certain nombre de facteurs inférieur à p . A strictement parler elle transforme les p variables corrélées entre elles en p variables toutes indépendantes entre elles, dont qu'un certain nombre est retenu suivant différents critères. Suite à cette projection la dispersion du nuage diminue, en d'autres termes de l'information est perdue, mais celle qui reste est représentée dans un espace de dimension inférieure à la situation initiale.

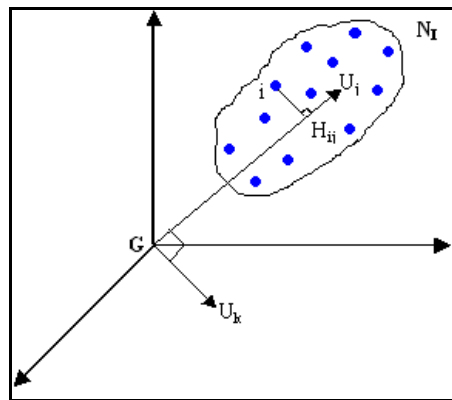


Figure III-2.4 : Nuage des individus en analyse factorielle.

L'ensemble des distances inter-individus constitue ce que nous appelons la forme du nuage N_t . Pratiquement, nous recherchons des directions privilégiées appelées « axes factoriels », qui permettent de fournir des images approchées du nuage N_t . Les axes factoriels sont choisis (Figure III-2.4) de manière à :

$$- \text{rendre maximum } \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^I (GH_{ij})^2 \quad (32)$$

$$- \text{rendre minimum } \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^I (iH_{ij})^2$$

2.3.1.1. Les valeurs propres

A chaque facteur correspond une valeur propre. La somme des valeurs propres est égale au nombre de variables p , ainsi qu'à la variance totale (si nous travaillons avec des variables standardisées).

Il s'en suit que nous pouvons attribuer à chaque valeur propre, donc à chaque facteur, un pourcentage de variance expliquée. La diagonalisation de la matrice de corrélation permet d'obtenir la matrice (33) des valeurs propres, λ_1 est la variance la plus grande, c'est celle de la première composante principale :

$$\begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_n \end{bmatrix} \quad (33)$$

Mathématiquement, l'analyse factorielle se résume à la diagonalisation de la matrice d'inertie et, donc à la recherche des valeurs propres λ et des vecteurs propres u qui lui sont associés.

2.3.1.2. Les axes factoriels

Les axes principaux sont obtenus à partir des vecteurs propres, qui sont eux mêmes issus des variables centrées réduites,

$$\begin{matrix} u_1 & u_2 & \cdots & u_n \\ \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (34)$$

Les colonnes de cette matrice représentent les vecteurs propres. Les axes principaux sont alors définis comme suit :

$$\begin{aligned} C_1 &= X a_{11} + Y a_{21} + \dots + N a_{n1} \\ C_2 &= X a_{12} + Y a_{22} + \dots + N a_{n2} \\ C_n &= X a_{1n} + Y a_{2n} + \dots + N a_{nn} \end{aligned} \quad (35)$$

avec X, Y, ..., N coefficients numériques. La corrélation entre les variables et les axes principaux se fait de la manière suivante :

$$F_1 = \sqrt{\lambda_1} u_1 \quad F_2 = \sqrt{\lambda_2} u_2 \quad \dots \quad F_n = \sqrt{\lambda_n} u_n \quad (36)$$

Le premier axe factoriel est donc le vecteur propre u_1 correspondant à λ_1 , la plus grande valeur propre de la matrice.

2.3.1.3. La rotation Varimax

Dans les applications de l'analyse factorielle aux données environnementales, la matrice des facteurs est tournée afin de maximiser ou minimiser les projections des variables sur les axes factoriels. Il existe différents types de rotation, deux d'entre elles portent les noms de Varimax et Quartimax. Elles ont le mérite de ne pas produire des facteurs dépendants, ce qui annulerait le bénéfice principal de l'analyse factorielle. La technique itérative de la rotation Varimax, employée dans cette étude, cherche à maximiser la variance q^* des projections au carré de l'ensemble des variables (Kaiser, 1958). Ce type de rotation va permettre une meilleure répartition de l'inertie (ou variance) du système sur tous les facteurs préalablement retenus.

3. Les Séries Chronologiques

L'analyse des séries chronologiques peut être réalisée soit par des méthodes purement statistiques appliquées à des expériences non répétitives (Box et Jenkins, 1976 ; Robinson et Silvia, 1979 ; Montgomery *et al.*, 1990) soit à l'aide de modèles structuraux plus ou moins complexes (Kendall et Ord, 1983 ; Chatfield, 1989 ; Montgomery *et al.*, 1990 ; Schlink *et al.*, 1997). L'application aux sciences physiques et environnementales est décrite dans la littérature (Simpson et Layton, 1983 ; Zannetti *et al.*, 1992 ; Milionis et Davies, 1994).

3.1. Définition

Nous appelons série chronologique (série temporelle, chronique) une suite d'observations numériques d'une grandeur effectuées à intervalle réguliers au cours du temps. La fréquence des observations peut être journalière, hebdomadaire, mensuelle, etc...

3.2. Décomposition d'une série chronologique

L'analyse des séries chronologiques considère la décomposition en trois types de variations (Figure III-3.1):

- **Un élément purement aléatoire (ϵ)**, exempt par conséquent de toute régularité et de tout caractère systématique.
- **Un élément tendanciel (f) ou « tendance »**, traduisant un comportement préférentiel de la variable.
- **Un élément oscillatoire ou cyclique (S)**, indice d'un comportement plus ou moins périodique ou présentant des répétitions plus ou moins régulièrement espacées.

Selon le modèle additif, où $\text{Var}(\epsilon_t)$ est constante dans le temps, les valeurs au temps t sont la superposition de ces trois sources de variation :

$$\boxed{Y_t = f_t + S_t + \epsilon_t} \quad (37)$$

3.2.1. Que faut-il entendre par « Tendance » ?

La tendance (trend en anglais) de la série est le plus souvent la composante la plus importante dans une série chronologique, elle traduit l'évolution à moyen terme du phénomène. On parle aussi de mouvement conjoncturel ou mouvement extra-saisonnier. La chronique correspondante (notée f_t) est une fonction à variation lente supposée déterministe dans cette approche.

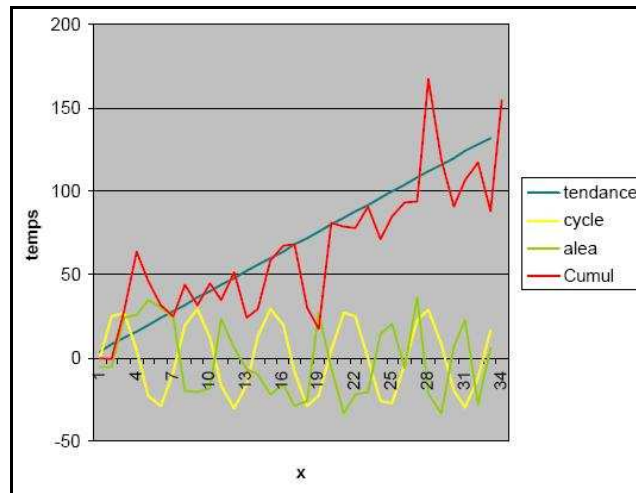


Figure III-3.1 : Décomposition d'une série chronologique (Benavent, 1999)

C'est elle qui fait l'objet de l'attention de l'analyste. Cette tendance peut avoir un caractère linéaire : la série croît d'une même quantité à chaque période ou avoir un caractère exponentiel : la série croît à un taux constant. Elle sera estimée sous forme paramétrique (polynôme, exponentielle, ...) ou comme le résultat d'une opération de lissage. Il semble que l'on puisse imaginer la « tendance » comme un mouvement à longue période. Naturellement le qualificatif « longue » dépend de l'échelle à laquelle l'on se place. Ainsi la température moyenne annuelle, d'un site donné, considérée de 1874 à 1950, semble s'accroître avec le temps : nous dirons qu'elle présente une « tendance ». Mais il est bien évident que, si nous possédions les températures moyennes annuelles de ce site depuis 2000 ans ou plus, nous trouverions certainement des périodes de plusieurs dizaines (ou centaines) d'années pendant lesquelles la température a accusé une lente décroissance. La tendance n'est qu'une partie d'une lente oscillation, dont la période à l'échelle de l'homme est « longue » (mais serait « courte à l'échelle d'une entité supposée immortelle). Il serait évidemment très hasardeux de déduire de la présence de la « tendance » en hausse des températures depuis quelques dizaines d'années, une évolution inéluctable vers un climat de plus en plus torride ... Il y a lieu, comme l'on voit, d'être excessivement prudent dans l'extrapolation d'une tendance dans le temps.

3.2.2. La composante saisonnière

La composante saisonnière ou mouvement saisonnier représente des effets périodiques de période connue p qui se reproduisent de façon plus ou moins identique d'une période sur l'autre. La chronique correspondante, également déterministe, est notée S_t avec $t = 1, \dots, T$. Elle est généralement supposée rigoureusement périodique : $S_{t+p} = S_t$ et les valeurs $S_j = S_{ij}$ avec $j = 1, \dots, p$ d'une période sont appelées coefficients saisonniers. Le bilan de l'effet saisonnier sur une période doit être nul car il est pris en compte dans la tendance.

La composante saisonnière permet simplement de distinguer à l'intérieur d'une même période une répartition stable dans le temps d'effets positifs ou négatifs qui se compensent sur l'ensemble de la période. Les cycles forment parfois une composante essentielle de la variation de la série. Mathématiquement ces cycles suivent les descriptions trigonométriques. Les fonctions sinus et cosinus rendent ainsi compte de ces alternances. Une description de type ondulatoire nécessite l'emploi de deux critères : l'amplitude de la variation ainsi que sa fréquence. Les qualificatifs « oscillatoire » et « cyclique » doivent être aussi précisés afin d'éviter des divergences d'interprétation. Nous dirons qu'un élément est « cyclique » s'il est rigoureusement périodique c'est à dire s'il se reproduit identiquement à lui-même au bout d'un intervalle de temps constant. Nous dirons qu'il est oscillatoire lorsqu'il se meut avec plus ou moins de régularité autour d'une valeur moyenne et que, par suite, ses maxima et minima ne sont ni rigoureusement constants en amplitude, ni régulièrement espacés. Dans ce sens un élément cyclique est évidemment oscillatoire (oscillations périodiques) mais un élément oscillatoire n'est pas cyclique.

3.2.3. La composante résiduelle

La composante résiduelle ou variation accidentelle est la partie non structurée du phénomène. Elle est modélisée par une suite de variables aléatoires ε_t avec $t = 1, \dots, T$, centrées, dépendance aléatoire et de même variance.

♣ De façon générale, les chroniques comportent une combinaison des trois éléments précédents, ou de deux de ces éléments. Elles ne sont que rarement « pures » c'est à dire composées d'un seul de ces éléments. Les séries purement cycliques sont naturellement les seules susceptibles d'être extrapolées avec certitude et d'apporter, par suite, une certitude dans la prévision de l'évolution du phénomène auquel elles se rapportent. Lorsqu'un élément aléatoire se superpose à une telle série, une extrapolation permet une prévision de l'évolution du phénomène d'autant meilleure que la dispersion de l'élément aléatoire est plus faible. Malheureusement les séries cycliques (même avec composante aléatoire) sont rares en pratique. Dans les cas les plus favorables il faut se contenter de séries oscillatoires (avec, en général, superposition d'un élément aléatoire), à partir desquelles une prévision présente plus ou moins de chance de succès. Ceci explique en grande partie pourquoi en pratique (et en particulier en météorologie) la prévision « phénoménologique » est si difficile et conduit à un certain nombre d'échecs absolument inévitables. Le mieux est évidemment de tirer le maximum possible de l'étude d'une série chronologique. Le problème essentiel de l'analyse d'une série chronologique est de détecter les éléments dont elle se compose de façon à pouvoir étudier individuellement ces divers éléments. Les éléments composant une série chronologique prêtent parfois à des interprétations diverses. Si l'élément aléatoire ne prête généralement pas à discussion, il n'en est pas de même de la « tendance » et de l'élément oscillatoire ou cyclique.

♣ Le but de l'étude des séries chronologiques est de pouvoir détecter et estimer une tendance éventuelle au sein des données afin de pouvoir faire des prévisions à moyen terme à partir de l'historique des données. Il existe six étapes dans la prévision : (1) Définir la problématique, (2) Constituer une base de données la plus complète et homogène, (3) Mener une étude statistique des données et une exploration visuelle des séries : moyenne, valeurs minimales, maximales, Percentiles, corrélation,... afin de détecter la présence d'une tendance, saisonnalité, cycles (4) Détecter la présence d'une tendance, saisonnalité, cycles... (5) Estimer la magnitude de la tendance, (6) Choisir un modèle de prévision.

3.3. Prévisions

De grandes quantités de données sont collectées sous forme de séries temporelles dans lesquelles les observations sont dépendantes. Etre capable de prévoir de façon optimale est utile et très important. La prévision est basée sur un modèle ajustant les observations historiques d'une série temporelle. Le modèle choisi dépend de la façon dont les prévisions seront utilisées, du degré de précision requis pour les prévisions, de la quantité et du type de données et de l'horizon de prévision désiré. Le modèle ajusté détermine si les prévisions doivent s'aligner le long d'une ligne droite, d'une courbe exponentielle, et ainsi de suite. Il nous permet de voir exactement comment les prévisions utilisent les données historiques pour déterminer la variation des erreurs de prévision et pour calculer les limites à l'intérieur desquelles une valeur future de la série temporelle sera avec une probabilité donnée.

♣ Quelques modèles de prévision :

1. Cheminement aléatoire : prévision aléatoire de la prochaine observation basée sur l'observation courante et sur la moyenne et l'écart-type de la différence entre les données.

2. Tendance linéaire : ajustement d'une ligne droite aux données et aux périodes des prévisions.

3. Tendance exponentielle : ajustement d'une courbe exponentielle aux données et aux périodes des prévisions.

4. Lissage exponentiel linéaire de Brown : lisse les données et fait des prévisions en appliquant une formule de double lissage utilisant un paramètre alpha aux données de la série temporelle.

5. Lissage exponentiel linéaire de Holt : lisse les données et fait des prévisions en appliquant une formule de double lissage utilisant deux paramètres aux données de la série temporelle.

6. Lissage quadratique de Winter : lisse les données et fait des prévisions en appliquant une formule de lissage utilisant trois paramètres aux données de la série temporelle. Il estime le niveau de la série (stationnarité), la tendance linéaire et la saisonnalité.

7. Modèle ARIMA : permet d'estimer et de faire des prévisions en utilisant les méthodes prescrites par Box et Jenkins (1976).

4. Les tests statistiques

Un test est un mécanisme qui permet de « trancher » entre deux hypothèses au vu des résultats d'un échantillon. Soient H_0 et H_1 , ces deux hypothèses (H_0 est appelée hypothèse nulle, H_1 hypothèse alternative), dont une et une seule est vraie. La décision aboutira à choisir H_0 ou H_1 . Il y a donc 4 cas possibles schématisés dans le tableau suivant avec les probabilités correspondantes :

Décision/Vérité	H_0	H_1
H_0	$1 - \alpha$	β
H_1	α	$1 - \beta$

où α et β sont les probabilités d'erreur de première et deuxième espèce :

- **α probabilité de choisir H_1 , alors que H_0 est vraie.** Autrement dit, si l'on rejette l'hypothèse vraie, nous commettons une erreur de première espèce (ou erreur type I). **α symbolise le niveau de signification.** Traditionnellement, on favorise deux seuils : le premier $\alpha = 0,05$ correspond à un événement ayant cinq chances sur cent de se produire, le second $\alpha = 0,01$ correspond alors à une chance sur cent.

- β probabilité de conserver H_0 , alors que H_1 est vraie. Si l'on accepte une hypothèse fautive alors nous commettons une erreur de deuxième espèce (ou erreur de type II).

- $(1-\alpha)$ est la probabilité de rejeter H_1 en ayant raison.

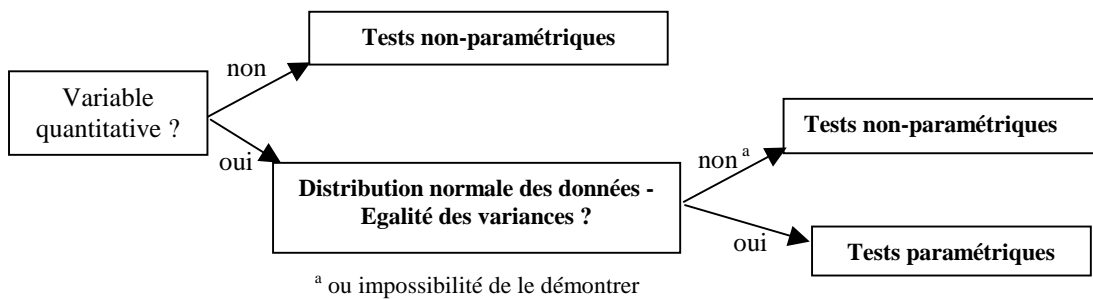
- $(1-\beta)$ est la probabilité d'opter pour H_1 en ayant raison. $(1-\beta)$ s'appelle « puissance du test ».

Généralement l'hypothèse alternative H_1 correspond à l'hypothèse que nous désirons mettre en évidence. De ce fait, $(1-\beta)$ est la probabilité d'obtenir le résultat que nous souhaitons démontrer. Il faut savoir que pour un échantillon d'effectif donné, la valeur α est inversement reliée à la valeur β . Plus petites seront les probabilités de commettre une erreur de type I, plus grandes seront les probabilités de commettre une erreur de type II. La seule manière de réduire simultanément les deux types d'erreur est d'augmenter les effectifs des échantillons. Ainsi, de grands échantillons résulteront des tests statistiques avec une puissance $(1-\beta)$ élevée. Nous remarquons que dans la plupart des articles scientifiques rapportant l'utilisation d'un test statistique la valeur β n'est pas mentionnée. Une des raisons souvent invoquée est la complexité du calcul de la puissance. Ainsi, même s'il faisait preuve de la meilleure volonté, l'utilisateur du test statistique se trouverait fréquemment dans l'impossibilité de calculer la puissance $(1-\beta)$ d'un test. La disparition du risque β interdit toute conclusion ferme quand, au bout du compte, nous ne pouvons rejeter l'hypothèse nulle. Dans ce cas, ne pas rejeter l'hypothèse nulle signifie seulement qu'elle est acceptée provisoirement parce que nous ne pouvons pas faire autrement. Ce la ne prouve en aucune manière qu'elle est vraie.

Par contre, si nous avons calculé le risque de seconde espèce β , α représente la force de la preuve requise pour accepter l'hypothèse alternative, alors que β permet de connaître la puissance de la procédure et donc d'avoir une idée de la plausibilité de l'hypothèse nulle quand celle-ci a été acceptée.

La robustesse d'un test par rapport à un certain modèle est donc la qualité de rester relativement insensible à certaines modifications du modèle : on constatera que les tests sur les moyennes sont robustes.

⇒ Maintenant, voyons les différents tests statistiques usuels :



4.1. Les tests paramétriques

Les tests paramétriques (Figure III-4.1) s'appliquent aux analyses qui mettent en jeu des variables dont l'évolution est susceptible de suivre une Loi Statistique dont les paramètres sont « connus » ou du moins « estimables ». Ces tests sont très restrictifs et contraignants quant à la nature des variables à étudier. Il ne s'applique qu'à des données « légales », au sens où elles évoluent en conformité avec les contraintes imposées par la Loi Statistique qui régit le test.

4.1.1. Test de Student

Le test de Student permet de comparer une moyenne d'un échantillon à une valeur donnée ou de comparer les moyennes de deux échantillons indépendants ou appariés. L'emploi de ce test subordonné en général à deux conditions d'application importantes : la normalité et le caractère aléatoire et simple des échantillons. La première condition n'est toutefois pas essentielle lorsque les échantillons ont des effectifs suffisants (en pratique, la valeur de 30 est souvent retenue) pour assurer la quasi-normalité des distributions d'échantillonnage des moyennes. En plus, de ces deux conditions, nous devons supposer, dans certains tests relatifs aux moyennes, l'égalité des variances des échantillons considérés.

4.1.2. Test de Fisher

Utilisé pour tester l'égalité de deux variances, le test de Fischer est très sensible à la non-normalité des échantillons (on suppose que les échantillons sont aléatoires et ont été prélevés indépendamment les uns des autres dans deux populations). Le principe est de calculer le rapport des variances et de le comparer à la variable donnée par la table de Fisher-Snedecor.

4.1.3. Les Analyses de la Variance

Les Analyses de la Variance (ANOVA), pour la comparaison des moyennes des valeurs d'une variable quantitative entre deux ou plusieurs groupes d'individus définis par un ou plusieurs critères de classification. Elles permettent entre autres de souligner les niveaux d'interaction des facteurs de classification et l'influence de ceux-ci sur la variabilité du paramètre étudié. Ce type d'analyse permet de plus d'étudier les situations de mesures répétées sur un même sujet (études de reproductibilité).

4.1.4. Les coefficients de corrélation

Nous avons traité précédemment cette partie concernant le coefficient de corrélation de Bravais-Pearson et le coefficient de détermination (Chapitre III-1.3.2.2.).

4.2. Les tests non paramétriques

On qualifie de **tests non paramétriques** (Figure III-4.1) les méthodes statistiques qui sont applicables dans les conditions générales aux distributions des variables étudiées. L'expression anglaise « distribution-free » est d'ailleurs, de ce point, bien plus explicite. Un test non paramétrique est un test d'hypothèse pour lequel il n'est pas nécessaire de spécifier la forme de distribution de la population étudiée. Il faut cependant en général que les observations soient indépendantes, c'est à dire que la sélection d'un quelconque individu dans la population en vue de former l'échantillon ne doit pas influencer le choix des autres individus. Les méthodes non paramétriques requièrent peu d'hypothèses concernant la population étudiée. Elles ignorent notamment l'hypothèse classique de la normalité de la population. Ces tests peuvent être appliqués à de petits échantillons et ils peuvent s'appliquer à des caractères qualitatifs, à des grandeurs de mesure, à des rangs de classement... Ces tests peuvent s'appliquer à des données incomplètes ou imprécises.

Des recherches théoriques ont montré que l'efficacité des tests non paramétriques n'est que légèrement inférieure à celle de leurs équivalents paramétriques quand la distribution de la population étudiée est spécifiée, par exemple la loi normale. Elle est en revanche supérieure à celle des tests paramétriques quand la distribution de la population dévie sensiblement de la distribution spécifiée (normale).

4.2.1. Le test de Mann-Whitney

Test non paramétrique qui permet de tester les moyennes de deux échantillons indépendants. La réalisation du test est basée sur le classement dans un ordre croissant de l'ensemble des observations. Ici, ce n'est donc pas indispensable que les échantillons suivent une distribution normale : des distributions symétriques suffisent à valider le test. C'est un cas particulier du test de Kruskal-Wallis.

4.2.2. Le test de Wilcoxon

Test sur les rangs qui permet de tester les moyennes de deux échantillons associés par paire. Là aussi, des distributions symétriques suffisent. Ce test est un cas particulier du test de Friedman.

4.2.3. Le test de Kruskal-Wallis

Ce test est préféré à l'analyse de variance à un facteur lorsque les hypothèses de normalité des différents échantillons ne sont pas respectées. Il vise à tester l'égalité de plusieurs populations mais indépendantes. C'est toujours un test sur les rangs.

4.2.4. Le test de Friedman

Ce test est utilisé afin de tester l'égalité de plusieurs populations appariées lorsque l'analyse de variance ne peut être utilisée toujours pour des raisons d'hypothèses de normalité non respectées ou de faibles effectifs.

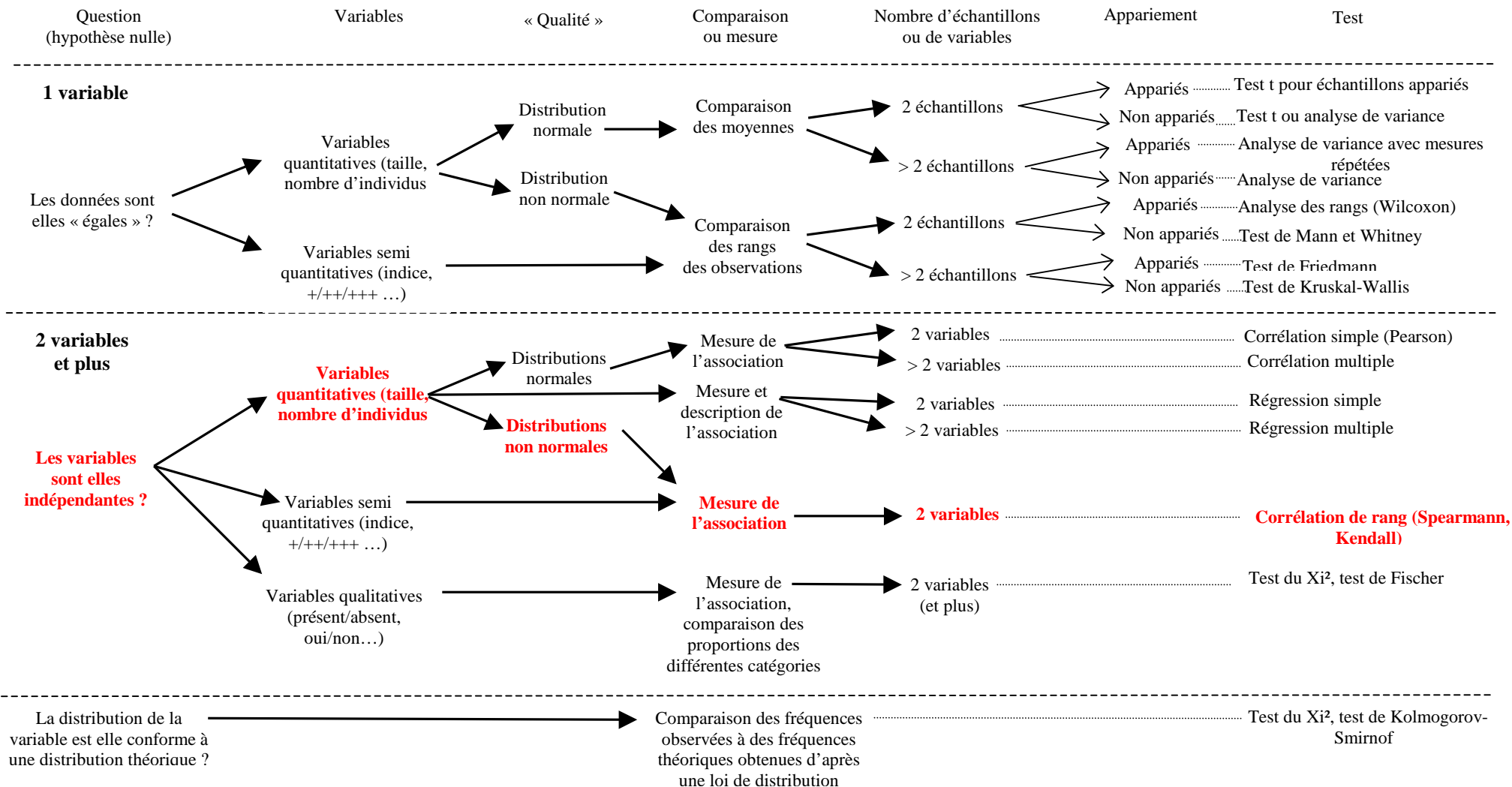
4.2.5. Le test du coefficient de corrélation de Spearman

Il correspond à l'équivalent non paramétrique du test basé sur le coefficient de corrélation de Pearson et est également un test sur les rangs. Ici on calcule la corrélation existant non pas entre les valeurs observées elles-mêmes, mais entre leurs rangs, c'est à dire, pour chacune des variables, les numéros d'ordre des observations rangées par ordre croissant. Les coefficients de corrélation des rangs sont très utiles pour tester l'indépendance de deux variables non normales ou lorsque l'échantillon est petit : on sait en effet qu'on ne peut appliquer le test du coefficient de corrélation linéaire de Pearson. Les tests de corrélation sont alors les seuls applicables, car ils ne dépendent pas de la distribution normale. De plus, ils sont robustes car insensibles à des valeurs aberrantes. Cette approche corrélatrice répond mieux que le classique coefficient de corrélation linéaire à la mise en relation des mesures d'un même paramètre réalisées sur les mêmes individus à des temps différents et apporte des renseignements précieux lors des études dites « interobservateurs » de données non métriques mais hiérarchiques.

4.2.6. Le test de corrélation des rangs de Kendall

C'est l'équivalent du test du coefficient de corrélation de Spearman mais pour des observations appariées.

Figure III-4.1 : Critères de choix de quelques tests statistiques usuels.



5. Techniques non-paramétriques pour l'analyse des séries chronologiques

La régression linéaire étant une méthode peu robuste et suite à l'étude menée sur quelques tests statistiques, nous avons choisi d'utiliser un test non-paramétrique. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de spécifier la forme de distribution de la population étudiée. Deux test vont être utilisés : le test de Mann-Kendall et les test saisonnier de Kendall.

Plusieurs techniques ont été développées durant les dernières décennies pour étudier les variations temporelles et les séries chronologiques des données environnementales (Droesbecke *et al.*, 1989; Salmi *et al.*, 2002; Ruoho-Airola *et al.*, 2004). Ces techniques peuvent être simple (simple étude par régression linéaire) comme très complexe (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. Ici nous allons décrire quelques une de ces techniques utilisées en chimie atmosphérique pour étudier les variations temporelles observées des divers polluants. Pour chacune d'elles, nous expliciterons comment l'appliquer aux données mais nous expliquerons aussi les hypothèses émises sur les données, ainsi que les limites du modèle conceptuel.

Les techniques non-paramétriques présentées ci-dessous sont applicables aux cas où les données X_i d'une série chronologique peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$\boxed{X_i = f(t_i) + \mathcal{E}_i} \quad (38)$$

où $f(t)$ est une fonction continue monotone croissante ou décroissante. Les résidus \mathcal{E}_i , de même distribution, ont une moyenne nulle. La dispersion (ou variance) de la distribution est stationnaire. Les données peuvent être des données annuelles, mensuelles, hebdomadaires ... pour un site donné. Deux tests peuvent être utilisés pour mettre en évidence la présence d'une tendance monotone à long terme positive ou négative. Puis nous donnerons une méthode pour estimer la pente de la tendance linéaire appelé taux de changement.

5.1. Tests pour détecter les tendances à long terme

Comme nous avons pu le voir précédemment, plusieurs tests statistiques non-paramétriques existent mais, seuls deux seront développés ici, afin de déterminer les tendances monotones à long terme. Le principal objectif de l'analyse des tendances est de savoir, objectivement, s'il existe un changement systématique significatif dans la série chronologique.

5.1.1. 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. Beaucoup de données en chimie atmosphérique ont une saisonnalité donc le test Mann-Kendall est limité aux données annuelles pour s'affranchir du problème de saisonnalité.

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). Ce test est bien utilisé en sciences environnementales. Comme nous pouvons le voir ci-après, la bibliographie utilisant ce test est abondante et particulièrement pour la détection de tendances au sein de séries de données hydrologiques et pluviométriques alors qu'elle est peu abondante dans le domaine de la qualité de l'air et des précipitations. Ce test de Mann-Kendall est recommandé par la WMO (Sirois, 1998 ; Mitchell *et al.*, 1966). La bibliographie utilisant le test de Mann Kendall est abondante et universelle. Pour être le plus complet, nous pouvons citer :

- Etude des tendances de la pluviosité : Buffoni *et al.* (2004), Lana *et al.* (2004), Mosmann *et al.* (2004), Seleski *et al.* (2004), Serrano *et al.* (1999), Tosic I. (2004) et Widmann *et al.* (1997).
- Etude des tendances en hydrologie : Burn *et al.* (2004) et Yue *et al.* (2002, 2003 et 2004).
- Etude des tendances en climatologie : Da Silva (2004), Domonkos *et al.* (2003), Feidas *et al.* (2004) et Nordli *et al.* (2004).
- Etude des tendances en qualité de l'air : De Leeuw (2000), Holland *et al.* (2004), Ruoho-Airola *et al.* (2004), Salmi *et al.* (2002) et Simmonds *et al.*, (2004).
- Etude des tendances en chimie des précipitations : Kvaalen *et al.* (2002), Lehman *et al.* (2005), Nilles *et al.* (2001), Vuorenmaa (2004) et Xu *et al.* (2003).

5.1.1.1. Formulation mathématique

Si l'on considère une séquence d'observations x_1, x_2, \dots, x_n pour laquelle nous faisons deux hypothèses ; H_0 : les observations X_i sont ordonnées aléatoirement, aucune tendance et l'hypothèse alternative, 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 . Une corrélation augmente la variance du test statistique de Mann-Kendall, ceci augmente la probabilité de détecter une tendance significative alors qu'il n'en existe pas. Une faible corrélation n'est toutefois pas inadmissible.

De plus, afin de s'affranchir du problème d'auto-corrélation au sein des données, les moyennes annuelles seront exploitées. Mann (1945) décrit une technique non-paramétrique qui est une application particulière du test Kendall (Kendall, 1938). Pour les séries chronologiques où il y a moins de 10 valeurs, on utilise le test S (Gilbert, 1987) tandis que l'approximation normale Z sera utilisée pour 10 valeurs ou plus.

5.1.1.1.1. 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 :

$$S = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{j=k+1}^n \text{Sgn}(x_j - x_k) \quad (39)$$

où x_j et x_k sont les valeurs annuelles de l'année j et k avec $j > k$, avec l'espérance $E(S) = 0$ et

$$\text{Sgn}(x_j - x_k) = \begin{cases} 1 & \text{si } x_j - x_k > 0 \\ 0 & \text{si } x_j - x_k = 0 \\ -1 & \text{si } x_j - x_k < 0 \end{cases} \quad (40)$$

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).

S > 0 → tendance monotone croissante
S < 0 → tendance monotone décroissante

La valeur de probabilité P du test statistique S peut être estimé en utilisant une fonction de distribution normale cumulée comme :

$$P = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-t^2/2} dt \quad (41)$$

Pour des données sans tendance, la valeur P doit être égale à 0,5. Pour des données présentant une tendance positive significative, la valeur doit avoisiner 1,0 alors qu'elle doit être proche de 0 si la tendance est négative.

5.1.1.1.2. Nombre de valeurs ≥ 10

Si n est supérieur à 10, nous utilisons 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.

$$\text{Var}(S) = \frac{n(n-1)(2n+5) - \sum_{p=1}^q t_p(t_p-1)(2t_p+5)}{18} \quad (42)$$

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. La valeur de S et $\text{Var}(S)$ servent au calcul du test statistique Z et s'écrit sous la forme suivante :

$$Z = \begin{cases} \frac{S-1}{\sqrt{\text{Var}(S)}} & \text{si } S > 0 \\ 0 & \text{si } S = 0 \\ \frac{S+1}{\sqrt{\text{Var}(S)}} & \text{si } S < 0 \end{cases} \quad (43)$$

La présence d'une tendance statistiquement significative est évaluée en étudiant la valeur Z . Z a une distribution normale. La « région critique » du test statistique de Mann-Kendall est donnée (Figure III-5.1) par $S < Z_{\alpha/2} \sqrt{\text{Var}(S)}$ ou $S > Z_{1-\alpha/2} \sqrt{\text{Var}(S)}$ où $Z_{\alpha/2}$ et $Z_{1-\alpha/2}$ sont respectivement, le $\alpha/2$ et $1-\alpha/2$ quantiles de la distribution normale et $\text{Var}(S)$ la variance du test statistique S . 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. Le niveau α est la probabilité de rejeter l'hypothèse H_0 quand celle-ci est vraie. Plus la valeur α est petite plus le niveau de confiance que H_0 est faux est grand. Le test est utilisé pour quatre niveaux de signification α : 0,1 ; 0,05 ; 0,01 et 0,001. Le nombre minimum de valeurs n requis est $n \geq 4$ pour $\alpha = 0,1$; $n \geq 5$ pour $\alpha = 0,05$; $n \geq 6$ pour $\alpha = 0,01$ et $n \geq 7$ pour $\alpha = 0,001$.

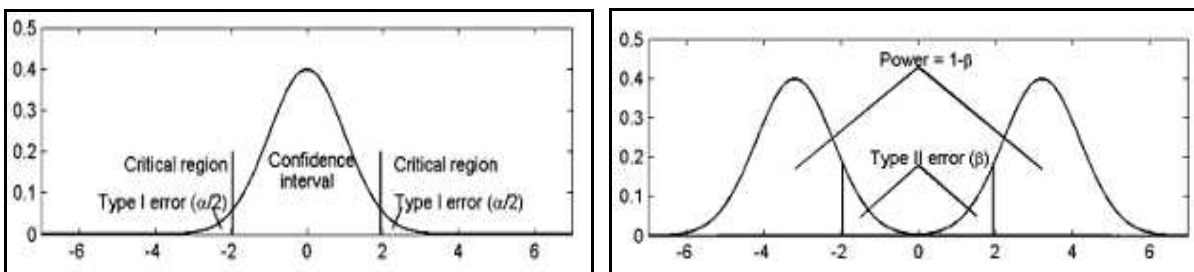


Figure III-5.1 : Intervalle de confiance, pouvoir, erreur type I et II du test de Mann-Kendall.

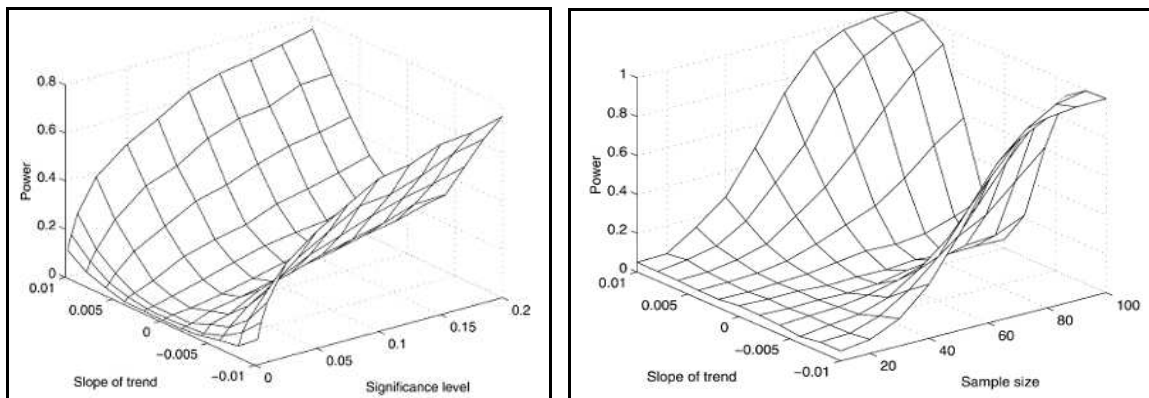
$Z > 0 \rightarrow$ tendance monotone croissante
 $Z < 0 \rightarrow$ tendance monotone décroissante

5.1.1.2. Pouvoir du test à détecter les tendances

Yue (2002) a mené de nombreuses études sur divers tests statistiques afin de détecter et estimer des tendances au sein de séries chronologiques et en particulier comparer la puissance des tests statistiques pour estimer le niveau de signification de tendances monotones en hydrologie. Après comparaison entre le test de Student, Pearson et Mann-Kendall, il a montré que le test de Mann-Kendall avait une « bonne puissance » pour les données présentant une distribution Normale. De plus, ce test est robuste car insensible à des valeurs aberrantes. La « puissance » peut être exprimée comme suit :

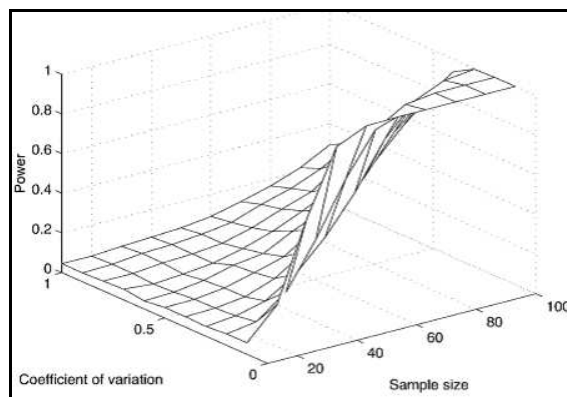
$$\text{Puissance} = \frac{N_{rej}}{N} \quad (44)$$

où N est le nombre total d'expériences simulées et N_{rej} est le nombre d'expériences qui « tombent » dans la région critique. Yue *et al.* (2004) ont mené une étude afin de mettre en avant le pouvoir du test de Mann-Kendall en considérant la relation entre pouvoir, niveau de signification, magnitude et pente de la tendance (ou b) pour un échantillon $n = 50$, un coefficient de variation $Cv = 0,5$; $\alpha = 0,05$ et $b = 0,005$ (Figures III-5.2 à III-5.5).



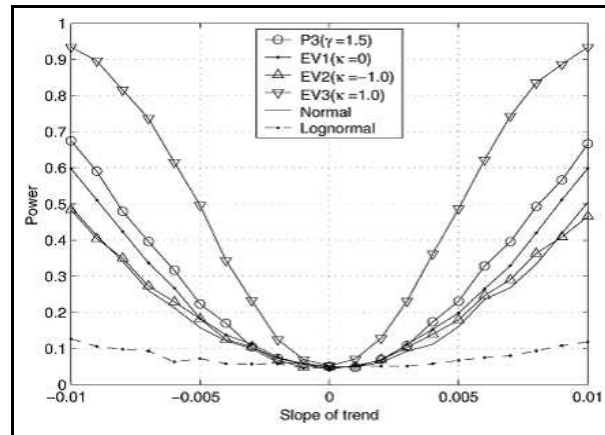
Figures III-5.2 et III-5.3 : Pouvoir du test en fonction de n, b et α .

Le « pouvoir » du test est une fonction croissante (Figure III-5.3). Pour une valeur de pente de la tendance fixée, lorsque le niveau de signification augmente alors le pouvoir augmente. Lorsqu'on fixe α et Cv (Figure III-5.4), le pouvoir du test est une fonction croissante. Quand le nombre d'échantillon augmente, le pouvoir augmente et la détection de l'existence d'une tendance est favorisée.



Figures III-5.4 : Pouvoir du test en fonction de n et Cv.

Dans le cas où il n’y a pas de tendance, le pouvoir du test est le même pour toutes distributions des données, donc le test de Mann-Kendall n’est pas sensible aux distributions des données s’il n’existe pas de tendances au sein de celles-ci. Par contre, le pouvoir du test est totalement différent selon les types de distributions s’il existe une tendance au sein des données (Figure III-5.5). Le pouvoir du test est donc dépendant de la fonction de distribution (P : Pearson, EV : Distribution des valeurs extrêmes).



Figures III-5.5 : Pouvoir du test en fonction de différentes distributions de données.

Des recherches théoriques ont montré que l’efficacité des tests non paramétriques n’est que légèrement inférieure à celle de leurs équivalents paramétriques quand la distribution de la population étudiée est spécifiée, par exemple la loi normale. Elle est en revanche supérieure à celle des tests paramétriques quand la distribution de la population dévie sensiblement de la distribution spécifiée, log-normale par exemple.

5.1.2. Test saisonnier de Kendall

Hirsch *et al.* (1982) ont étendu le test de Mann-Kendall pour prendre en compte la saisonnalité des données. Ceci permettant de ne plus considérer les moyennes annuelles dans la détection et l’estimation de tendances mais de considérer des moyennes saisonnières ou mensuelles.

$$\text{Nous avons } X = (X_1, X_2, \dots, X_{12}) \quad (45)$$

$$\text{et } X_i = (X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{ini}) \quad (46)$$

où nous avons le mois i , la valeur annuelle n_i . Ici nous utiliserons 12 valeurs mensuelles par an mais nous pouvons aussi utiliser soit les 4 saisons soit les 52 semaines. Les hypothèses émises sont, H_0 : X est un ensemble de variables aléatoires indépendantes et X_i un sous-ensemble indépendant avec une distribution des variables aléatoires identique, et H_1 : tendance croissante ou décroissante pour un ou plusieurs mois.

Nous définissons S_i comme :

$$S_i = \sum_{k=1}^{n_i-1} \sum_{j=k+1}^{n_i} Sgn(x_{ij} - x_{ik}) \quad (47)$$

où x_{ij} et x_{ik} sont les valeurs du mois i de l'année j et k avec $j > k$. Le signe Sgn se calcule de la même façon qu'en relation (40). Le sous-ensemble X_i satisfait l'hypothèse H_0 du test de Mann-Kendall et donc, nous avons :

$$E(S_i) = 0 \quad (48)$$

$$Var(S_i) = \frac{n_i(n_i - 1)(2n_i + 5) - \sum_{t_i} t_i(t_i - 1)(2t_i + 5)}{18} \quad (49)$$

où t_i est l'intervalle des valeurs ex aequo au mois i . La distribution de S_i est normale et la limite $n_i \rightarrow \infty$. Nous définissons S' ,

$$S' = \sum_{i=1}^{12} S_i \quad (50)$$

avec
$$E(S') = \sum_{i=1}^{12} E(S_i) = 0 \quad (51)$$

et
$$Var(S') = \sum_{i=1}^{12} Var(S_i) + \sum_{i=1}^{12} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{12} cov(S_i, S_j) \quad (52)$$

Maintenant S_i et S_j ($i \neq j$) sont des fonctions des variables aléatoires indépendantes ($S_i = f(X_i)$, $S_j = f(X_j)$, $X_i \cap X_j = \emptyset$ car X_i et X_j sont les valeurs au mois i et j respectivement et tous éléments de X est indépendant) donc $Cov(S_i, S_j) = 0$. Ceci est vrai si il n'y a pas de corrélation dans la série.

$$Var(S') = \sum_{i=1}^{12} Var(S_i) = \sum_{i=1}^{12} \left(\frac{n_i(n_i - 1)(2n_i + 5) - \sum_{t_i} t_i(t_i - 1)(2t_i + 5)}{18} \right) \quad (53)$$

En utilisant l'approximation normale, nous définissons Z' comme :

$$Z' = \begin{cases} \frac{S' - 1}{\sqrt{Var(S')}} & si S' > 0 \\ 0 & si S' = 0 \\ \frac{S' + 1}{\sqrt{Var(S')}} & si S' < 0 \end{cases} \quad (54)$$

Ceci est valable pour $n_i \geq 3$ pour tout i . Lorsque nous avons plusieurs observations pour chaque mois (ou période) la précédente relation peut être modifiée. La relation (47) devient,

$$S_i = \sum_{k=1}^{n_i-1} \sum_{j=k+1}^{n_i} \sum_{l_1=1}^{n_{ik}} \sum_{l_2=1}^{n_{ij}} Sgn(x_{ijl_1} - x_{ikl_2}) \quad (55)$$

où x_{ijk} est l'observation k au mois i pour l'année j et n_{ij} est le nombre d'observations au mois i pour l'année j . Notons que le résultat n'est pas affecté par les valeurs manquantes. La variance S_i peut être modifiée (56) et égale à :

$$\begin{aligned} \text{Var}(S_i) = & \frac{n_i(n_i - 1)(2n_i + 5) - \sum_{t_i} t_i(t_i - 1)(2t_i + 5) - \sum_{k=1}^{n_i} n_{ik}(n_{ik} - 1)(2n_{ik} + 5)}{18} \\ & + \frac{\left\{ \sum_{t_i} t_i(t_i - 1)(t_i - 2) \right\} \left\{ \sum_{k=1}^{n_i} n_{ik}(n_{ik} - 1)(n_{ik} - 2) \right\}}{9n_i(n_i - 1)(n_i - 2)} \\ & + \frac{\left\{ \sum_{t_i} t_i(t_i - 1) \right\} \left\{ \sum_{k=1}^{n_i} n_{ik}(n_{ik} - 1) \right\}}{2n_i(n_i - 1)} \end{aligned} \quad (56)$$

Avec la relation (50) nous pouvons évaluer la tendance monotone à long terme. Ce test n'est pas valide si la tendance à long terme dans les différents mois ou saisons est hétérogène.

$Z' > 0 \rightarrow$ tendance monotone croissante
$Z' < 0 \rightarrow$ tendance monotone décroissante

5.2. Estimation du taux de changement

Après avoir détecté la présence ou non d'une tendance monotone, nous voulons en estimer sa magnitude par le calcul du **coefficient de Sen Q**. Nous considérons que $f(t)$ dans la relation (38) est égal à :

$$f(t) = Q.t + B \quad (57)$$

où Q est la pente et B une constante.

5.2.1. Méthode de Sen

Un estimateur non paramétrique pour les coefficients de régression linéaire a été proposé et modifié par Sen (1968) pour inclure la possibilité de valeurs ex æquo dans t_i afin d'estimer le coefficient d'une tendance existante (par exemple un taux de changement par an). Nous considérons qu'aucun cycle saisonnier n'est présent dans la série de données. **Le coefficient de Sen Q de la droite de régression linéaire de l'équation (57) est ainsi estimé.** Cette méthode est utilisable dans le cas où la tendance peut être assimilée comme linéaire.

Si nous avons n valeurs pour le couple (t_i, x_i) , le coefficient de la relation linéaire (57) peut être estimé

comme suit : Les N valeurs $A_{ij} = \frac{(x_i - x_j)}{(t_i - t_j)}$ avec x (par exemple la concentration) pour $i = 1, 2, \dots, n$ 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 :

$$Q = \begin{cases} A_{(N+1)/2} & \text{si } N \text{ est impair} \\ \frac{1}{2}(A_{N/2} + A_{(N+2)/2}) & \text{si } N \text{ est pair} \end{cases} \quad (58)$$

L'intervalle de confiance $(100(1-\mathcal{E})\%)$ de l'estimation de ce coefficient est obtenue par la technique non-paramétrique basée sur une distribution normale. En général, nous calculons l'intervalle de confiance avec deux niveaux $\mathcal{E} = 0,01$ et $\mathcal{E} = 0,05$ et il en résulte donc deux intervalles de confiance différents. En premier lieu nous calculons : $C_\mathcal{E} = Z_{1-\mathcal{E}/2} \sqrt{\text{Var}(S)}$ où $\text{Var}(S)$ a été défini à l'équation (42) et $Z_{1-\mathcal{E}/2}$ est obtenu à partir de la distribution normale standard. Après, $M_1 = (N - C_\mathcal{E})/2$ et $M_2 = (N + C_\mathcal{E})/2$ 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 $x_i - Qt_i$ (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.

♣ **Taux de changement (T.C)** = $(Q/B) \cdot 100$ (exprimé en $\% \cdot \text{an}^{-1}$).

♣ Les intervalles de confiance ne sont valides que si n est supérieur ou égal à 10 et s'il n'y a pas beaucoup de valeurs égales.

⚠ La méthode de Sen est peu affectée par des erreurs au sein des données. **Cette méthode est robuste** car insensible aux valeurs « extrêmes ». Dans le cas de la série temporelle des concentrations en sulfates particuliers entre 1990 et 2003 au Morvan, l'année 1991 présente une valeur « anormalement élevée ». Si nous calculons le taux de changement annuel en prenant ou non en compte cette année 1991, le résultat change peu, de l'ordre de $\pm 0,2\%$.

5.2.2. Seasonal Kendall's slope estimator (Gilbert, 1987)

L'estimation « méthode de Sen » peut être remanié pour prendre en compte la présence de saisonnalité

dans les données. Saison k ($k = 1, 2, \dots, m$) et on a $A_{(ij)k} = \frac{(x_{ik} - x_{jk})}{(t_{ik} - t_{jk})}$ où x_{ik} est la concentration à

l'année i et pour la saison k.

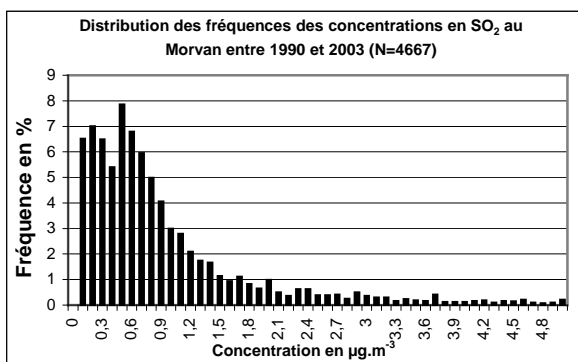
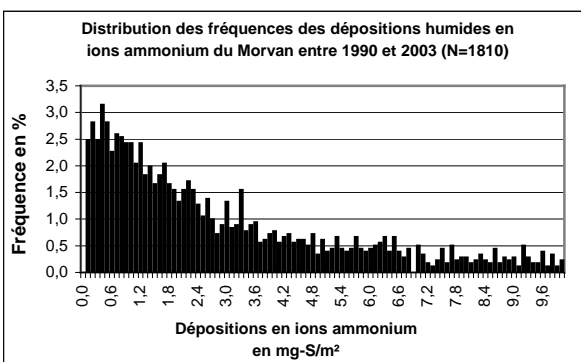
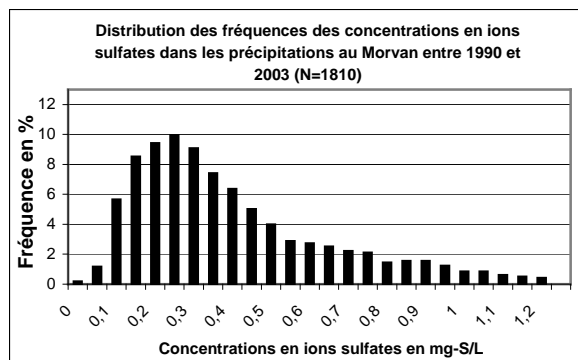
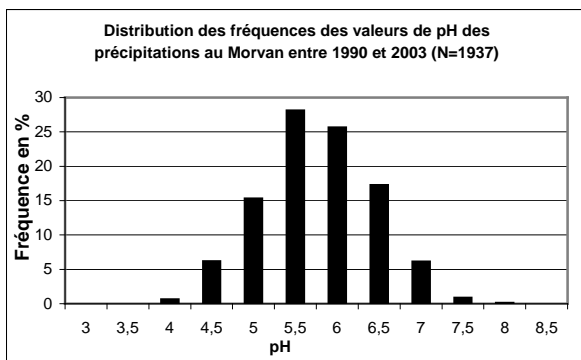
Ranger les coefficients directeurs individuels $N = N_1 + N_2 + \dots + N_m$ et trouver leur médiane. Cette médiane est l'estimation du coefficient. Ici, les coefficients pour les différentes saisons sont considérés être homogènes.

5.3. Avantages, inconvénients du test de Mann-Kendall

Il est bon de rappeler que la bibliographie concernant l'étude de tendances au sein de séries temporelles de données en qualité de l'air et des précipitations est peu abondante et qu'aucune étude de ce type n'a été menée en France, d'où son originalité.

5.3.1. Les avantages du test de Mann-Kendall couplé à la méthode Sen

▫ Peu d'hypothèses concernant la population étudiée, pas nécessaire de spécifier la forme de la distribution de la population étudiée,



Sur ces quatre exemples, nous pouvons observer que nous avons quatre distributions de données différentes (dont une Normale et une Log-normale) au sein d'une même base de données. D'où la nécessité qu'il ne soit pas nécessaire de spécifier la forme de la distribution de la population étudiée.

- Hypothèse de normalité de la population non requise,
- Test appliqué à de petits échantillons,
- Test robuste,

- Les données manquantes et valeurs extrêmes sont acceptées (couramment rencontrées en sciences environnementales et qualité de l'air),
- Comparaison année par année,
- Recommandé par la WMO, Sirois et Yue,
- Méthode intuitive, autrement dit les résultats de l'analyse sont compris sans que l'on ait une connaissance approfondie de la théorie statistique,
- Test universel.

5.3.2. Les inconvénients du test de Mann-Kendall couplé à la méthode Sen

- Pas toujours inclus dans les logiciels,
- Données annuelles donc le degré d'efficacité (puissance) de détection d'une tendance est théoriquement moindre,
- Non prise en compte de la saisonnalité au sein des données,
- Les tendances sont considérées comme monotones et linéaire pour l'estimation du taux de changement.

5.4. Avantages, inconvénients du test saisonnier de Kendall

Les avantages sont identiques à ceux observés pour le test de Mann-Kendall. Mais ce test permet de ne plus considérer les moyennes annuelles dans la détection et l'estimation de tendances mais de considérer des moyennes saisonnières ou mensuelles. Si les données présentent une distribution linéaire ou monotone, ce test est moyennement puissant, dans ce cas il faut utiliser le test de Mann-Kendall. Toutefois, ce test est très peu souvent inclus dans des logiciels de traitement statistique.

- Le Tableau ci-dessous récapitule brièvement la puissance des deux principaux tests mentionnés dans ce chapitre (Sirois *et al.*, 1998 ; Yue *et al.*, 2002, 2004). Notre choix est conforté car les séries étudiées sont linéaires ou monotones.

Test de tendance	Puissance selon la distribution des données			Robuste
	Linéaire	Monotone	Non monotone	
Mann-Kendall	Très bon	Assez bon à très bon	Médiocre	Oui
K Saisonnier	Bon	Assez bon à bon	Assez bon à bon	Oui

5.5. Application aux données issues de la base MERA

Un logiciel statistique a été développé afin de détecter et d'estimer les tendances au sein de séries chronologiques. La procédure est basée sur le test non paramétrique de Mann-Kendall pour détecter l'éventuelle tendance et sur la méthode non paramétrique de Sen pour estimer la magnitude de cette dernière. Le test de Mann Kendall est applicable (Annexe 1) pour la détection d'une tendance monotone au sein d'une série chronologique présentant aucune saisonnalité ou tout autre cycle. Nous appliquerons ces deux tests statistiques aux données environnementales issues de la base de données MERA (1990-2003) **dont le taux de représentativité est supérieur à 75%**. Nous nous intéresserons, **dans un premier temps**, aux données annuelles des moyennes, médianes et Percentiles 98 des concentrations dans l'air ambiant (SO_2 , sulfates particulaires, NO_x et O_3), de concentrations dans les précipitations et de dépôts humides (ions SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^-). Ces tests ont aussi été appliqués aux émissions nationales et européennes des principaux polluants précurseurs des pluies acides et de la pollution photochimique. Puis, Hirsch *et al.* (1982) ont étendu le test de Mann-Kendall pour prendre en compte la saisonnalité des données. Ceci permettant de ne plus considérer les moyennes annuelles dans la détection et l'estimation de tendances mais de considérer des moyennes saisonnières ou mensuelles. **Dans un second temps**, nous appliquerons uniquement ce test saisonnier aux moyennes mensuelles et saisonnières des concentrations dans l'air ambiant, de concentrations dans les précipitations et de dépôts humides. **Puis**, les taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% des moyennes annuelles et saisonnières seront donnés. Les intervalles de confiance ne sont valides que si $n \geq 10$ et s'il n'y a pas beaucoup de valeurs égales.

Tableau III-6.1 : Nombre de données (horaires (h) et journalières (j)) pour les diverses stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nombre de données				
	SO_2 (j)	Sulfates particulaires (j)	NO_x (j)	Ozone (h)	Pluies (j)
Donon	4717	4376	3034	79411	2253
Revin	4030	3610		68897	2317
Morvan	4667	4667		51820	2468
Brotonne	4490	4822		69570	2265
Bonnevaux	2717	2614		35068	1200
Montandon	1987	1974		52431	854
La Crouzille	4050	4033			1764
La Hague	4377	4363			2017
Iraty	4198	4151		49005	2140
P.Vieille	2827	2829	2900	71800	1531
Le Casset	4550	4527		46993	1302

Un exemple de résultats (Figure III-6.1) concernant les concentrations annuelles en sulfates particulaires au Morvan entre 1990 et 2003 obtenus grâce au test de Mann-Kendall. Dans ce cas (Figure III-6.1), les résidus semblent avoir une distribution aléatoire ceci indiquant que le modèle linéaire peut être appliqué.

Ce graphique permet d'apprécier le caractère aléatoire des résidus, mais pas leur indépendance, ceci pouvant se faire à l'aide d'un test statistique (test d'indépendance de Kendall par exemple). Nous considérons les tendances comme monotones et une droite pour l'estimation du taux de changement. La série chronologique présente une tendance décroissante monotone et les calculs statistiques donnent un niveau de signification élevé ($\alpha = 0,001$), ceci étant visible par l'angle faible entre les droites des intervalles de confiance (95 et 99%).

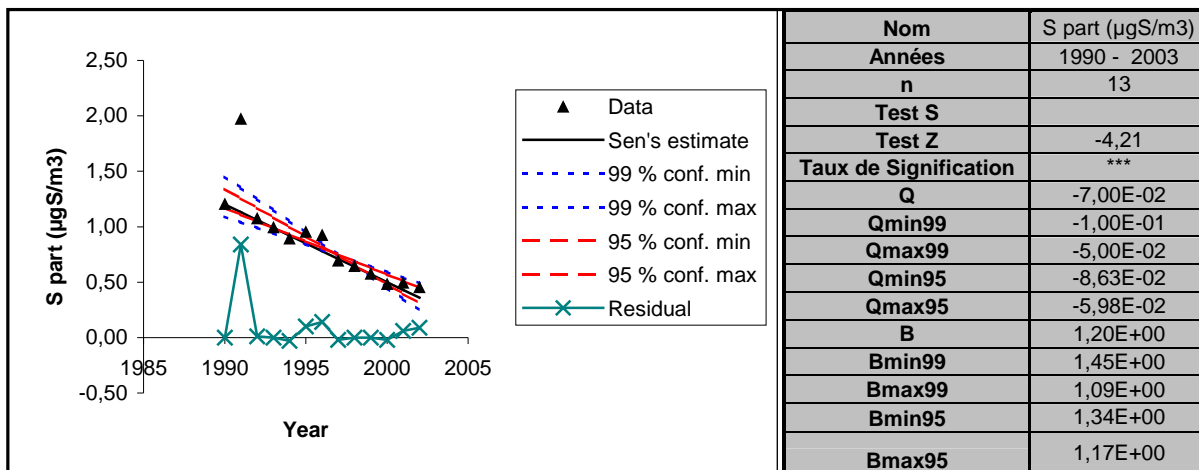


Figure III-6.1 : Série chronologique et tendance statistique des concentrations atmosphériques annuelles en sulfates particulaires au Morvan entre 1990 et 2003 obtenues par le test de Mann-Kendall.

Q_{\min} , Q_{\max} 99% : coefficient de Sen de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99%. B_{\min} , B_{\max} 99% : ordonnée à l'origine de la tendance $f(t) = Q.t + B$.

Taux de signification : α symbolise le niveau de signification ($\alpha = 0,05$ correspond à un événement ayant cinq chances sur cent de se produire). Le niveau α est la probabilité de rejeter l'hypothèse H_0 (= les observations X_i sont ordonnées aléatoirement, aucune tendance) quand celle-ci est vraie. Plus la valeur α est petite plus le niveau de confiance que H_0 est faux est grand. Dans le tableau (Figure III-6.1), la codification suivante est utilisée pour les niveaux de signification et sera utilisée dans la suite de ce rapport :

***	$\alpha = 0,001$
**	$\alpha = 0,01$
*	$\alpha = 0,05$
+	$\alpha = 0,1$
	$\alpha > 0,1$

Taux de changement (T.C) = $\left(\frac{Q}{B}\right) * 100$ (exprimé en $\% \cdot \text{an}^{-1}$).

En résumé, le test indique ici, une tendance monotone décroissante avec un niveau de signification de *** ($\alpha = 0,001$) et un taux de changement annuel de $-5,8 \text{ \% an}^{-1}$. Puis, nous calculons les taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% des moyennes annuelles et saisonnières grâce au $Q_{\min 99}$, $B_{\min 99}$, $Q_{\max 99}$ et $B_{\max 99}$.

Il faut noter que pour un niveau de signification faible ($\alpha > 0,1$), nous ne pouvons pas dire que le test de Mann Kendall permet de conclure à la présence d'une tendance. Il faut donc faire attention, lors de l'exploitation des résultats, à ces niveaux de signification. Le même système, la même codification des taux de signification et la même présentation des résultats seront utilisés pour le test saisonnier de Kendall.

⇒ **L'objectif final** sera de faire des prévisions subjectives (extrapolation linéaire) des niveaux de polluants mesurés dans le cadre du dispositif MERA grâce aux taux de changement annuels, saisonniers et mensuels et aux taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% des moyennes annuelles et saisonnières. Nous obtiendrons les tendances moyennes ainsi que les « bornes » de cette prévision avec un intervalle de confiance à 99%.

Chapitre IV :

CLASSIFICATION ET

CARACTERISATION DES STATIONS

DU DISPOSITIF MERA

Dans cette partie, nous allons traiter les données de précipitations recueillies au sein des onze stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003. Ces données vont être exploitées afin de mettre en avant une classification des stations à partir des données logarithmiques de concentrations moyennes pondérées et de dépôts humides (ions SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^-) ainsi que celles corrigées de la fraction marine. Nous allons donc effectuer, en premier lieu, une « classification hiérarchique ascendante », technique de classification destinée à produire des groupements d'individus décrits par un certain nombre de variables ou de caractères, appuyée par des « graphique en étoiles » pouvant aider à l'interprétation des classes, et nous terminerons par une « analyse factorielle à rotation Varimax » afin de déterminer les types de sources possibles qui sont responsables des substances chimiques contenues dans les pluies recueillies au sein des onze stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003. Au préalable un « centrage-réduction » des concentrations et dépositions des ions mesurées sera effectué. Cette étude permettra de caractériser les stations du dispositif MERA et d'expliquer au mieux les tendances observées et les potentiels acidifiants calculés par la suite.

1. Classification des stations

1.1. Correction de la fraction marine

Une partie des sulfates, calcium, potassium et magnésium mesurés dans les précipitations possède une origine marine. Il apparaît nécessaire de soustraire la fraction provenant des aérosols marins. Prenons l'exemple des sulfates. Les résultantes sont appelées sulfates en excès $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{excès}}$ ou nss- SO_4^{2-} par référence aux termes anglo-saxon signifiant non-sea-salt. Les ions Na^+ , Cl^- et Mg^{2+} peuvent être employés comme traceurs mais Na^+ est préféré puisqu'il y a d'autres sources potentielles de Cl^- (industries) et de Mg^{2+} (érosion éolienne) dans l'atmosphère. Dans le calcul (Charron *et al.*, 1999) des sulfates et calcium en excès, nous supposons que le rapport entre les concentrations en sulfates et en sodium dans les aérosols marins sont les mêmes que ceux de l'eau de mer. Nous avons donc :

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{excès}} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{échantillon}} - [\text{Na}^+]_{\text{échantillon}} * \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Na}^+]}\right)_{\text{marin}}$$

avec $\left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Na}^+]}\right)_{\text{marin}} = 0,06$, rapport de concentrations, en mole.L⁻¹, dans l'eau de mer (Millero, 1974),

et $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{échantillon}}$, et $[\text{Na}^+]_{\text{échantillon}}$ sont respectivement les concentrations en sulfate et sodium de l'échantillon de pluie. Comme pour les sulfates, nous calculons, à l'identique, nss- Ca^{2+} , nss- K^+ et nss- Mg^{2+} avec les rapports $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Na}^+] = 0,02$; $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Na}^+] = 0,113$ et $[\text{K}^+]/[\text{Na}^+] = 0,02$.

1.2. Résultats et interprétations

Le dendrogramme (Figure IV-1.1) est obtenu à partir des données de concentrations non corrigées et corrigées de la fraction marine dans les précipitations (ions SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^-) des 11 stations MERA sur la période 1990-2003. Les dendrogrammes obtenus à partir des concentrations corrigées, non corrigées et les deux associés donnent la même répartition en classes.

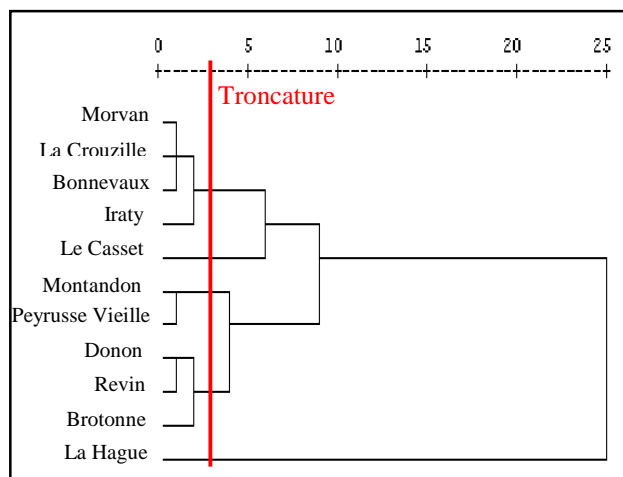


Figure IV-1.1 : Exemple de dendrogramme obtenu à partir des données de concentrations dans les précipitations des 11 stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

1.2.1. Troncature du dendrogramme

La règle à suivre pour obtenir une bonne partition : « couper les branches de l'arbre les plus longues ». Cette règle est plus ou moins bien suivie en pratique ; en effet, on dit souvent qu'une bonne partition est celle qui est interprétable. Là encore il n'y a pas de règle absolue, mais plutôt des aides à la décision. Après la troncature, nous allons interpréter le contenu des classes formées. Si les effectifs dans les classes sont inférieurs à 10 individus, nous pouvons comparer les valeurs des variables pour les différents individus.

1.2.2. Les diagrammes en étoile

La Figure IV-1.2 représente ces graphiques en étoile formés par les concentrations moyennes pondérées par le volume des ions mesurées. Un numéro suit les noms de stations afin de distinguer l'appartenance au cinq classes obtenues.

1.2.3. Interprétations des classes de stations

Le dendrogramme (Figure IV-1.1), issu de la classification automatique des concentrations moyennes pondérées, non corrigées et corrigées de la fraction marine (non-sea-salt) et les graphiques en étoile des onze stations du dispositif MERA indiquent la présence de 3 classes distinctes et de 2 stations isolées.

1.2.3.1. Classe 1 : La Crouzille, Morvan, Bonnevaux et Iraty

Les stations de **Morvan, La Crouzille et Bonnevaux** sont les premières stations à former un agrégat. Leurs profils chimiques se caractérisent surtout par une composante NH_4^+ élevée. La station de La Crouzille et la station du Morvan ont des profils chimiques très ressemblants. Ces deux stations sont sous l'influence des mêmes masses d'air provenant de l'ouest et du nord du territoire et elles présentent les mêmes caractéristiques géographiques et topographiques. Le profil de Bonnevaux se distingue des deux précédents par des taux en nss-Ca^{2+} et nss-Mg^{2+} plus élevés donc dans cette station d'autres sources influencent la composition chimique des précipitations. Bonnevaux est une station de plateau (836 m) dans l'est du territoire et ces taux élevés en calcium et magnésium sont à mettre en parallèle avec la présence des formes CaCO_3 et MgCO_3 (dolomite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) et de roches marneuses dans cette région (Sisterson, 1989 ; Fillion *et al.*, 1999). La station d'**Iraty** se lie au groupe dans un second temps. Son profil présente un taux en ammonium élevé mais il diffère des deux premières stations principalement par des taux en ions Ca^{2+} très élevés et des taux en ions nss-SO_4^{2-} assez importants. Iraty est une station de haute altitude (1300 m) du Sud-ouest de la France sous influence océanique. Cette classe regroupe donc les stations de la moitié Ouest du territoire.

1.2.3.2. Classe 2 : Donon, Revin et Brotonne

Les profils chimiques des stations du **Donon et de Revin** se caractérisent par des taux en ions H^+ très élevés. Le profil de la station Revin présente des concentrations en nitrates plus importantes que pour la station du Donon. Les autres ions majoritaires présentent de faibles concentrations dans ces deux stations. Cette classe regroupe donc les deux stations du quart Nord-est de la France. La station de **Brotonne** se lie au groupe dans un second temps. Son profil diffère des deux précédents par des concentrations en ions ammonium plus élevées. Cette station du Nord-ouest semble être intermédiaire entre la classe 1 et la classe 2 du fait des taux élevés en ions H^+ (Nord) et NH_4^+ (moitié Ouest du territoire). Le caractère acide de ces sites est causé par les masses d'air provenant des pays du Nord et du Nord-est de l'Europe. Les concentrations en composés acidifiants les plus élevées sont rencontrées dans la partie Nord du territoire : régions sous l'influence directe des masses d'air provenant des pays émetteurs de dioxyde de soufre : Royaume-Uni, Benelux, Mer du Nord (Charron *et al.*, 1999 ; Plaisance *et al.*, 1996) et ceci est observable sur les cartes des flux transfrontaliers en SO_2 (Annexe 5) donnant les dépositions en SO_2 sur le territoire français. La classe 2 regroupe donc les stations de l'extrême Nord du territoire.

1.2.3.3. Classe 3 : Montandon et Peyrusse-Vieille

Les stations de **Montandon et de Peyrusse-Vieille** forment un seul groupe. Leurs profils chimiques sont caractérisés par des taux en ions H^+ et NO_3^- élevés.

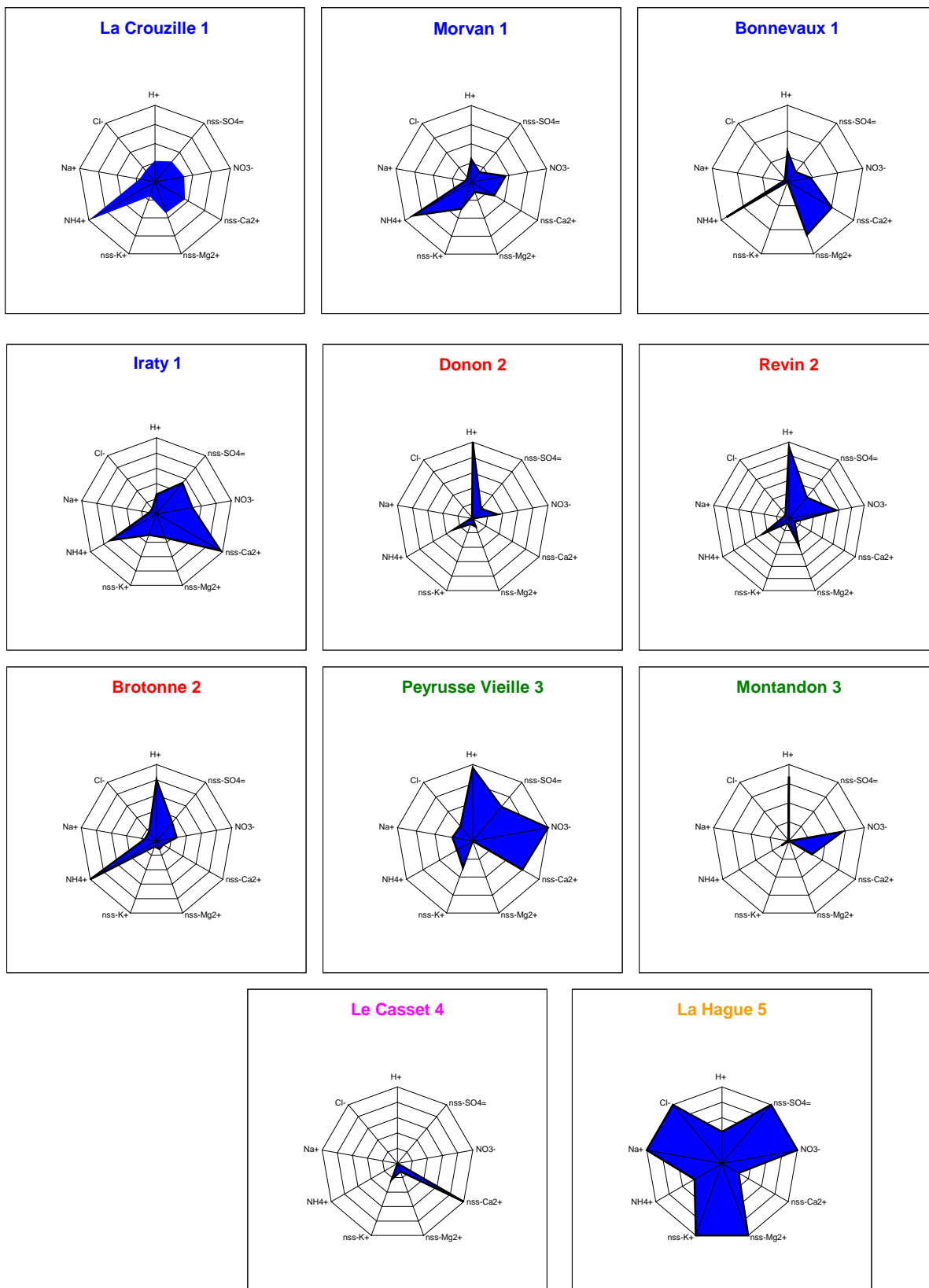


Figure IV-1.2 : Diagrammes en étoile pour chacune des stations du dispositif MERA obtenus à partir des concentrations corrigées de la fraction marine moyennées sur la période 1990-2003.

La station de Peyrusse-Vieille se distingue par des concentrations en nss-Ca^{2+} assez importantes par rapport à celles rencontrées à la station de Montandon. Il est bon de rappeler que la mise en fonctionnement de ces deux stations est assez récente par rapport aux autres stations du dispositif. En effet, la station de Peyrusse-Vieille a été mise en service en 1995 et celle de Montandon en 1998. Donc, il se peut que ces deux stations forment un groupe du fait de la similitude de leur période d'étude.

1.2.3.4. Classes 4 et 5 : Le Casset et La Hague

La classe 4 est constituée de la station de haute altitude du **Casset** (1750 m) qui présente des taux en ions nss-Ca^{2+} très élevés et de faibles concentrations de tous les autres ions majoritaires. Cette station est très peu influencée par les masses d'air provenant de régions émettrices du fait de ses caractéristiques orographiques (Charron *et al.*, 1999 ; Plaisance *et al.*, 1996), c'est un site très peu soumis aux apports anthropiques. Cette station éloignée, isolée dans l'extrême Sud-est de la France est une zone à faible activité humaine. Ces taux élevés en calcium sont à mettre en parallèle avec la présence des formes CaCO_3 et MgCO_3 (dolomite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) et de roches marneuses dans cette région (Fillion *et al.*, 1999). Comme nous le montrerons au cours du Chapitre V-3, cette station est de plus en plus sous influence des masses d'air provenant du Sahara (poussières sahariennes) engendrant l'apport d'ions Ca^{2+} caractéristiques de la région méditerranéenne (Loye-Pilot et Morelli, 1988). La classe 5 est constituée de la seule station de **La Hague**, station située à moins de 300 m du bord de la mer. Son profil chimique est « atypique », différent de ceux des autres stations du dispositif MERA. Il présente de forts taux en Na^+ , Cl^- , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , nss-Mg^{2+} et nss-K^+ . Son profil est « inverse » des autres. Cette station n'est pas uniquement sous influence marine mais aussi sous influence anthropique.

1.3. Conclusions

La classification automatique a permis de définir 3 classes distinctes et 2 stations isolées au sein du dispositif MERA et de déterminer des profils chimiques des stations :

- L'ion H^+ domine les profils chimiques des stations du Nord,
- L'ion NH_4^+ domine les profils chimiques des stations de la moitié Ouest,
- L'ion Ca^{2+} domine les profils chimiques du pourtour méditerranéen.

Dans le Tableau IV-1.1, nous avons reporté les résultats obtenus lors de cette étude et lors de l'étude menée par Plaisance *et al.* (1996). Notre étude a été effectuée à partir des données de concentrations et dépositions totales et corrigées de la fraction marine, recueillies dans les onze stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

L'étude menée par Plaisance *et al.* (1996) a été effectuée sur la période 1990-1993 dans neuf stations MERA à partir des données de concentrations totales dans les précipitations. Lors de notre étude, les dendogrammes obtenus à partir des concentrations corrigées, non corrigées et les deux associés donnent la même répartition en classes des stations donc nous pouvons comparer nos résultats avec ceux obtenus par Plaisance *et al.*. Par contre, la période d'étude et la densité de stations (Peyrusse-Vieille et Montandon ont été mises en service en 1995 et 1998 respectivement) n'étant pas identiques, il faut être prudent dans l'interprétation.

Tableau IV-1.1 : Classes obtenues par classification automatique lors de cette étude (2005) et celle menée par Plaisance *et al.* (1996) à partir des données de concentrations et dépositions humides recueillies au sein des stations du dispositif MERA entre 1990 et 2003.

Concentrations						
Etudes	Période	Classe 1	2	3	4	5
Plaisance, 1996	1990-1993	Brotonne - Iraty Morvan - La Crouzille	Revin - Donon	Bonnevaux - Le Casset	La Hague	
Cette étude, 2005	1990-2003	Morvan - Bonnevaux La Crouzille - Iraty	Donon - Revin Brotonne	Montandon - P.Vieille	Le Casset	La Hague
Dépositions humides						
Etude	Période	Classe 1	2	3	4	5
Cette étude, 2005	1990-2003	Bonnevaux - Iraty	Donon - Revin	Montandon - P.Vieille Morvan - Brotonne LaCrouzille	Le Casset	La Hague

Entre ces deux études, nous pouvons observer une similitude des résultats. En effet, la station de La Hague est dans les deux études une station isolée, Revin et le Donon appartiennent à la même classe avec des profils chimiques semblables et les stations de Iraty, La Crouzille et Morvan forment elles aussi une même classe. Les mêmes observations que nous avons pu faire concernant les caractéristiques des différents profils chimiques ont été faites par Plaisance *et al.* en 1996. La seule différence notable est faite pour la station de Brotonne où les taux en ion H⁺ sont plus élevés que ceux observés par Plaisance *et al.* et pour cette raison, cette station se rapproche des stations de Revin et du Donon.

⇒ Afin de déterminer les types de sources possibles qui sont responsables des substances chimiques contenues dans les pluies recueillies au sein des onze stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003 nous allons effectuer une analyse factorielle avec rotation spécifique qui aidera à distinguer ces sources en déterminant les fortes associations d'ions existantes. Cette analyse factorielle a été menée à partir des logarithmes des concentrations et dépositions, corrigées et non corrigées de la fraction marine.

2. Identification des types de sources dominant la chimie des précipitations

L'analyse factorielle est une technique statistique multivariée qui permet d'examiner la structure fondamentale qui existe dans un groupe important de données. L'analyse factorielle permet d'identifier des causes d'un état et d'interpréter leur nature. Dans notre cas, cette méthode va mettre en évidence « une typologie » des variables (concentrations et dépositions ioniques), c'est à dire des associations d'ions dominantes qui correspondent à des pollutions d'origines différentes. Plus la corrélation entre deux ions est importante, plus le type de pollution correspondant à cette association ionique influence la composition chimique des précipitations du site.

2.1. Détermination des types de pollution par analyse factorielle à rotation Varimax

Les associations d'ions, obtenues notamment par une Analyse Factorielle à Rotation Varimax, sont caractéristiques de formes chimiques présentes dans l'atmosphère, venant de sources de pollution données. Les poids importants de certains ions vont déterminer l'appartenance du facteur à une classe donnée.

2.1.1. Les différentes composantes

Les associations d'ions obtenues par analyse factorielle sont caractéristiques de formes chimiques présentes dans l'atmosphère venant de sources de pollution données.

2.1.1.1. La composante acide

Les émissions de dioxyde de soufre (SO_2), d'oxydes d'azote (NO_x) et d'acide chlorhydrique gazeux (HCl) d'origine anthropogénique sont les principaux responsables de l'acidité des précipitations par formation d'acide sulfurique (H_2SO_4) et nitrique (HNO_3). Cette composante sera caractérisée par un poids de l'ion H^+ important, associé éventuellement aux ions SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- et NH_4^+ (acide faible).

2.1.1.2. La composante terrigène

Les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ sont les principaux ions caractéristiques des poussières du sol, « marque » d'une origine terrigène. Cette composante sera caractérisée au moins par un poids important de l'un de ces trois cations.

2.1.1.3. La composante marine

L'association des ions Na^+ et Cl^- est une « marque » de l'influence marine des précipitations. Cette composante sera caractérisée par un poids des ions Na^+ et Cl^- important, associé éventuellement aux ions SO_4^{2-} , Mg^{2+} , K^+ et Ca^{2+} qui sont aussi présents dans l'eau de mer.

2.1.1.4. La composante organique

L'ion ammonium NH_4^+ présent dans les eaux de précipitation, est en grande partie issu des émissions d'ammoniac gazeux, venant de l'urée produite par les élevages intensifs et par la pratique de l'épandage de lisier (Weijers et Vugts, 1990).

2.1.1.5. La composante neutre

Nous parlons de composante neutre lorsqu'on a une combinaison Anion-Cation. Les acides nitrique et sulfurique, une fois formés dans l'atmosphère, peuvent réagir avec le gaz ammoniac ou les particules de CaCO_3 pour donner une variété de sels neutralisés de la forme NH_4NO_3 , $\text{H}(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$... Plusieurs études, par rapport aux vitesses de capture (« coefficient uptake »), ont montré que l'acide sulfurique était neutralisé préférentiellement par le gaz ammoniac alors que l'acide nitrique est neutralisé préférentiellement par les particules terrigène (Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+) (Tani *et al.*, 1983).

2.1.2. Méthodologie

Cette analyse factorielle a été menée à partir des **logarithmes**, afin « **d'atténuer l'effet de dispersion** », des concentrations et dépositions, corrigées et non corrigées de la fraction marine pour les onze stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003, le nombre d'événements pluvieux pris en considération lors de cette étude est récapitulé dans le Tableau IV-1.2. Les données de dépositions reflètent le processus du « rain out » au sein des nuages alors que les données de concentrations reflètent le processus du « wash out » de la colonne atmosphérique.

Tableau IV-1.2 : Nombre d'échantillons pour les diverses stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nombre d'échantillons														
	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	TOTAL
Donon	39	77	153	166	170	134	142	173	191	190	222	209	226	161	2253
Revin	96	81	137	156	189	183	145	153	204	147	242	206	211	167	2317
Morvan	124	127	166	142	214	190	166	156	182	201	221	172	216	191	2468
Brottonne	93	76	144	180	194	149	141	149	195	175	218	202	189	160	2265
Bonnevaux	91	122	191	154	148	150	144	171	29						1200
Montandon									115	147	161	166	166	99	854
La Crouzille	125	38	138	174	111	80	101	137	138	173	181	163	144	61	1764
La Hague	71	23	103	149	173	164	163	170	171	183	224	198	200	25	2017
Iraty	116	72	144	147	127	82	118	124	184	212	190	187	226	211	2140
P.Vieille						139	161	132	164	182	171	173	189	220	1531
Le Casset	28	27	48	50	43	46	38	83	124	190	165	173	159	128	1302

2.1.2.1. Nombre de facteurs à retenir

Il existe plusieurs critères pour décider du nombre de facteurs à retenir. Le plus commun est de garder les k facteurs dont la valeur propre est supérieure à la moyenne des valeurs propres (qui est égale à 1 dans notre cas, critère de Kaiser). Une autre méthode consiste à faire un « scree-graph » représentant les valeurs propres. Il apparaît un "coude" dans le graphe (Figure IV-1.3), seuil limite pour la détermination des facteurs.

Afin de confirmer ou non le choix du nombre d'axes retenu nous pouvons nous référer à la qualité de représentation ainsi qu'à la variance cumulée expliquée $V(x)$. Une bonne explication du phénomène est observée lorsque la part d'information cumulée par chaque axe atteint 75 % d'information. Certaines variables sont mieux expliquées que d'autres par l'analyse factorielle. A chaque variable correspond une valeur appelée communalité qui est la proportion de sa variance, expliquée par les facteurs retenus. La communalité prend des valeurs entre 0 et 1. Une valeur de 1 signifierait que la variance d'une variable est expliquée à 100% par les facteurs retenus.

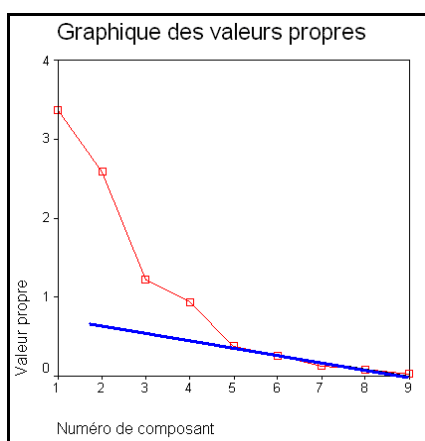


Figure IV-1.3 : Graphique des valeurs propres.

2.1.2.2. Nature des axes factoriels

Pour déterminer la nature de la composante de chacun des axes factoriels, nous considérons un ion si son poids est supérieur à 0,5 comme indiqué dans le Tableau IV-1.3. Plus le pourcentage de variance expliqué par les principaux facteurs choisis pour chaque station est élevé, plus le type de pollution attribué au facteur est présent dans la composition chimique des précipitations au sein de cette station.

Tableau IV-1.3 : Poids des variables sur les quatre premiers axes factoriels après « rotation Varimax » et indices de qualité des représentations des variables pour les logarithmes des concentrations dans les précipitations à Revin sur la période 1990-2003.

Variables	Principaux axes				Communalité
	1	2	3	4	
SO ₄ ²⁻	0,953	0,164	0,052	0,063	0,941
NO ₃ ⁻	0,936	- 0,005	0,176	0,089	0,916
Cl ⁻	0,053	0,967	0,006	0,061	0,942
Mg ²⁺	0,039	0,801	0,240	- 0,278	0,779
Ca ²⁺	0,599	- 0,104	0,580	- 0,345	0,825
NH ₄ ⁺	0,902	- 0,052	- 0,010	- 0,276	0,892
Na ⁺	- 0,023	0,968	0,040	0,090	0,947
K ⁺	0,073	0,211	0,932	0,014	0,919
H ⁺	- 0,057	- 0,042	- 0,040	0,967	0,942

↓

Neutre

↓

Mer

↓

Sol/Mer

↓

Acide

2.2. Résultats et interprétations

2.2.1. A partir des données de concentrations

Les résultats obtenus par Analyse Factorielle après Rotation Varimax sont récapitulés dans les Tableaux IV-1.4 à IV-1.7. L'analyse factorielle avec « rotation varimax » a été effectuée à partir des données logarithmiques.

Tableau IV-1.4 : Composantes obtenues à partir des données logarithmiques de concentrations corrigées et non corrigées de la fraction marine pour chacune des stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003 et variance cumulée expliquée (I : indéterminé).

Axes	Log (Concentrations)											
	TOTAL						NON SEA SALT CORRECTED					
	1	2	3	4	5	V(x)	1	2	3	4	5	V(x)
Donon	neutre	mer	sol/mer	acide		96,9						
Revin	neutre	mer	sol/mer	acide		90,0						
Morvan	neutre	mer	I	sol/mer		96,3	neutre	mer	acide	sol/mer		88,0
Brotonne	mer	neutre	sol/mer	acide		91,0	mer	neutre	sol/mer	acide		90,6
Bonnevaux	neutre	mer	I	sol/mer		97,1						
Montandon	neutre	mer/sol	acide	sol/mer		99,0						
Iraty	neutre	mer	acide	sol/mer		89,2	neutre	mer	acide	sol/mer		88,6
La Crouzille	mer	neutre	sol/mer	acide		87,0	mer	neutre	sol/mer	acide		86,1
P.Vieille	mer	neutre	acide	sol/mer		96,3	neutre	mer	acide	sol/mer		96,0
La Hague	sol/mer	neutre	acide	sol/mer		95,6	sol/mer	neutre	acide	sol/mer		95,3
Le Casset	neutre	mer	acide	organique	sol/mer	88,9						

2.2.1.1. La composante marine

Elle prédomine (Tableau IV-1.4) dans les stations de Brotonne, La Crouzille, Peyrusse-Vieille et La Hague, stations proches du littoral. Le Tableau IV-1.6 montre que la variance expliquée diminue lorsque l'on s'éloigne du littoral. La variance expliquée est maximale pour la station de La Hague, station à moins de 300 m de la mer. La station d'Iraty, proche du littoral atlantique, est isolée géographiquement et orographiquement (Plaisance *et al.*, 1996) et semble donc isolée des apports marins car la composante dominante dans cette station est la composante neutre. Cette composante marine est très présente au niveau national car elle apparaît soit en premier ou en second facteur. La composante marine constitue donc une source dominante dans la composition chimique des précipitations en France.

2.2.1.2. La composante neutre

Elle prédomine dans les stations de Donon, Revin, Morvan, Bonnevaux, Montandon, Iraty, Peyrusse Vieille et Le Casset. Elle prédomine donc dans toutes les stations exceptées celles proches de la côte ouest. Il y a neutralisation des acides forts tels l'acide nitrique et sulfurique par NH_3 , CaCO_3 et MgCO_3 (Sisterson, 1989). Les masses d'air provenant du Sahara (poussières sahariennes) engendrent l'apport d'ions Ca^{2+} caractéristiques de la région méditerranéenne (Loye-Pilot et Morelli, 1988).

La neutralisation des acides HNO₃ et H₂SO₄ présents dans les précipitations au sein des stations du Nord et Centre du territoire (Brotonne, Morvan, La Crouzille et Revin) se fait majoritairement par l'ammoniac (NH₃) : l'ion NH₄⁺ est omniprésent dans la composante neutre. C'est dans ces régions (élevages et cultures intensifs) que nous avons les plus fortes concentrations en ammonium dans les précipitations (Chapitre V-2.3). Par contre, dans les autres stations du dispositif MERA, la neutralisation se fait par le biais des composés terrigènes, et en particulier l'ion Ca²⁺ (régions marneuses, formes CaCO₃ et MgCO₃ (dolomite CaCO₃.MgCO₃)).

Tableau IV-1.5 : Variances expliquées, pour chacun des axes, obtenues à partir des données logarithmiques de concentrations corrigées de la fraction marine pour chacune des stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

Axes	Variance expliquée (%)				
	1	2	3	4	5
Donon	30,1	28,0	21,0	18,0	
Revin	33,4	29,1	14,1	14,1	
Morvan	33,4	26,4	15,5	14,5	
Brotonne	33,2	29,5	16,3	13,8	
Bonnevaux	30,5	28,5	28,4	11,4	
Montandon	42,6	39,2	9,8	9,5	
Iraty	36,8	26,7	16,3	11,5	
La Crouzille	27,1	27,6	19,5	13,6	
P.Vieille	34,1	32,1	14,3	12,2	
La Hague	46,2	27,5	13,7	9,3	
Le Casset	26,0	22,4	18,2	12,1	12,9

2.2.1.3. La composante acide

Elle apparaît en troisième ou quatrième position dans toutes les stations du dispositif. L'ion H⁺ semble donc peu dominer la composition chimique des précipitations en France.

2.2.2. A partir des données de dépositions

La composante sol/mer prédomine (Tableau IV-1.6) dans les stations de Revin, Brotonne, La Crouzille, Peyrusse-Vieille, La Hague et Le Casset. La composante neutralisée prédomine dans les stations de Donon, Morvan, Bonnevaux, Montandon et Iraty. Elle prédomine donc dans cinq stations. La composante acide apparaît toujours en troisième ou quatrième position dans toutes les stations du dispositif. Les deux dominantes (mer et neutre) que nous avons décelées précédemment sont aussi présentes dans les données de dépositions humides.

Tableau IV-1.6: Composantes obtenues à partir des données logarithmiques de dépôts corrigés et non corrigés de la fraction marine pour chacune des stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003 et variance cumulée expliquée.

Axes	Log (Dépositions)											
	TOTAL						NON SEA SALT CORRECTED					
	1	2	3	4	5	V(x)	1	2	3	4	5	V(x)
Donon	neutre	sol/mer	acide			99,01						
Revin	mer	neutre	acide	sol/mer		95,26						
Morvan	neutre	mer	sol/mer	acide		92,26	neutre	mer	sol/mer	acide		91,80
Brotonne	sol/mer	neutre	acide	sol/mer		95,02	sol/mer	neutre	acide	sol/mer		94,71
Bonnevaux	neutre	mer	acide	sol/mer		91,55						
Montandon	neutre	mer	acide			97,03						
Iraty	neutre	mer	acide	sol/mer		93,91	neutre	mer	acide	sol/mer		92,91
La Crouzille	mer	neutre	sol/mer	acide	sol/mer	96,95	mer	neutre	sol/mer	acide		93,07
P.Vieille	sol/mer	neutre	acide			92,56	sol/mer	neutre	acide			90,38
La Hague	sol/mer	neutre	acide			98,48	sol/mer	neutre	acide			96,56
Le Casset	sol/mer	neutre	acide			87,67						

2.2.3. Conclusions

La composante marine semble donc influencer la composition des précipitations de l'ensemble des stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003. Son influence est maximale dans les stations proches du littoral et s'atténue lorsqu'on s'éloigne de la côte ouest. La composante neutre domine la composition chimique des précipitations des stations de l'est, du centre et d'altitude. Nous pouvons comparer les résultats obtenus à partir des données de concentrations, mettant en avant le processus « wash-out », et de dépôts, mettant en avant le processus « rain-out ». Si nous nous intéressons qu'au premier facteur, nous observons que la composante neutre domine les concentrations dans 8 stations alors qu'elle domine les dépôts dans 5 stations. De même, la composante sol/mer domine les concentrations dans 3 stations alors qu'elle domine les dépôts dans 6 stations. Il semble donc que la neutralisation par les particules alcalines et l'ammoniac ait lieu lors du processus du « wash-out » (Plaisance *et al.*, 1996) par lessivage de la colonne verticale atmosphérique. De plus, la composante acide est présente en troisième facteur dans 9 stations sur 11 pour les dépôts et dans 6 stations pour les concentrations. Il semble donc que les formes acides HNO_3 et H_2SO_4 sont présentes préférentiellement dans le nuage. Une partie de ces acides forts vont former dans l'atmosphère des aérosols qui peuvent se transformer en noyaux par nucléation homogène hétéromoléculaire, c'est à dire par condensation simultanée de vapeurs d'eau et d'acide (Jaeger et Mirabel, 1986). Plusieurs études (Jaeger et Mirabel, 1986) ont montré que les aérosols submicroniques peuvent contenir une proportion d'acide voisine de 25% en poids. Nous observons que les ions Cl^- et Na^+ , ions marins, sont très présents dans le premier facteur des dépôts humides pour 7 stations : Donon, Revin, Brotonne, La Crouzille, Peyrusse-Vieille, La Hague et Le Casset alors qu'ils sont présents dans le premier facteur des concentrations dans 4 stations assez proches du littoral : Brotonne, La Crouzille, Peyrusse-Vieille et La Hague. Les ions marins semblent être présents sous forme d'aérosols au sein des nuages et former ainsi des noyaux de condensation.

2.3. Comparaison avec l'étude menée par Plaisance *et al.* (1996)

En comparant ces deux études (Tableau IV-1.7), aucun changement n'est n'observé concernant les stations du Donon, Revin et La Hague. Par contre, au Morvan, nous obtenons une composante neutralisée qui domine plus la composition chimique des précipitations, un recul de la composante marine et une composante acide qui passe de la quatrième à la troisième position.

Tableau IV-1.7 : Composantes obtenues à partir des données de concentrations non corrigées de la fraction marine pour chacune des stations du dispositif MERA sur la période 1990-1993 par Plaisance *et al.* (1996) et à partir des logarithmiques de concentrations non corrigées de la fraction marine pour les stations MERA sur la période 1990-2003 lors de cette étude (I : indéterminé).

axes	Cette Etude, 2005					Plaisance <i>et al.</i> , 1996				
	Log Concentration (1990-2003)					Concentration (1990-1993)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Donon	neutre	mer	sol/mer	acide		neutre	mer	sol/mer	acide	
Revin	neutre	mer	sol/mer	acide		neutre	mer	sol/mer	acide	
Morvan	neutre	mer	I	sol/mer		mer/sol	neutre	sol/mer	acide	sol/mer
Brotonne	mer	neutre	sol/mer	acide		mer	neutre/sol	neutre	acide	sol/mer
Bonnevaux	neutre	mer	I	sol/mer		acide	mer	sol/mer	sol/mer	sol/mer
Montandon	neutre	mer/sol	acide	sol/mer						
Iraty	neutre	mer	acide	sol/mer		neutre	mer/sol	I	acide	
La Cruzille	mer	neutre	sol/mer	acide		neutre	sol/mer	acide		
P.Vieille	mer	neutre	acide	sol/mer						
La Hague	sol/mer	neutre	acide	sol/mer		sol/mer	neutre	acide		
Le Casset	neutre	mer	acide	organique	sol/mer	neutre	mer/sol	mer/sol	acide	

Concernant la station de Bonnevaux, on obtient une composante neutre en première dominante alors que Plaisance *et al.* (1996) obtenait une première composante acide. Au sein de cette station un fort recul de la composante acide dans la composition chimique des précipitations est donc observé. A Iraty, la seule différence est la position de la composante acide, elle domine légèrement plus la composition chimique des pluies au sein de cette station d'altitude. Cette même observation est faite pour la station d'altitude du Casset. Il semblerait donc que la composante acide influence plus la composition chimique des précipitations au sein des stations de haute altitude de nos jours. A La Cruzille la composante acide « recule » mais une inversion est observée entre la composante neutralisée et marine. De nos jours, la composante marine semble dominer la composition chimique des pluies à La Cruzille alors que c'était la composante neutre qui dominait dans l'étude menée par Plaisance *et al.* (1996).

3. Bilan

La classification automatique a permis de définir 3 classes distinctes et 2 stations isolées au sein du dispositif MERA et de déterminer des profils chimiques des stations.

Nous pouvons dire que :

- Classe 1 : Donon, Revin et Brotonne (nord),
- Classe 2 : La Crouzille, Morvan, Bonnevaux et Iraty (moitié ouest),
- Classe 3 : Peyrusse-Vieille et Montandon,
- Classes 4 et 5 : La Hague et Le Casset (stations isolées),
- L'ion H^+ domine les profils chimiques des stations du Nord,
- L'ion NH_4^+ domine les profils chimiques des stations de la moitié Ouest,
- L'ion Ca^{2+} domine les profils chimiques du pourtour méditerranéen,

L'analyse factorielle avec « rotation varimax » a permis de déceler deux dominantes (marine et neutre) dans la composition chimique des précipitations au sein des stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003. La composante marine semble donc influencer la composition des précipitations de l'ensemble des stations et son influence est maximale dans les stations proches du littoral et s'atténue lorsqu'on s'éloigne de la côte ouest. La composante neutre domine la composition chimique des précipitations des stations de l'est, du centre et d'altitude. Il semble donc que la neutralisation par les particules alcalines et l'ammoniac ait lieu lors du processus du « wash-out » par lessivage de la colonne verticale atmosphérique. Il semble que les formes acides HNO_3 et H_2SO_4 sont présentes préférentiellement dans le nuage. Les ions marins semblent être présents sous forme d'aérosols au sein des nuages et former ainsi des noyaux de condensation.

Les mêmes observations que nous avons pu faire concernant la classification des stations et les caractéristiques des différents profils chimiques ont été faites par Plaisance *et al.* en 1996. La seule différence notable est faite pour la station de Brotonne où les taux en ion H^+ sont plus élevés que ceux observés sur la période 1990-1993. Grâce à la comparaison avec les travaux de Plaisance *et al.* (1996), nous remarquons qu'il y a peu d'évolution, à quelques exceptions, entre les périodes 1990-1993 et 1990-2003. Aucun changement n'est n'observé concernant les stations du Donon, Revin et La Hague. Par contre, au Morvan, nous obtenons une composante neutralisée qui domine plus la composition chimique des précipitations, un recul de la composante marine et une composante acide qui passe de la quatrième à la troisième position. Concernant la station de Bonnevaux, on obtient une composante neutre en première dominante alors que Plaisance *et al.* (1996) obtenait une première composante acide. Au sein de cette station un fort recul de la composante acide dans la composition chimique des précipitations est donc observé. Puis, il semblerait que la composante acide influence plus la composition chimique des précipitations au sein des stations de haute altitude de nos jours. La composante marine semble dominer la composition chimique des pluies à La Crouzille alors que c'était la composante neutre qui dominait sur la période 1990-1993.

Chapitre V :

**ANALYSES DES TENDANCES
SPATIO-TEMPORELLES**

Partie I :

Les composés soufrés, azotés et naturels L'acidité des précipitations

1. Evolution des composés soufrés en France sur la période 1990-2003

1.1. Les émissions de dioxyde de soufre

1.1.1. Les émissions nationales

Les données des émissions nationales (492 kt en 2003) obtenues auprès du CITEPA (Annexe 2), nous ont permis de calculer les tendances et taux de changement (Annexe 9, Tableau 9-1) des émissions de SO₂. Sur la période 1990-2003, une tendance décroissante est observée pour le dioxyde de soufre de - 3,3 % .an⁻¹ ($\alpha = 0,001$) en France. Cette décroissance a débuté au début des années 1980 et fût importante durant la période 1980-1990 avec un taux de changement de - 6,4 % .an⁻¹ ($\alpha = 0,001$). Sur la période 1980-2003, ces taux de changement correspondent à une réduction de 79% ($\alpha = 0,001$) des émissions de SO₂ et de 65% ($\alpha = 0,001$) sur la période 1990-2003.

Compte tenu du développement du nucléaire, de l'utilisation de combustibles moins chargés en soufre, de pots catalytiques dans les transports et de systèmes de dépollution des fumées, les émissions de SO₂ ont diminué de 79% entre 1980 et 2003 (Annexe 3). A cela s'ajoutent les actions développées par les exploitants industriels dans l'amélioration de la productivité des produits pétroliers au cours des dernières années qui ont permis les progrès les plus récents. Les principaux secteurs montrant des taux de réduction conséquents sur la période 1990-2003 (Annexe 9, Tableau 9-2) concernent les secteurs « Transformation d'énergie » (65%), « Industrie manufacturière » (72%) et « Transport routier » (97%), nous passons de 139 kt en 1990 à 24 kt en 2003 pour ce dernier. Cette tendance décroissante est compatible avec les objectifs assez contraignants prévus pour 2010 dans le cadre du protocole de Göteborg conclu le 1^{er} décembre 1999 et de la directive NEC du 23 octobre 2001 qui impose globalement une réduction de 19% des émissions par rapport au niveau actuel, soit 400 kt en 2010 (Annexe 9, Tableau 9-3).

Comme le montre le Tableau V-1.1, pour la France, la progression du gaz et de l'électricité pour le chauffage a contribué à améliorer la qualité de l'air. Le chauffage électrique ne faisant pas appel à un processus de combustion, or, la combustion, qu'elle soit liée au chauffage, aux procédés de fabrication industriels ou au fonctionnement des moteurs à explosion, est la première source de pollution atmosphérique.

Tableau V-1.1 : Parts de marché (en %) de chaque énergie dans la consommation française du secteur résidentiel tertiaire, après correction climatique (Observatoire de l'Energie, 2003).

	1980	1985	1990	1995	2000
Charbon	4,7	3,6	2,2	1,4	0,8
Pétrole	37,1	25,7	21,6	19,0	17,0
Gaz	14,0	15,9	16,7	17,6	20,1
Electricité	34,7	43,5	48,2	51,9	53,2
Energies nouvelles et renouvelables	9,5	11,3	11,3	10,1	9,0

1.1.2. Les émissions en zone EMEP

Les données des émissions obtenues auprès de l'EMEP (Annexe 2) nous ont permis de calculer les tendances et taux de changement des émissions de SO₂ globalement sur tout le territoire. Ces résultats sont récapitulés en Annexe 9 (Tableaux 9-4 et 9-5). Une tendance décroissante significative de magnitude - 2,9 %.an⁻¹ ($\alpha = 0,001$) est observée sur la période 1990-2003. Les émissions de SO₂ ont diminué de 67% ($\alpha = 0,001$) entre 1980 et 2003 et de 52% ($\alpha = 0,001$) sur la période 1990-2003. Les tendances rencontrées en zone EMEP sont semblables à celles observées en France sur la même période. En effet, les magnitudes des tendances décroissantes pour le dioxyde de soufre sont semblables entre la zone EMEP et la France, ceci étant dû à une politique gouvernementale aux mêmes lignes directrices sur la réduction des émissions de polluants suivis par les divers états membres de la zone européenne depuis le début des années 1980. Les tendances décroissantes observées dans la zone EMEP sont compatibles avec les objectifs prévus pour 2010 dans le cadre du protocole de Göteborg (Annexe 9, Tableau 9-3).

La France se positionne dans la moyenne des autres pays (Annexe 4). L'Allemagne et la République Tchèque présentent un taux de réduction conséquent (85%) alors que le Portugal présente un taux de + 5% et la Grèce de - 4%. Ces deux derniers pays peuvent être considérés comme nouvellement industrialisés et le Nord du Portugal est une zone fortement émettrice de SO₂. Les pays de la zone Est voient leurs émissions de SO₂ diminuer fortement depuis le début des années 1990. Cette zone géographique correspond aux pays les plus « gros émetteurs » et dont les politiques gouvernementales mises en place depuis une dizaine d'années se manifestent plus fortement.

1.2. Evolution des concentrations en composés soufrés dans l'air ambiant, les précipitations et les dépositions humides

1.2.1. Etude des données annuelles

Dans cette étude, le test de Mann-Kendall a été appliqué aux données annuelles de concentrations dans l'air ambiant en SO₂ et en sulfates particuliers, puis, aux concentrations dans les précipitations en ions SO₄²⁻ et nss-SO₄²⁻ et enfin aux dépositions humides en SO₄²⁻ et nss-SO₄²⁻, (moyennes, P50 et P98). Ceci afin d'obtenir les taux de changement annuels (%.an⁻¹) et sur la période (%.période⁻¹). De plus, les taux de changement de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance à 99% des moyennes annuelles (Annexe 10) ont aussi été calculés.

1.2.1.1. A l'échelle Nationale (Annexe 10)

1.2.1.1.1. Evolution des concentrations et dépositions moyennes annuelles

Il existe une forte corrélation entre les teneurs journalières en SO₂ et sulfates particuliers dans l'air ambiant, nous obtenons un coefficient de détermination R² de 0,75 ± 0,12 en moyenne nationale. La moyenne nationale est obtenue à partir des concentrations journalières de chaque station du dispositif MERA. En ce qui concerne le SO₂, la concentration moyenne nationale (Annexe 10, Tableau 10-1) est de 1,50 ± 1,3 µgS.m⁻³, la médiane de 1,11 ± 1,1 µgS.m⁻³ et le P.98 de 6,99 ± 6,8 µgS.m⁻³ sur la période 1990-2003. La concentration moyenne nationale en sulfates particuliers (Annexe 10, Tableau 10-2) est de 0,87 ± 0,4 µgS.m⁻³, la médiane de 0,76 ± 0,3 µgS.m⁻³ et le P.98 est de 3,42 ± 2,6 µgS.m⁻³ sur la période 1990-2003.

Les ions SO₄²⁻ sont des traceurs des émissions anthropiques de dioxyde de soufre. Une part importante des ions SO₄²⁻ tire son origine de l'oxydation du SO₂ dans l'atmosphère. Il est connu comme étant un des principaux gaz responsables de l'acidité des précipitations (Galloway *et al.*, 1982; Seinfeld et Pandis, 1996). Les valeurs de concentrations obtenues sont pondérées des volumes de pluies. La concentration moyenne nationale en SO₄²⁻ dans les précipitations (Annexe 10, Tableau 10-5) est de 0,50 ± 0,10 mgS/L, la médiane (Tableau 10-10) est de 0,46 ± 0,12 mgS/L et le P.98 (Annexe 10, Tableau 10-13) de 2,20 ± 0,50 mgS/L sur la période 1990-2003. Le dépôt moyen en SO₄²⁻ (Annexe 10, Tableau 10-16) sur la période 1990-2003 est de 450 ± 100 mgS.m⁻².an⁻¹ alors que la pluviométrie moyenne est de 1090 ± 214 mm en France.

Les « boxplot » de la Figure V-1.1 représentent l'évolution temporelle entre 1990 et 2003 des teneurs journalières en SO₂ et sulfates particuliers dans l'air ambiant à l'échelle nationale, c'est à dire en intégrant toutes les stations du dispositif MERA.

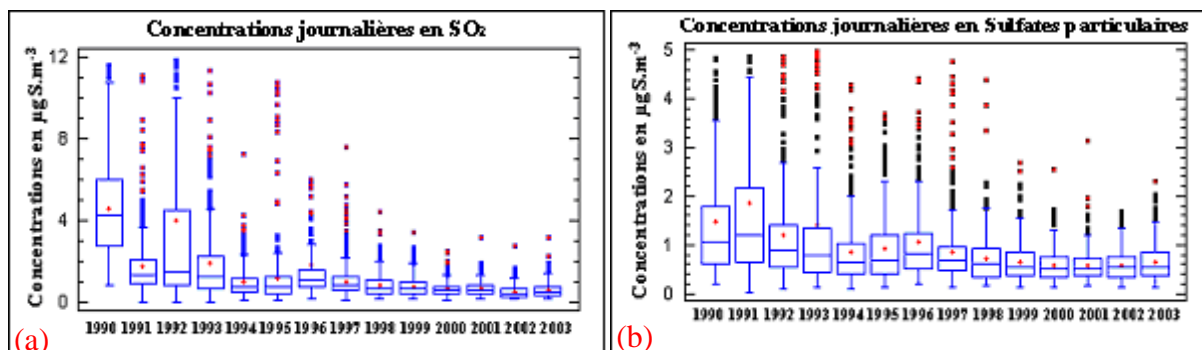


Figure V-1.1 : Evolution temporelle des concentrations journalières en SO₂ (a) et sulfates particuliers (b) dans l'air ambiant des stations MERA entre 1990 et 2003.

Concernant le SO₂ (Figure V-1.1a), l'année 1990 est particulière du fait des fortes teneurs rencontrées aux stations de La Hague et Brotonne, influençant beaucoup la moyenne nationale. Pour le SO₂ et **les sulfates particuliers** (Figure V-1.1b), la similarité de plus en plus marquée entre la valeur moyenne et la médiane depuis la fin des années 1990, exprime une absence de plus en plus fréquente de concentrations élevées et de pics de SO₂ et sulfates particuliers. Les médianes proches des moyennes (depuis 1997) impliquent une répartition homogène des valeurs autour de la moyenne. Elles sont égales si la distribution est symétrique. Un écart significatif entre la moyenne et la médiane indique que la courbe de distribution comporte des valeurs très élevées et/ou très faibles aux extrémités de la distribution. Quand la distribution est plus allongée vers les valeurs élevées, la moyenne est supérieure à la médiane (années 1991, 1992, 1995 et 1996). Quand la distribution est plus allongée vers les valeurs faibles, nous avons la médiane qui est supérieure à la moyenne. La différence entre la valeur moyenne (3,79 µgS.m⁻³) et la valeur médiane (1,74 µgS.m⁻³) des concentrations en SO₂ enregistrée en 1992 s'explique par le fait que des valeurs extrêmes de concentrations ont été enregistrées. Cette observation étant commune à tous les sites du territoire. Il en est de même pour les sulfates particuliers, avec des valeurs extrêmes de concentrations enregistrées en 1991. Une diminution progressive de la hauteur des boîtes est observée, ainsi que celle des moustaches impliquant une moindre dispersion des valeurs et une homogénéisation des teneurs en SO₂. Cette homogénéisation des teneurs est moins marquée pour les sulfates particuliers, du fait de son caractère de polluant secondaire impliquant la complexité des processus de transformation chimique et physique au sein de l'atmosphère et de l'existence d'émissions naturelles non négligeable. De moins en moins de valeurs élevées et extrêmes sont observées (« outliers » et « outliers lointains ») pour ces deux composés soufrés. Il semblerait que depuis 1998, nous approchons une « valeur seuil » de la teneur en SO₂ (0,35 µgS.m⁻³) et en sulfates particuliers (0,45 µgS.m⁻³).

L'évolution temporelle par stations des concentrations moyennes annuelles en SO₂ et sulfates particuliers est représentée sur la Figure V-1.2 pour la période 1990-2003. Nous visualisons la diminution progressive et significative des teneurs en SO₂ et sulfates particuliers dans l'air ambiant et une distinction de moins en moins marquée entre les stations. Durant la période 1990-1996, une différenciation des stations apparaît clairement. Les stations de la moitié Nord et du littoral Ouest (Brotonne, La Hague, Donon et Revin) ont les concentrations annuelles les plus élevées tandis que la station du Casset présente des concentrations annuelles moindres. Mais cette distinction est de moins en moins perceptible sur la période 1996-2003. Concernant le SO₂, il existe une homogénéité de plus en plus marquée des concentrations sur le territoire français et seule la station de Brotonne présente encore des concentrations plus élevées dues à la présence de raffineries au nord de cette station. La Figure V-1.2 fait également apparaître des « pics » pour les années 1991, 1992 et la période 1995-1996. Ces épiphénomènes seront traités ultérieurement.

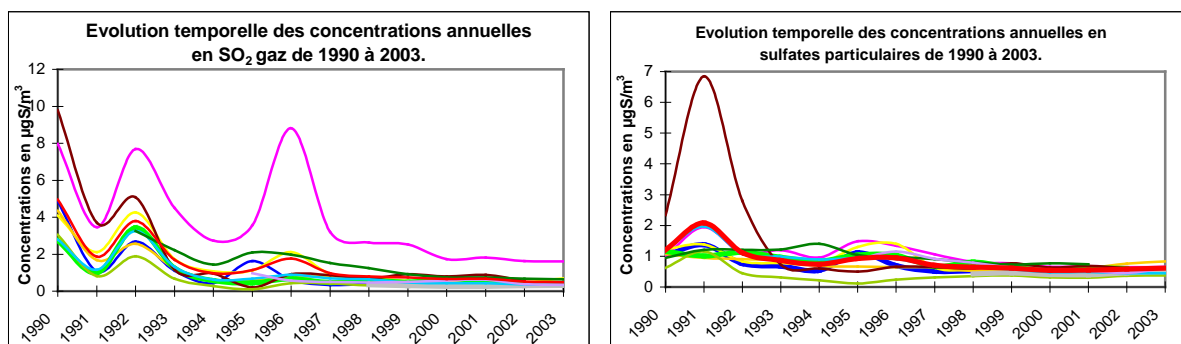


Figure V-1.2 : Evolution temporelle des concentrations annuelles en SO_2 et sulfates particulaires dans l'air ambiant de 1990 à 2003 (Bonnevaux Brotonne Donon Iraty La Crouzille Revin La Hague Le Casset Montandon Morvan Peyrusse Vieille France).

Concernant l'évolution des **concentrations en composés soufrés dans les précipitations**, représentée sur la Figure V-1.3a, on constate que les médianes se rapprochent des moyennes depuis 1999. La médiane est en général inférieure à la moyenne, particulièrement en 1991 et 1993. Une diminution progressive et régulière des concentrations est observée, et, elle est visible dans toutes les stations du dispositif. Il semblerait que les concentrations annuelles en sulfates approchent une « valeur seuil » depuis 1999. La moyenne oscille entre 0,40-0,44 mgS/L et depuis 2000, la médiane se stabilise à 0,43-0,44 mgS/L. La moyenne de plus en plus stable et la similarité de plus en plus marquée entre la médiane et la moyenne montre que les teneurs élevées ou extrêmes sont de moins en moins fréquentes. Concernant les **dépôts humides en ions sulfates** (Figure V-1.3b), une diminution significative des valeurs est observée depuis 1993. Ces dépôts sont fortement liés à la pluviométrie et suivent le même profil annuel.

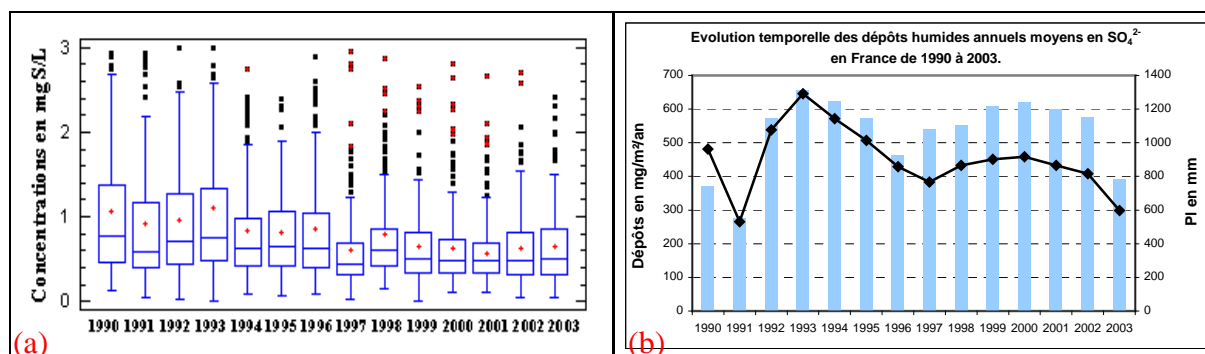


Figure V-1.3 : Evolution temporelle des concentrations (a) et dépôts moyens en SO_4^{2-} (b) des événements pluvieux recueillis dans les 13 stations MERA entre 1990 et 2003.

1.2.1.1.2. Etude des taux de changements moyens annuels

Les concentrations moyennes nationales, les médianes, les P.98 en SO_2 et en sulfates particulaires, ainsi que leurs taux de changement annuels, sur la période 1990-2003, sont récapitulés en Annexe 10 (Annexe 10, Tableaux 10-1 et 10-2). Les concentrations moyennes (Annexe 10, Tableaux 10-5 et 10-6), médianes (Annexe 10, Tableaux 10-10 et 10-11) et P.98 (Annexe 10, Tableaux 10-13 et 10-14) en SO_4^{2-} et nss- SO_4^{2-} dans les précipitations, les dépôts moyens en SO_4^{2-} et nss- SO_4^{2-} (Annexe 10, Tableau 10-16 et 10-17) ainsi que les taux de changement annuels sont aussi mentionnés dans cette annexe 10.

Le Tableau V-1.2 récapitule les taux de changement annuels moyens et les concentrations moyennes dans l'air ambiant en sulfates particulaires et SO₂, les concentrations moyennes journalières en SO₄²⁻ dans les précipitations ainsi que les dépositions humides moyennes en SO₄²⁻.

Tableau V-1.2 : Emissions nationales de SO₂, concentrations nationales dans l'air ambiant en sulfates particulaires (S_p) et SO₂, concentrations journalières en SO₄²⁻ dans les précipitations, dépositions humides moyennes en SO₄²⁻ et taux de changement moyens (T.C en %.an⁻¹).

	Emission de SO ₂	Air ambiant (µgS.m ⁻³)		Précipitations (mgS.L ⁻¹)		Dépositions (mgS.m ² .an ⁻¹)		Pluviométrie (mm)
		SO ₂	S _p	SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	Pl
Concentration moyenne		1,50 ± 1,30	0,87 ± 0,40	0,50 ± 0,10	0,43 ± 0,10	450 ± 100	431 ± 101	1090 ± 214
T.C moyen (%.an ⁻¹)	- 3,3	- 6,4 ± 2,8	- 4,4 ± 2,3	- 3,0 ± 1,6	- 3,3 ± 0,6	- 2,2 ± 2,2	- 2,4 ± 1,2	+ 2,2 ± 5,0
T.C médiane (%.an ⁻¹)		- 6,1 ± 2,2	- 5,2 ± 1,8	- 3,4 ± 1,8	- 3,1 ± 0,6			
T.C P.98 (%.an ⁻¹)		- 7,8 ± 2,3	- 6,8 ± 1,1	- 4,5 ± 1,8	- 4,7 ± 1,8			

Les principales observations et conclusions relatives à l'évolution annuelle des composés soufrés peuvent se résumer ainsi :

- Grande similitude entre les évolutions des concentrations en SO₂ et les concentrations en sulfates particulaires dans l'air ambiant, attestée par les taux de changement des P.50, moyennes et P.98. De même, les valeurs maximales en SO₂ et sulfates particulaires sont généralement observées durant les mêmes années pour une station donnée.

- Tendance à la diminution des valeurs de concentration maximale journalière en SO₂ et sulfates particulaires et, à l'inverse, une légère tendance à l'augmentation des valeurs minimales. Ceci est perceptible au sein de toutes les stations du dispositif.

- Taux de changement des valeurs de concentrations et dépôts en SO₄²⁻ et nss-SO₄²⁻ plus ou moins semblables. Ceci implique que la part anthropique des sulfates prédomine et leurs tendances reflètent les tendances des sulfates totaux.

- Pour les concentrations en SO₂, en sulfates particulaires dans l'air ambiant, mais aussi pour les sulfates dans les précipitations, les taux de changement calculés pour les P.50, moyennes et P.98 montrent que les concentrations élevées et les valeurs extrêmes sont en très nette régression.

- Les taux de changement sont à mettre en parallèle avec les R² calculés entre les émissions de SO₂ en France et les teneurs en SO₂ et en sulfates particulaires dans l'air ambiant mais aussi entre les ces émissions et les teneurs en sulfates dans les précipitations (Chapitre V-1.2.3.1.).

▫ La relation entre les émissions anthropogéniques de SO₂ en France et les concentrations en sulfates dans les précipitations est significativement différent de la linéarité, mettant en évidence la complexité des processus de transformation chimique et physique au sein de l'atmosphère ou de l'existence d'émissions naturelles non négligeable (Chapitre V-1.2.3.1.). Le transport à longue distance de polluants est une raison supplémentaire.

1.2.1.2. A l'échelle Régionale (Annexe 10)

1.2.1.2.1. Evolution des concentrations et dépositions moyennes annuelles

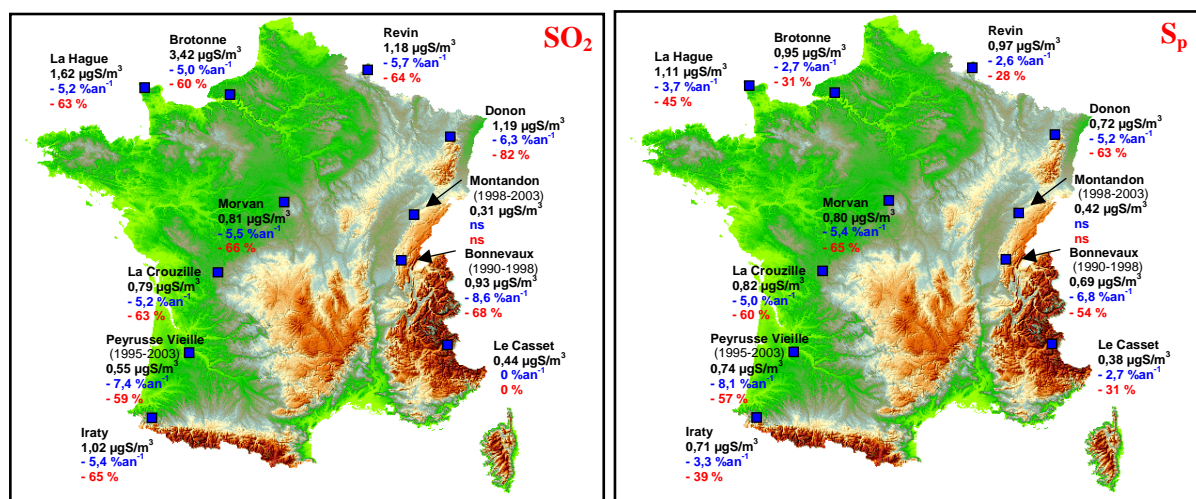
Les Figures V-1.4 et V-1.5 sont une représentation spatiale des valeurs médianes des concentrations en SO₂ et sulfates particuliers (Sp) dans l'air ambiant et des concentrations médianes en ions SO₄²⁻ dans les précipitations. Les valeurs moyennes des dépôts humides en ions SO₄²⁻ y sont également présentées ainsi que les taux de changement des différentes espèces observées en France entre 1990 et 2003.

▫ Les concentrations moyennes annuelles en SO₂ et en sulfates particuliers les plus élevées sont rencontrées dans la partie Nord du territoire et plus particulièrement dans le quart Nord-ouest qui est sous l'influence directe des masses d'air provenant des pays émetteurs de SO₂ : Royaume-Uni, Benelux, Mer du Nord (Charron *et al.*, 1999 ; Plaisance *et al.*, 1996), confirmé sur les cartes des flux transfrontaliers en SO₂ calculées par l'EMEP et données en Annexe 5. De plus, dans ce secteur géographique, les retours d'est engendrent des apports en SO₂ et en sulfates particuliers supplémentaires, phénomènes déjà observés par Probst *et al.* (1995).

▫ La concentration en SO₂ élevée à Brotonne est à rapprocher à la présence de raffineries au nord de la station (Zone Industrielle du Havre). La station d'altitude d'Iraty présente une teneur moyenne en SO₂ légèrement supérieure, $1,17 \pm 1,1 \mu\text{gS.m}^{-3}$, car elle est soumise aux apports provenant essentiellement d'Espagne (Annexe 5).

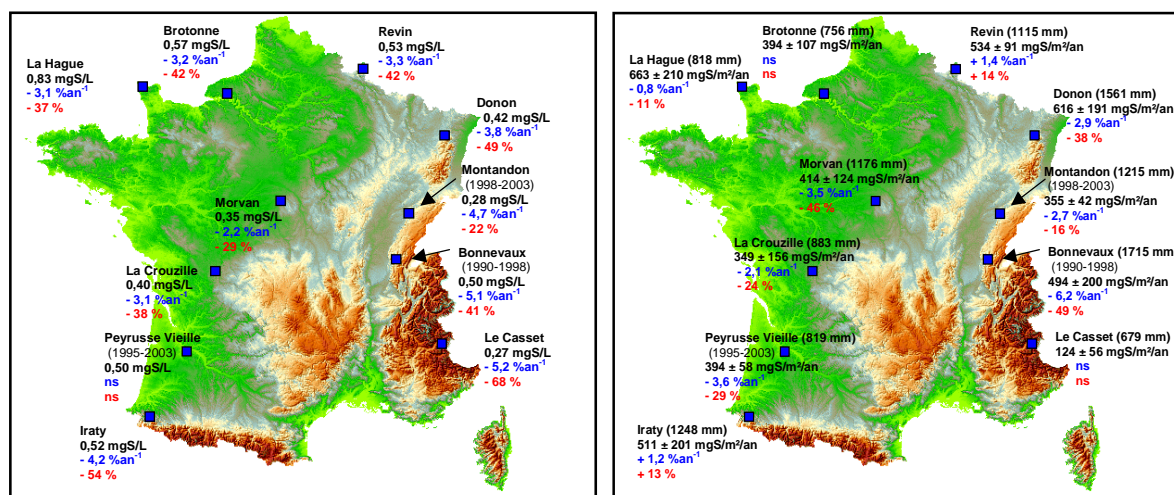
▫ Les concentrations en ions sulfates dans les précipitations reflètent plus ou moins les tendances des concentrations du SO₂ dans l'air ambiant, à savoir qu'elles sont élevées dans les régions « sous le vent » des régions émettrices. Les concentrations en ions sulfates les plus élevées sont rencontrées à La Hague. Les stations proches de la mer sont les plus chargées en ions sulfates puisque nous n'avons pas déduit l'apport en sulfates marins. L'ion SO₄²⁻ est le composé clairement identifié de la pollution industrielle, mais une partie provient de l'enrichissement par les embruns marins.

▫ Les concentrations moyennes en SO₂, sulfates particuliers et en sulfates dans les précipitations les plus faibles sur la période 1990-2003 sont observées au Casset, station d'altitude des Alpes et peu influencée par les masses d'air provenant de régions émettrices (apports anthropiques) du fait de ses caractéristiques orographiques (Charron *et al.*, 1999 ; Plaisance *et al.*, 1996). C'est une station située à l'extrême est de la France, isolée, dans une zone à faible activité humaine et sans apports marins.



Médiane des teneurs en SO₂ et sulfates particulières sur la période d'étude.
 Taux de changement en % .an⁻¹
 Taux de changement en % .période⁻¹
 ns : statistiquement non significatif.

Figure V-1.4 : Tendances des médianes du SO₂ et des sulfates particuliers dans l'air ambiant en France sur la période 1990-2003.



Concentration médiane en SO₄²⁻ (mgS/L) et Déposition humide moyenne (mgS/m²/an)
 Taux de changement en % .an⁻¹
 Taux de changement en % .période⁻¹
 ns : statistiquement non significatif

Figure V-1.5 : Tendances des concentrations médianes dans les précipitations et des dépositions humides moyennes en ions sulfates en France entre 1990 et 2003.

□ Les concentrations en SO₂ et en sulfates particuliers (S_p) sont homogènes à l'intérieur du territoire (Morvan et La Crouzille). Ces deux stations sont sous l'influence des mêmes masses d'air provenant de l'ouest et du nord du territoire et présentent les mêmes caractéristiques géographiques et orographiques. De ce fait, nous avons une homogénéité des teneurs en SO₂ entre ces deux stations.

- Les concentrations en sulfates dans les pluies présentent une certaine homogénéité dans leur distribution spatiale : moyenne de $0,51 \pm 0,1$ mgS/L dans le Sud-ouest, de $0,42$ à $0,45 \pm 0,1$ mgS/L dans le quart Nord-est et de $0,32$ à $0,35 \pm 0,1$ mgS/L dans la zone Est/Sud-est du territoire.
- La répartition géographique des dépôts montre un flux de SO_4^{2-} plus important dans les stations de la Hague, avec une moyenne de 663 ± 210 mgS.m⁻².an⁻¹ (PI = 818 mm), et au Donon avec 616 ± 191 mgS.m⁻².an⁻¹ du fait de la forte pluviométrie (PI = 1561 mm). La station de La Hague est soumise au régime océanique et donc à des apports marins en sulfates très importants. La station d'altitude des Alpes (Le Casset) présente le dépôt moyen le plus faible (124 ± 56 mgS.m⁻².an⁻¹) du fait de son isolement géographique et de la faible pluviométrie (Chapitre V-1.2.1.2).
- Il semblerait qu'il y ait une distribution spatiale des concentrations moyennes en sulfates particulières et SO₂ selon la latitude, avec un gradient positif « Sud-Nord ».
- En considérant les stations de plaine (Brotonne, Revin), de moyenne montagne (Donon, Bonnevaux) et d'altitude (Iraty, Le Casset), les niveaux moyens en ions sulfates diminuent avec l'altitude : gradient altitudinal. Les stations d'altitudes sont moins influencées par les émissions de SO₂ provenant de la vallée (situation orographique) et le processus d'oxydation est moindre du fait des conditions météorologiques.
- Les concentrations en sulfates diminuent lorsqu'on s'éloigne des côtes : gradient Est-Ouest positif.
- Les magnitudes des médianes, P.98 et moyennes des stations ne semblent pas être fortement corrélées avec les caractéristiques (géographiques, orographiques,...) des stations. Il n'y a pas d'indication claire sur l'importance de l'environnement local des stations.

1.2.1.2.2. Etude des taux de changements moyens annuels

Concernant le SO₂, les taux de changement calculés à partir des concentrations moyennes annuelles et des valeurs médianes annuelles diffèrent (Annexe 10, Tableaux 10-1 et 10-2). En effet, lorsque le taux de changement calculé à partir des concentrations moyennes est plus élevé que celui calculé à partir des médianes (Iraty, Morvan, Revin, Brotonne), cela signifie que les concentrations élevées et les valeurs extrêmes décroissent plus vite que les niveaux moyens et inversement. A la station du Casset le taux de changement calculé à partir des valeurs médianes de SO₂ est nul alors que celui obtenu à partir des concentrations moyennes annuelles est négatif et significatif. Ceci signifie que le niveau moyen ne varie pas alors que les concentrations élevées, les valeurs extrêmes diminuent et voient leur fréquence décroître. De plus, la similarité des deux taux de changement entre les concentrations moyennes et les valeurs médianes indique que les valeurs maximales journalières et le bruit de fond évoluent conjointement. A Bonnevaux, les teneurs en SO₂ observées sont bien plus importantes que celles rencontrées dans les autres stations. Le taux de changement élevé s'explique par le fait que les mesures ont été effectuées entre 1990 et 1998, période où les réductions sont les plus importantes.

Les principales conclusions peuvent se résumer ainsi :

▫ **Pour le SO₂**, aucune distribution spatiale cohérente et significative et aucun gradient latitudinal et longitudinal des taux de changement annuels ne sont observés. Le taux maximal est observé dans les stations d'altitude (Iraty et Le Casset) ainsi que dans la moitié nord de la France. **Concernant les sulfates particuliers**, les taux maximaux sont observés dans les stations du Nord (- 5,8 % .an⁻¹ au Morvan). Le taux minimum est rencontré à La Hague avec un taux de - 2,5 % .an⁻¹ sur la période 1990-2002. Aucune distribution spatiale distincte des taux de changement pour les sulfates particuliers sur la période 1990-2003 n'apparaît clairement.

▫ Les taux de réduction sur la période 1990-2003 des **concentrations en SO₂** sont plus importants dans l'est de la France (~ 84%) alors qu'ils sont plus faibles dans l'ouest (~ 72%). Les régions de l'est du territoire sont sous l'influence plus importante des pays de l'Europe centrale où nous observons des taux de réduction des émissions de SO₂ plus importants par rapport aux autres pays avoisinants (Annexe 4). Ceci est corroboré par les cartes des flux transfrontaliers (Annexe 5) où les importations en SO₂ provenant des pays de l'est ont diminué fortement entre 1990 et 2000.

▫ Concernant le SO₂, la classification des taux de changement (T.C) pour toutes les stations est : T.C (P.50) < T.C (moyenne) < T.C (P.98) alors que pour les sulfates particuliers, on obtient : T.C (moyenne) < T.C (P.50) < T.C (P.98). Les concentrations élevées et les valeurs extrêmes sont en très nette régression

▫ Concernant les **concentrations moyennes dans les précipitations en sulfates**, aucune distribution spatiale cohérente des taux de changement n'est observée. Les taux de changement en SO₄²⁻ et nss-SO₄²⁻ étant plus ou moins identiques, la part anthropique des sulfates prédomine et leurs tendances reflètent les tendances des sulfates totaux.

▫ La classification des taux de changement (TC) pour les concentrations en sulfates dans les pluies (T.C (moyenne) < T.C (P.50) < T.C (P.98)) montre que les concentrations élevées et les valeurs extrêmes décroissent moins vite que les niveaux moyens en sulfates.

▫ En regardant les tendances de la pluviométrie et **des dépôts moyens en ions SO₄²⁻** (Annexe 10, Tableaux 10-17), une augmentation des dépôts est observée dans les stations de Revin et Iraty, mais, il est difficile d'expliquer cette augmentation car la pluviométrie augmente aussi, les espèces sont donc lessivées de l'atmosphère en plus grande quantité. L'inverse est constaté à Montandon et Peyrusse-Vieille. Par contre, une augmentation de la pluviométrie et une diminution des dépôts au Donon, Morvan, Bonnevaux, La Hague, Brotonne, La Crouzille et au Casset sont observées, ce qui implique que les espèces en moins grande quantité dans l'atmosphère sont plus abondamment lessivées de la colonne atmosphérique. Nous avons donc moins d'apports en sulfates aux écosystèmes.

1.2.2. Etude des données saisonnières et mensuelles

Dans cette étude, le test saisonnier de Kendall a été appliqué aux moyennes saisonnières (Annexe 11) et mensuelles (Annexe 12) afin d'obtenir les taux de changement annuels (%.an⁻¹). Les taux de changement de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance à 99% des moyennes saisonnières ont également été calculés.

1.2.2.1. Les cycles saisonniers

1.2.2.1.1. Le dioxyde de soufre

Pour la quasi totalité des stations MERA, les concentrations en SO₂ sont maximales durant l'automne et l'hiver (Annexe 15). Elles correspondent aux périodes où les émissions anthropiques sont les plus fortes, provenant essentiellement de l'augmentation des besoins énergétiques (centrale thermique, chauffage,...). C'est au printemps que les concentrations en SO₂ sont minimales. Durant cette période la concentration en espèces acides est maximale dans l'atmosphère. De plus, la forte humidité relative et les températures élevées en cette saison engendrent un taux d'oxydation du SO₂ en acide sulfurique beaucoup plus élevé (Calvert et Stockwell, 1984).

1.2.2.1.2. Les sulfates particuliers

Les concentrations en sulfates particuliers sont maximales au printemps et en été (Annexe 16). Les sulfates particuliers sont issus de l'oxydation du SO₂ (Harrisson, 1987). Pendant la période estivale, on a une augmentation de la capacité oxydante de l'atmosphère car la photochimie y est omniprésente (température et l'humidité relative élevées). D'après les estimations de Calvert et Stockwell (1984), le taux d'oxydation du SO₂ en sulfates particuliers varie de 0,7% par heure pendant la période estivale à 0,12% par heure en hiver. De plus, au printemps, les importations en sulfates particuliers par les flux transfrontaliers sont plus importantes, l'anticyclone atlantique crée une inflexion vers le Nord des trajectoires des masses d'air dans l'ouest en Europe (Fillion *et al.*, 1999). Ces masses d'air passent au-dessus du Royaume-Uni et se chargent en sulfates particuliers. C'est durant l'hiver que les concentrations en sulfates particuliers sont minimales lorsque les concentrations en dioxyde de soufre sont maximales.

1.2.2.1.3. Les concentrations en sulfates dans les précipitations

Nous présentons, sur la Figure V-1.6, l'évolution temporelle des concentrations mensuelles de la station de Peyrusse-Vieille uniquement car cette évolution est commune et caractéristique de toutes les autres stations du dispositif.

Les concentrations maximales sont observées (Figure V-1.6) au printemps et durant la période estivale. En effet, du fait des conditions de températures et hygrométriques favorables, l'oxydation du dioxyde de soufre par le radical OH^\bullet , en acide sulfurique, est maximale durant cette période, ainsi que l'impact de l'anticyclone atlantique. Les équations des chaînes de réactions que subit le SO_2 en phase gazeuse sont mentionnées dans le chapitre I-2.1.2 (Equation 13).

1.2.2.1.4. Les dépositions humides en sulfates

Précédemment, il a été vu que les concentrations maximales étaient observées au printemps et durant la période estivale. Les dépôts humides en sulfates sont maximums au printemps et à l'automne, (période pluvieuse) et minimums pendant les mois à faible pluviosité (janvier et période estivale). La saisonnalité est attribuée aux variations saisonnières de la hauteur des précipitations.

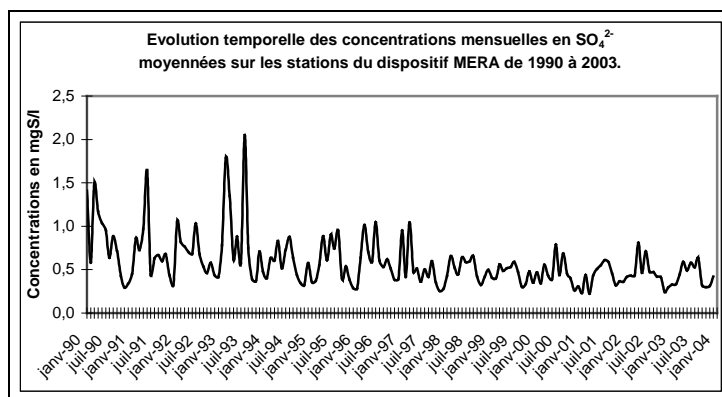


Figure V-1.6 : Evolution temporelle des concentrations mensuelles en sulfates dans les précipitations moyennées sur les stations du dispositif MERA (1990-2003)

1.2.2.2. Evènements particuliers

La Figure V-1.7 donne l'évolution temporelle des concentrations mensuelles en SO_2 et sulfates particulaires dans l'air ambiant à Bonnevaux entre 1990 et 1997. Ces observations sont caractéristiques à toutes les stations du dispositif MERA.

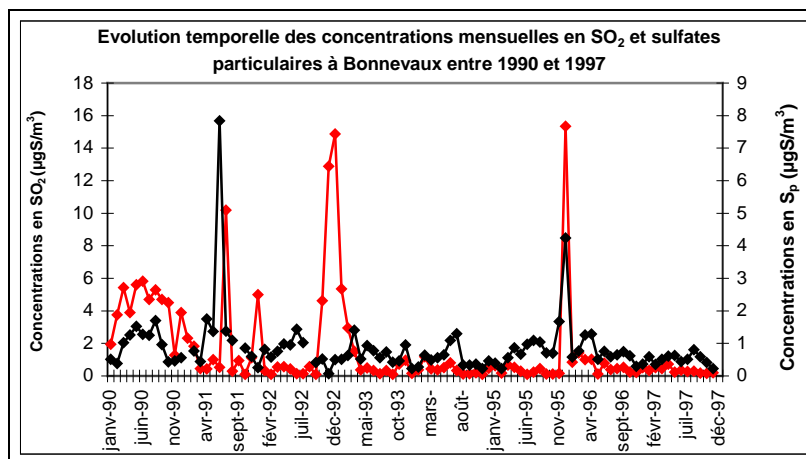


Figure V-1.7: Evolution temporelle des concentrations mensuelles en SO_2 et sulfates particulaires (S_p) à la station de Bonnevaux entre 1990 et 1997.

1.2.2.2.1. Le dioxyde de soufre

Sur la Figure V-1.7, quatre pics en SO₂ apparaissent clairement durant l'été 1991, en décembre 1991, en novembre-décembre 1992 et en décembre 1995. Ces quatre pics sont communs à chacune des stations du dispositif sachant qu'aucune modification de la mesure n'est intervenue sur ces périodes et que les vérifications au laboratoire d'analyses ont confirmé les résultats. L'Annexe 15 montre l'évolution temporelle des concentrations journalières en SO₂ en France et les fortes teneurs en SO₂ enregistrées dans l'air ambiant durant ces mêmes périodes. Grâce aux données météorologiques (Annexes 21 et 22), il est confirmé que ces hivers (1991, 1992 et 1995) ont été froids et neigeux. Des températures moyennes en dessous des normales saisonnières ont été enregistrées; cette « vague de froid » a en particulier touché le nord du territoire (CITEPA, 2003). Les faibles températures engendrent une mauvaise dispersion des polluants et de fortes émissions de SO₂ dues à l'utilisation accrue du chauffage. L'anticyclone de Sibérie engendre des courants continentaux amenant des masses d'air polluée. En 1991, nous avons une faible pluviométrie, 720 mm au lieu de 1350 mm en moyenne nationale, il y a donc, cumul des polluants dans l'atmosphère et peu de lavage de la colonne verticale atmosphérique. Depuis 1996, nous n'observons plus de pics de SO₂ aussi conséquents.

Une autre cause probable des niveaux élevés en SO₂ concerne les éruptions volcaniques. En effet, lors d'une éruption volcanique des millions de tonnes d'aérosols divers (poussières, composés soufrés, HCl) sont propulsés en haute atmosphère et ce nuage peut parcourir plusieurs fois le tour du globe. Les éruptions volcaniques émettent principalement de la vapeur d'eau, du CO₂, du SO₂, de l'acide chlorhydrique (HCl) et de l'acide fluorhydrique (HF) initialement piégés dans la croûte terrestre. Une fois émis dans l'atmosphère, ces gaz et particules contribuent aux pluies acides et affectent notablement la stratosphère. Ces constituants sont émis par des processus de sublimation à partir du dégazage du magma, dus à l'interaction entre le fluide volcanique et les parois rocheuses, traversées par la montée de celui-ci vers la surface terrestre. Ceci a été le cas durant l'été 1991 avec l'éruption explosive majeure du Pinatubo aux Philippines. Cette même année, en Islande, l'Hekla a connu une éruption explosive à effusive en 1991 (Annexe 15-4). Cette hypothèse est confortée par la valeur du ratio Cl/Na⁺ élevée dans les différentes stations du dispositif MERA (Chapitre V-3).

1.2.2.2.2. Les sulfates particuliers

Deux pics de sulfates particuliers (Figure V-1.7) sont observés durant l'été 1991 et en décembre 1995. Ces deux pics sont communs à chacune des stations du dispositif. En Annexe 16, les Figures 16-1 à 16-3 montrent l'évolution temporelle des concentrations journalières en sulfates particuliers en France pour les années 1991, 1995 et 1996 et de fortes teneurs sont enregistrées dans l'air ambiant. Ces concentrations élevées sont à mettre en parallèle avec celles observées pour le SO₂ durant ces mêmes périodes. En effet, les teneurs en sulfates particuliers sont le résultat des émissions directes et de la formation d'aérosols secondaires par oxydation du SO₂ émis.

Ces teneurs en SO₂ élevées ont donné par conséquent des teneurs en sulfates élevées après oxydation durant la période « chaude ». Les fortes concentrations rencontrées durant le printemps 1996 sont la conséquence de l'oxydation du SO₂ fortement émis en décembre 1995.

1.2.2.2.3. Les sulfates dans les précipitations

De fortes teneurs en SO₂ et donc une quantité de précurseurs plus importante, donnent après oxydation des quantités plus importantes en ions SO₄²⁻ dans les précipitations. Des épiphénomènes (Figure V-1.6) sont observés en 1991, 1993, 1996, 1997 et 2003. En été 1991, nous enregistrons des concentrations plus importantes en ions SO₄²⁻ dans les précipitations. Les dépositions en sulfates sont minimales en 1991, elles sont dues à un déficit pluvieux important. Les concentrations en sulfates ont des valeurs plus élevées en 1993, du fait d'un hiver froid et neigeux. Les dépôts sont donc importants cette année là. En 1996, en raison de concentrations en SO₂ plus élevées et d'une faible pluviométrie, les précipitations moins nombreuses ont entraîné les polluants acidifiants accumulés pendant des périodes longues dans l'atmosphère, les concentrations en sulfates augmentent légèrement. Les concentrations en sulfates sont minimales en 1997. Cet élément est associé à NO₃⁻ et NH₄⁺ et l'évolution de sa teneur annuelle suit généralement celle de ces deux éléments (Chapitres V-2.3.1.1.2 et V-2.3.2.1.2) : valeurs élevées de pH (Chapitre V-4.1) au printemps 1997 ainsi que des teneurs minimales en NO₃⁻ et NH₄⁺. D'après le bulletin climatique annuel publié par le Service Central d'Exploitation de la Météorologie, l'année 1997 (Annexe 21, indice NAO négatif) a été marquée par une extrême douceur (peu d'émissions de SO₂) et d'un été très pluvieux (lessivage de la colonne verticale atmosphérique maximum). Les masses d'air proviennent majoritairement du secteur Sud (teneurs en Ca²⁺ et K⁺ élevées, Chapitre V-3.1), donc, issues de régions peu polluées ; ce qui peut expliquer que les dépositions en sulfates sont minimales en 1997. Puis, l'année 2003 a connu un grand déficit pluvieux, en particulier de mai à octobre, et d'un été « caniculaire » d'où des dépositions en sulfates minimales.

1.2.2.3. Etude des tendances saisonnières (Annexe 11)

Le Tableau V-1.3, récapitule les concentrations moyennes nationales (moyenne effectuée à partir de toutes les stations) et les taux de changement moyens annuels par saison pour le SO₂, sulfates particuliers dans l'air ambiant et pour les sulfates dans les précipitations.

Les **teneurs en SO₂** les plus élevées sont rencontrées durant les mois d'automne-hiver alors que c'est au printemps que l'on observe les teneurs maximales **en sulfates particuliers**. Concernant les taux de changement annuels moyens pour le SO₂ (Annexe 11, Tableau 11-1), ils varient de - 5,8 ± 3,9 %.an⁻¹ (hiver) à - 4,5 ± 3,2 %.an⁻¹ (été) alors que pour les sulfates particuliers (Annexe 11, Tableau 11-2), le taux maximal est observé durant le printemps (- 7,6 ± 1,4 %.an⁻¹) et le taux minimum en automne.

Les concentrations en SO₂ étant maximales durant l'automne et l'hiver, l'impact des politiques de réduction des émissions de SO₂ anthropiques (centrale thermique, procédés industriels, chauffage...) est plus fort durant ces saisons.

Les **concentrations** (Annexe 11, Tableau 11-7) et **dépôts en nss-SO₄²⁻** (Annexe 11, Tableau 11-8) les plus élevées sont rencontrées au printemps. Concernant les taux de changement annuels moyens pour les concentrations en nss-SO₄²⁻, ils varient de - 4,5 ± 2,2 %.an⁻¹ (hiver) à - 1,8 ± 2,9 %.an⁻¹ (été) alors que pour les dépôts, ils varient de - 2,7 ± 3,6 %.an⁻¹ (hiver) à - 1,3 ± 3,9 %.an⁻¹ (automne) même si la pluviométrie augmente. Les concentrations en SO₂ étaient maximales en hiver et une réduction maximale des teneurs en SO₂ était observée en hiver, ceci pouvant expliquer la réduction maximale des teneurs en sulfates observée en hiver. Pour chaque saison, une tendance croissante de la pluviométrie ainsi qu'une tendance décroissante des valeurs de dépôts humides sont observées comme vu précédemment.

Tableau V-1.3 : Concentrations moyennes en SO₂, taux de changement moyens annuels, taux de changement annuels minimum et maximum et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

		Concentrations dans l'air ambiant		Précipitations nss-SO ₄ ²⁻		Pluviométrie
		SO ₂	Sulfates particuliers	Concentrations	Dépôts	
Unités		µgS.m ⁻³	µgS.m ⁻³	mgS.L ⁻¹	mgS.m ⁻² .an ⁻¹	mm
Période d'étude		1990-2003	1990-2003	1990-2003	1990-2003	1990-2003
Nb de données		42610	41966	20111	20111	20111
Hiver	Moyenne	1,41 ± 0,94	0,72 ± 0,29	0,51 ± 0,18	78 ± 36	236 ± 81
	%.an ⁻¹	- 5,8 ± 3,9	- 3,7 ± 2,9	- 4,5 ± 2,2	- 2,7 ± 3,6	+ 4,2 ± 5,7
	Min %.an ⁻¹	- 7,2	- 6,1	- 6,3	- 4,5	+ 2,0
	Max %.an ⁻¹	- 3,6	- 2,3	- 4,5	+ 5,1	+ 10,2
Printemps	Moyenne	1,12 ± 0,84	1,00 ± 0,26	0,62 ± 0,12	127 ± 42	273 ± 108
	%.an ⁻¹	- 5,3 ± 3,2	- 4,6 ± 3,6	- 2,4 ± 3,4	- 2,0 ± 3,7	+ 2,9 ± 3,7
	Min %.an ⁻¹	- 7,6	- 6,0	- 4,9	- 4,6	- 0,8
	Max %.an ⁻¹	- 3,9	- 2,3	- 0,5	+ 4,8	+ 10,1
Été	Moyenne	1,19 ± 0,93	0,86 ± 0,21	0,56 ± 0,15	118 ± 33	271 ± 94
	%.an ⁻¹	- 4,5 ± 3,2	- 3,8 ± 1,4	- 1,8 ± 2,9	- 1,9 ± 3,1	+ 2,4 ± 4,7
	Min %.an ⁻¹	-5,6	- 4,6	- 5,2	- 3,7	+ 0,7
	Max %.an ⁻¹	0	- 1,8	+ 0,5	+ 1,6	+ 9,6
Automne	Moyenne	1,83 ± 1,26	0,60 ± 0,21	0,32 ± 0,10	89 ± 33	392 ± 105
	%.an ⁻¹	- 5,7 ± 2,7	- 2,4 ± 2,3	- 2,2 ± 1,5	- 1,3 ± 3,9	+ 2,6 ± 4,6
	Min %.an ⁻¹	- 6,9	- 5,3	- 3,9	- 5,2	- 1,3
	Max %.an ⁻¹	- 1,3	+ 4,8	- 1,2	+ 7,1	+ 7,5

Concernant le SO₂ (Annexe 11, Tableau 11-1) en hiver, les taux sont homogènes dans la moitié Nord de la France (- 5,8 %.an⁻¹). En automne, les taux de changement sont homogènes et élevés dans la moitié Nord (- 6,6 %.an⁻¹ en moyenne).

Pour les sulfates particuliers (Annexe 11, Tableau 11-2), en automne, les taux de changement sont homogènes dans la moitié Nord (- 3,5 %.an⁻¹). Aucune distribution spatiale significative des taux de changement saisonniers n'est observée pour le SO₂ et les sulfates particuliers.

Concernant les **concentrations en nss-SO₄²⁻** (Annexe 11, Tableau 11-7), en hiver, les taux sont assez homogènes en France. Au printemps, les taux sont homogènes dans le quart Nord-est (- 4,8 %.an⁻¹). En automne, les taux de changement sont homogènes dans la moitié Nord (- 2,5 %.an⁻¹ en moyenne).

Concernant les **dépôts humides en nss-SO₄²⁻** (Annexe 11, Tableau 11-8), aucune distribution spatiale significative des taux de changement saisonniers pour les dépôts humides en nss-SO₄²⁻ n'est observée. Ces taux sont attribués principalement aux variations saisonnières de la hauteur des précipitations pour chacune des stations (Annexe 11, Tableau 11-4).

1.2.3. Relation Concentrations – Emissions

1.2.3.1. Concentrations – Emissions nationales

Si l'on considère les coefficients de corrélation obtenus entre les émissions nationales totales de SO₂ et **les concentrations en SO₂ dans l'air ambiant** relevées en chaque station (Annexe 18-4), on obtient un R² variant de 0,48 à Iraty à 0,79 au Donon. Si l'on considère les concentrations moyennes nationales, on obtient un R² de 0,75. Le Tableau 18-1 (Annexe 18) relate les coefficients de corrélation obtenus entre les émissions de SO₂ selon les secteurs d'activités et les concentrations moyennes nationales dans l'air en SO₂. De par cette étude, nous ne distinguons pas de secteurs d'émissions ayant une corrélation dominante avec les teneurs mesurées dans l'air ambiant. Au niveau national, deux secteurs « Transformation d'énergie » (R² = 0,70) et « Industries manufacturières » (R² = 0,74) se détachent légèrement et à l'inverse le secteur « Autres transports » (R² = 0,31) présente un faible R². A Revin, nous obtenons une corrélation très significative entre les teneurs en SO₂ mesurées et les secteurs « Transformation d'énergie » (R² = 0,91) et « Industries manufacturières » (R² = 0,92). En général, nous obtenons les R² les plus élevés pour les stations de Donon, Revin et Morvan. Ceci mettant en évidence que ces stations du Nord du territoire sont des régions particulièrement exposées aux sources de SO₂ (résidentiel, industries, transformation d'énergie...).

Concernant **les concentrations en sulfates particuliers dans l'air ambiant**, on obtient un R² variant de 0,20 au Casset (concentrations en sulfates particuliers faibles) à 0,94 au Morvan. Si nous considérons les concentrations moyennes nationales, nous obtenons un R² de 0,76. La relation entre les émissions anthropiques de SO₂ et les concentrations en sulfates particuliers peut être significativement différente de la linéarité, ceci met en évidence la complexité des processus de transformation chimique et physique au sein de l'atmosphère ou de l'existence d'émissions naturelles non négligeable. Les raisons chimiques sont, par exemple, les variations de concentrations en radicaux OH[•] engendrées par les variations d'émissions en NO_x, ceci influençant la transformation du SO₂ en sulfates particuliers (Leck *et al.*, 1989). Au niveau national (Annexe 18-1), les secteurs : « Transformation d'énergie » (R² = 0,59) et « Industries manufacturières » (R² = 0,60) sont particulièrement bien corrélés.

Au Morvan, une corrélation très significative entre les teneurs en sulfates particulières mesurées et les secteurs « Transformation d'énergie » ($R^2 = 0,91$) et « Industries manufacturières » ($R^2 = 0,95$) apparaît clairement. En général, nous avons les R^2 les plus élevés pour les stations de Morvan, La Hague et la Crouzille de par la proximité de la mer engendrant des apports de sulfates marins.

Si l'on considère les coefficients de corrélation obtenus entre les émissions nationales totales de SO_2 et **les concentrations en nss- SO_4^{2-} dans les précipitations** (Annexe 18, Tableau 18-4), le R^2 varie de 0,12 au Casset à 0,92 à Revin sur la période 1990-2003 (A noter un coefficient R^2 de 0,84 à la Crouzille sur la période 1980-2002). Si l'on compare aux concentrations moyennes nationales, nous obtenons $R^2 = 0,83$ ($R^2 = 0,70$ avec les ions SO_4^{2-}). Les valeurs R^2 les plus élevées sont rencontrées dans les régions de la moitié Nord, régions exposées à des apports en SO_2 plus importants (Donon, Revin, Morvan, Brotonne). Ceci est en accord avec les teneurs élevées en SO_2 dans l'air ambiant. Le Tableau 18-3 relate les coefficients de corrélation obtenus entre les émissions de SO_2 selon les secteurs d'activités et les concentrations moyennes nationales en SO_4^{2-} et nss- SO_4^{2-} dans les précipitations. Au niveau national, trois secteurs « Transformation d'énergie » ($R^2 = 0,70$), « Industries manufacturières » ($R^2 = 0,72$) et « Transport routier » ($R^2 = 0,74$) présentent une corrélation significative.

En considérant les coefficients de corrélation obtenus entre les émissions totales de SO_2 en France et les concentrations médianes, moyennes et P.98 en SO_2 , sulfates particuliers et en ions SO_4^{2-} et nss- SO_4^{2-} (Tableau V-1.4), il apparaît clairement que la réduction des concentrations en SO_2 , en sulfates particuliers et des concentrations en sulfates dans les précipitations est fortement corrélée à la réduction des émissions de SO_2 , politique commencée à la fin des années 1980. Cette réduction affecte surtout les niveaux en SO_2 dans l'air ambiant et les P.98 en particulier. Les valeurs médianes et moyennes sont moins sensibles aux changements d'émissions.

Les teneurs en sulfates dans les précipitations sont issus de l'oxydation du SO_2 émis en particulier par les deux secteurs « Transformation d'énergie » et « Industries manufacturières ». Les diminutions sont liées notamment à la consommation d'énergie primaire et aux combustibles soufrés, en particulier dans les deux secteurs « Transformation d'énergie » et « Industries manufacturières » qui montrent des taux de réduction sur la période 1990-2003 (Annexe 9) des plus importants (- 65% et - 72% respectivement).

Tableau V-1.4 : Comparaison entre les taux de changement annuels (T.C) et les coefficients de corrélation R^2 obtenus entre les émissions totales de SO_2 en France et les concentrations médianes, moyennes et P.98 en SO_2 , sulfates particuliers et en ions SO_4^{2-} et nss- SO_4^{2-} .

	SO_2			Sulfates particuliers			SO_4^{2-}			nss- SO_4^{2-}		
	P.50	Moyenne	P.98	P.50	Moyenne	P.98	P.50	Moyenne	P.98	P.50	Moyenne	P.98
T.C (%.an ⁻¹)	- 6,1 ± 2,2	- 6,4 ± 2,8	- 7,8 ± 2,3	- 5,2 ± 1,8	- 4,4 ± 2,3	- 6,8 ± 1,1	- 3,4 ± 1,8	- 3,0 ± 1,6	- 4,5 ± 1,8	- 3,5 ± 1,6	- 3,3 ± 0,6	- 4,6 ± 0,8
R²	0,43	0,75	0,88	0,76	0,76	0,80	0,62	0,70	0,80	0,55	0,83	0,85

1.2.3.2. Concentrations – Emissions de la zone EMEP

Si l'on considère désormais les émissions totales de SO₂ de la zone EMEP (Annexe 18, Tableau 18-5) et les teneurs en SO₂, nous obtenons un R² variant de 0,35 (Iraty) à 0,82 (Revin). Les R² maximums sont observés pour les stations du Nord et de l'Est. Ils sont supérieurs à ceux calculés à partir des émissions nationales (Revin, Donon, Le Casset et Morvan). Ces régions semblent donc plus sous l'influence des émissions européennes que françaises.

Il a été observé précédemment (Partie 1.2.1.2.2.) un gradient positif « Ouest-Est » des taux de réduction des teneurs en SO₂ dans l'air ambiant, mettant en évidence que ces régions sont sous influence plus importante des pays de l'Europe centrale. Au niveau national, un R² de 0,60 a été calculé. Cette corrélation est moins importante que celle obtenue à partir des émissions nationales. Nous obtenons un R² entre les teneurs en sulfates particulaires et les émissions européennes de SO₂, variant de 0,13 (Le Casset) à 0,82 (Morvan) et au niveau national, nous avons R² = 0,52. Tous les R² sont inférieurs à ceux obtenus entre les émissions françaises de SO₂ et les teneurs en sulfates particulaires.

Entre les teneurs en sulfates dans les précipitations et les émissions de SO₂ (Annexe 18, Tableau 18-5), R² varient de 0,20 (Le Casset) à 0,86 (Revin). Les R² maximums sont observés pour les stations de la moitié Nord. Au niveau national, un R² de 0,54 (ions SO₄²⁻) et de 0,56 (ions nss-SO₄²⁻) est obtenu. Concernant les ions SO₄²⁻, les R² sont inférieurs à ceux obtenus à partir des émissions françaises pour chacune des stations, mais des valeurs supérieures à ceux obtenus à partir des émissions nationales pour les ions nss-SO₄²⁻ à La Hague, Morvan et Brotonne.

En résumé, les concentrations en SO₂ et sulfates particulaires dans l'air ambiant diminuent plus fortement que les émissions nationales de SO₂ (- 3,3 % an⁻¹). La combinaison des fortes réductions des émissions de SO₂ dans les pays limitrophes (Annexe 5), les pays de l'Est (transport à longue distance) et en France en sont la principale explication. Les concentrations en sulfates dans les précipitations présentent un taux de changement proche de celui des émissions nationales de SO₂. Les fortes réductions des émissions de SO₂ dans les pays limitrophes ont moins d'influence sur les réductions de sulfates dans les précipitations par rapport aux réductions des émissions de SO₂ observées en France.

1.2.4. A l'échelle continentale

La comparaison des résultats trouvés dans notre étude avec des données d'autres pays se heurte au problème de la densité de sites très différent d'un pays à l'autre. Les taux de réduction observés pour le SO₂ et les sulfates particulaires dans d'autres zones rurales (Tableau V-1.4) sont semblables à ceux calculés dans les stations du dispositif MERA.

Sur la période 1978-2002, un taux de réduction de 72% est obtenu pour le **SO₂** à La Crouzille et de 99% à La Hague. Hayman *et al.* (2004) observent un taux de 91% dans la station d’Eskdalemuir en Angleterre.

Concernant les **sulfates particuliers**, sur la période 1978-2002, un taux de changement annuel de - 2,6 % .an⁻¹ est obtenu à La Crouzille et de - 3,8 % .an⁻¹ à La Hague. Hayman *et al.* (2004) obtiennent un taux de - 1,0 % .an⁻¹ dans la station d’Eskdalemuir en Angleterre. Pour les stations françaises du quart Nord-est (zone à proximité de la Belgique), des taux de changement annuels de - 5,1 % .an⁻¹ (Donon) et - 4,0 % .an⁻¹ (Revin) sont calculés. Les taux entre Revin et les stations belges sont du même ordre de grandeur. Il faut rappeler que c’est, durant la période 1980-1990, que les taux de réductions en SO₂ ont été les plus forts, il est donc normal que les taux de changement annuels calculés pour les stations françaises (1990-2003) soient moins importants que ceux observés sur les autres périodes.

Tableau V-1.5: Taux de réduction pour les concentrations en SO₂ et sulfates particuliers dans l’air ambiant observés dans d’autres stations rurales.

Pays	Auteurs	Période d’étude	SO ₂ (%.période ⁻¹)	Sulfates particuliers (%.an ⁻¹)
Allemagne	Arends <i>et al.</i> (1997)	1978-1991		- 3,0
Allemagne	Gauger <i>et al.</i> (2003)	1987-1995	- 77	
Allemagne	Zimmermann <i>et al.</i> (2003)	1986-1999	- 89	
Angleterre	Hayman <i>et al.</i> (2004)	1978-2003	- 91	- 1,0
Angleterre	Hayman <i>et al.</i> (2004)	1990-2003	- 67	- 2,8
Belgique	Arends <i>et al.</i> (1997)	1978-1991		- 3,3
Finlande	Ruoho-Airola <i>et al.</i> (2003)	1990-2000	- 60	
Pays-Bas	Arends <i>et al.</i> (1997)	1978-1991		- 3,5
Rép. Tchèque	Hunova <i>et al.</i> (2004)	1993-2001	- 80	
Suisse (<1000m)	NABEL (2003)	1991-2002	- 74	
France	Cette étude (2005)	1990-2003	- 83	- 4,4

Pour les concentrations en **SO₄²⁻** dans les précipitations (Annexes 13 et 14), il apparaît sur le plan national une concentration moyenne en sulfates de 0,50 mgS/L sur la période 1990-2003. Cette valeur est bien inférieure à celles données dans différentes études menées dans d’autres pays, exceptions faites de la Suisse, pays qui émet peu de SO₂ et aux caractéristiques orographiques particulières l’isolant des masses d’air polluées, de l’Alaska, régions particulières du globe, et du Canada. Sur la période 1991-1992, une concentration moyenne de 0,70 mgS/L est obtenue pour les stations du Nord-est de la France. Cette valeur est inférieure aux 0,99 mgS/L donnée par Sanusi *et al.* (1996) sur cette même période. Concernant les concentrations corrigées de la fraction marine, et au niveau national, une concentration moyenne en nss-SO₄²⁻ de 0,43 mgS/L sur la période 1990-2003 est atteinte. Cette valeur est proche de celle obtenue par Stedman (1990) en 1988 (0,64 mgS/L) en Angleterre due à la proximité et la similitude des deux pays. En ce qui concerne les taux de changement pour nss-SO₄²⁻, nous avons obtenu un taux de changement annuel de - 3,3 % .an⁻¹, soit une réduction de 44%, résultats proches de ceux obtenus par Hayman *et al.* (2004) avec - 3,14 % .an⁻¹ en Angleterre entre 1986 et 2002 et au Japon (Seto *et al.*, 2002) avec - 3,6 % .an⁻¹ sur la période 1989-1998.

Sur la période 1990-2003, il a été mesuré en France un **dépôt moyen en ions SO_4^{2-}** de 450 mgS/m²/an (Pl : 1090 mm), un taux de changement moyen annuel de - 2,2%.an⁻¹ soit une diminution de 29% des retombées en SO_4^{2-} et une augmentation de 22% pour la pluviométrie. Ce dépôt moyen est proche de celui donné par Ulrich *et al.* (2002) en France (500 mgS.m⁻².an⁻¹) sur la période 1993-1998. Par contre, Herckes *et al.*(2002) donnent une valeur de dépôt de 1540 mgS.m⁻².an⁻¹ (Pl = 1265 mm) pour une station des Vosges en 2000, dépôt humide bien supérieur à celui obtenu pour le Donon (Vosges) en 2000 avec 511 mgS/m²/an et une pluviométrie de 1698 mm. Les dépôts observés en France sont bien inférieurs aux dépôts moyens observés en Italie du Nord (786 mgS.m⁻².an⁻¹), en Autriche (540 mgS.m⁻².an⁻¹), en Allemagne (1040 mgS.m⁻².an⁻¹, Pl = 1068 mm) et en République Tchèque (5350 mgS.m⁻².an⁻¹), mais supérieurs à celui obtenu en Suisse en 2002 (262 mgS.m⁻².an⁻¹) pour les stations dont l'altitude est inférieure à 1000m (Pl = 990 mm). Le taux de changement national obtenu, lors de cette étude, est inférieur aux taux donnés dans la littérature : - 61% en Allemagne entre 1992 et 2000 avec une diminution de 8% de la pluviométrie, et, - 33% en Norvège entre 1983 et 1996. Par contre, aux Etats-Unis, Zeller *et al.* (2000) donnent deux taux de changement positifs (+ 24% et + 2%) sur la période 1986-1994. En ce qui concerne les ions nss- SO_4^{2-} , un dépôt moyen de 431,0 mgS.m⁻².an⁻¹ et un taux de changement moyen annuel de - 2,4%.an⁻¹ sont obtenus entre 1990 et 2003. En Finlande, Vuorenmaa (2004) avance un dépôt moyen de 191 mgS.m⁻².an⁻¹ entre 1991 et 2000. En Allemagne, Gauger *et al.* (2003) donnent un taux de changement annuel de - 5,4%.an⁻¹ entre 1987 et 1995 et Seto *et al.* (2002, 2004) obtiennent - 2,9%.an⁻¹ au Japon sur la période 1989-1998.

1.2.5. Comparaison avec les charges critiques

La charge critique est définie comme « une estimation quantitative de l'exposition à un ou plusieurs polluants en dessous de laquelle des effets nocifs significatifs sur des éléments sensibles spécifiés de l'environnement n'apparaissent pas dans l'état actuel des connaissances ». Le concept de charge critique permet ainsi de définir les mesures à prendre en matière de réduction des pollutions atmosphériques transfrontalières sous l'égide de la convention de Genève (Hettelingh *et al.*, 1995). Pour chaque pays ou région, des seuils d'apports de polluants (acidifiants et/ou eutrophisants) qui ne causent pas à terme de dommages irréversibles pour les récepteurs environnementaux existent.

Différents facteurs de l'environnement (types de substrat, sol, végétation, formation superficielle) ont été mis en relation avec la composition chimique des eaux de surface des Ardennes françaises. Pour 36 bassins versants, les charges critiques d'acidité ont été calculées (Février *et al.*, 1999). Les résultats obtenus ont mis en évidence les zones susceptibles d'être perturbées par un apport excessif de polluants atmosphériques acides. Les charges critiques d'acidité dans les Vosges ont été calculées et des cartes ont été tracées (Party *et al.*, 1995). Si le flux de polluant est supérieur à la charge critique sur un site donné, celui-ci est endommagé ou le sera probablement à terme.

La comparaison des cartes de charges critiques avec des cartes de dépôts permet donc de déterminer les zones où la probabilité d'impact est la plus grande. Mais ni la charge critique, ni son dépassement ne permettent de prédire l'ampleur de l'effet attendu.

Le calcul de la charge critique en soufre acidifiant prend en compte succinctement : l'altération des minéraux du sol et de la roche en cations basiques (BC_w), les dépôts atmosphériques de cations basiques (BC_{dep}), les prélèvements par la végétation de cations basiques (BC_u) ainsi que le rapport Al/BC maximal tolérable dans la solution de sol (Probst *et al.*, 1990, 1995 ; Moncoulon *et al.*, 2004). **Nous pouvons comparer les dépôts moyens en SO_4^{2-} avec la charge critique du soufre acidifiant, $CL_{max}(S)$.** L'équation de calcul des charges critiques en soufre (keq/ha/an) est la suivante :

$$CL_{max}(S) = BC_w + BC_{dep} - BC_u - ANC_{lessivage\ critique}$$

avec

BC_w et BC_u prennent en compte les éléments minéraux cités : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+

$BC_{dep} = nss-Ca^{2+} + nss-Mg^{2+} + nss-K^+$

$ANC_{lessivage\ critique} = -Q [H^+]_{critique} - [Al]/[BC]_{critique} \times 1,5 (BC_w + BC_{dep} - BC_u)$,

Q : flux d'eau drainé annuel.

Appliqués aux stations du dispositif MERA, les résultats des dépôts moyens en SO_4^{2-} , les valeurs $CL_{max}(S)$ et les taux de changement annuels obtenus par le test de Mann-Kendall sont récapitulés dans le Tableau V-1.6. Il ressort clairement que **les dépôts soufrés sont bien inférieurs à $CL_{max}(S)$ et qu'aucun dépassement de la limite n'est observé.**

Tableau V-1.6 : Comparaison des dépôts moyens annuels en soufre dans les stations MERA avec $CL_{max}(S)$ et taux de changement moyens annuels (%.an⁻¹) obtenus par le test de Mann-Kendall entre 1990 et 2003.

STATIONS	Période	Dépôt moyen (keq/ha/an)	Dépôt annuel Minimum (keq/ha/an)	Dépôt annuel Maximum (keq/ha/an)	Taux de changement (%.an ⁻¹)	$CL_{max}(S)$ (keq/ha/an)
Donon	1990-2003	0,385 ± 0,119	0,215 en 2003	0,577 en 1993	- 2,9	1,21
Revin	1990-2003	0,334 ± 0,057	0,248 en 1999	0,395 en 1995	+ 2,3	6,04
Morvan	1990-2003	0,259 ± 0,077	0,111 en 2003	0,381 en 1994	^a - 3,5 ⁺	13,08
Montandon	1998-2003	0,222 ± 0,026	0,189 en 2003	0,251 en 1999	- 0,9	75,28
Bonnevaux	1990-1998	0,308 ± 0,125	0,251 en 1997	0,471 en 1993	- 6,2	75,28
La Hague	1990-2002	0,415 ± 0,131	0,314 en 1992	0,577 en 1990		
Brotonne	1990-2003	0,246 ± 0,067	0,145 en 2003	0,355 en 1992	- 0,9	72,37
Iraty	1990-2003	0,320 ± 0,126	0,136 en 1991	0,675 en 1993	+ 1,2	1,52
P.Vieille	1995-2003	0,246 ± 0,036	0,184 en 2003	0,306 en 1998	- 3,1 ^{***}	5,10
La Crouzille	1990-2002	0,218 ± 0,098	0,139 en 1995	0,349 en 1993	- 2,0	3,52
Le Casset	1990-2003	0,132 ± 0,035	0,077 en 1991	0,211 en 2000	0	13,08

^a Niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ^{***} ; 0,01^{**} ; 0,05^{*} ; 0,1⁺ ; > 0,1.

Si l'on applique le test de Mann-Kendall aux dépôts moyens en SO_4^{2-} , le taux de changement annuel est minimum à Bonnevaux avec un taux de $-6,2 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ sur la période 1990-1998 ou de $-3,5 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ au Morvan si l'on considère la période 1990-2003, et le taux est maximum à Revin avec $+2,3 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$. Seules les stations de Revin et d'Iraty ont un taux de changement croissant. Précédemment, il a été montré que les dépôts moyens au niveau national en SO_4^{2-} sur la période 1990-2003 présentaient un taux de $-2,2 \pm 2,2\% \cdot \text{an}^{-1}$, ce résultat est concordant avec les tendances observées pour les charges critiques du soufre acidifiant.

Ces résultats doivent être modulés car les données de dépôts ne représentent que les dépôts humides et sur sol nu, et non l'effet sur des forêts, par exemple. Ceci ne donne donc qu'une valeur minimale de dépassement s'il en est.

2. Evolution des composés azotés en France sur la période 1990-2003

2.1. Les émissions en composés azotés

2.1.1. Les émissions nationales

2.1.1.1. Les émissions d'oxydes d'azote

Les données des émissions nationales (1220 kt en 2003, Annexe 2) obtenues auprès du CITEPA, nous ont permis de calculer les tendances et taux de changement (Annexe 9, Tableau 9-1) des émissions de NO_x. Les émissions de NO_x présentent un taux de changement de - 2,0 % .an⁻¹ ($\alpha = 0,001$) en France sur la période 1990-2003 (Annexe 3). Sur la période 1980-1990, le taux n'est que de - 0,6 % .an⁻¹ ($\alpha > 0,1$). Entre 1990 et 2003, la réduction des émissions de NO_x est de 33% ($\alpha = 0,001$).

Les émissions de NO_x restent dominées par le transport routier (49%) bien que sa contribution soit en diminution régulière depuis 1993, traduisant les conséquences progressives de l'équipement des véhicules en pots catalytiques. Il est à noter que cette contribution qui n'était que de 21% en 1960 a culminé à près de 61% en 1993 (CITEPA, 2004). Une diminution de 63% des émissions de NO_x est observée pour le secteur « transport routier » sur la période 1980-2003 et de 52% entre 1990 et 2003 (Annexe 9, Tableau 9-2). C'est le secteur ayant le plus fort taux de réduction, passant de 1093 kt en 1990 à 586 kt en 2003. Les émissions globales de NO_x ont diminué de près de 29% entre 1980 et 2003, avec néanmoins, une contribution croissante de la part transport (20% en 1960, 56% en 1992). Les émissions de NO_x devraient poursuivre la baisse observée au cours des prochaines années en particulier du fait des améliorations induites par le programme « auto-oil ». L'objectif prévu pour 2010 par la directive plafonds nationaux d'émissions du 23 octobre 2001 impose globalement une réduction de 30% des émissions par rapport au niveau actuel, soit 860 kt en 2010 (Annexe 9, Tableau 9-3).

2.1.1.2. Les émissions d'ammoniac

L'ammoniac (753 kt en 2003) ne présente pas de tendance significative (Annexe 9, Tableau 9-1). Sur la période 1990-2003, le taux de changement est quasi nul ($\alpha > 0,1$) et l'évolution des émissions de NH₃ peut être considérée comme peu significative sur la période 1980-2003 (légère tendance à la diminution de 5% sur la période 1980-2003). Le plus gros secteur émetteur est l'agriculture, 97% des émissions totales de la France métropolitaine (Annexe 9, Tableau 9-2). Le « transport routier » qui représente environ 2% des émissions nationales voit ses émissions augmenter régulièrement, passant de 0,9 kt en 1990 à 13,8 kt en 2003. Les pots catalytiques rejettent de faibles teneurs en NH₃, ceci pouvant expliquer cette augmentation significative. Le niveau d'émission actuel correspond à l'objectif prévu pour 2010 (objectif fixé à 780 kt) par la directive « plafonds nationaux d'émissions », mais en l'absence de mesures additionnelles, au cours des prochaines années, l'atteinte des objectifs fixés pourrait devenir plus difficile (Annexe 9, Tableau 9-3).

2.1.2. Les émissions en zone EMEP

Les données des émissions obtenues auprès de l'EMEP (Annexes 2, 3 et 4) nous ont permis de calculer les tendances et taux de changement des émissions de composés azotés. Ces résultats sont récapitulés en Annexe 9 (Tableaux 9-4 et 9-5).

Les émissions de NO_x présentent une tendance décroissante significative de - 1,4 % .an⁻¹ ($\alpha = 0,001$), soit une diminution de 22% sur la période 1990-2003 (Annexe 9, Tableaux 9-4) et de 24% entre 1980 et 2003. Les tendances rencontrées en zone EMEP (Annexe 4) sont semblables à celles observées en France sur la même période (politique gouvernementale avec les mêmes lignes directrices). Les pays de L'Est (Allemagne, Lituanie, République Tchèque...) sont les pays où le taux de réduction (Annexe 4) des émissions de NO_x est le plus important. L'Espagne et la Grèce connaissent une augmentation de leurs émissions de NO_x entre 1990 et 2003 alors que le taux est nul au Portugal. Nous notons une réduction de 35% des émissions de NO_x en France sur cette période, ce taux est semblable aux taux rencontrés dans la zone EMEP.

En ce qui concerne NH₃, il y a une tendance significative décroissante en zone EMEP sur la période 1990-2003 (Annexe 9, Tableaux 9-4) avec un taux de changement de - 1,4 % .an⁻¹ ($\alpha = 0,001$). Une tendance décroissante des émissions de NH₃ est obtenue en zone EMEP (Annexe 4) alors qu'en France les émissions ne présentent pas de tendance statistiquement significative. Les tendances décroissantes observées dans la zone EMEP sont compatibles avec les objectifs prévus pour 2010 dans le cadre du protocole de Göteborg, l'objectif 2010 est quasiment atteint (Annexe 9, Tableau 9-3). Les pays de l'Est ont les taux de réduction les plus importants, la Lituanie voit ses émissions diminuer de 60%, 58% pour la Bulgarie alors que sur la même période 1990-2003, un taux de - 2% est obtenu en France et de + 20% en Espagne.

Les pays de la zone Est voient donc leurs émissions de polluants précurseurs des pluies acides et de la pollution photochimique diminuer fortement depuis le début des années 1990. Cette région correspond aux pays les plus « gros émetteurs » de polluants précurseurs et dont les politiques gouvernementales mises en place depuis une dizaine d'années se manifestent plus fortement. A l'inverse, l'Espagne, le Portugal et la Grèce présentent des taux positifs ou faibles.

2.2. Evolution des concentrations en composés azotés dans l’air ambiant : les oxydes d’azote

Dans cette partie, il sera présenté, en détail, les résultats obtenus à la station de Peyrusse-Vieille et non ceux obtenus au Donon du fait de leur caractère peu significatif statistiquement.

2.2.1. Etude des données annuelles

Dans cette étude, le test de Mann-Kendall a été appliqué aux données annuelles de NO_x (moyennes, P50 et P98) afin d’obtenir les taux de changement annuels ($\%.\text{an}^{-1}$) et sur la période ($\%.\text{période}^{-1}$). Les intervalles de confiance ne sont valides que si $n \geq 10$, les taux de changement de la limite inférieure et supérieure de l’intervalle de confiance à 99% des moyennes annuelles n’ont donc pas été calculés.

2.2.1.1. Evolution des concentrations moyennes (Annexe 10, Tableau 10-21)

Les mesures des oxydes d’azote ont débuté en 1995 à la station de Peyrusse Vieille mais le taux de représentativité de cette année étant faible, nous ne la considérerons pas lors de notre étude. Les oxydes d’azote présents dans la troposphère sont principalement émis sous forme de monoxyde d’azote NO , lors de la combustion de combustibles fossiles ou de la biomasse. Le NO se transforme très rapidement en dioxyde d’azote NO_2 et on peut évaluer alors le contenu en oxydes d’azote de l’atmosphère par la somme $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$. Les sources d’oxydes d’azote peuvent être d’origine anthropique ou naturelle. La Figure V-2.1, en « box-plot », présente l’évolution temporelle entre 1996 et 2003 des teneurs journalières en NO_x à la station de Peyrusse-Vieille.

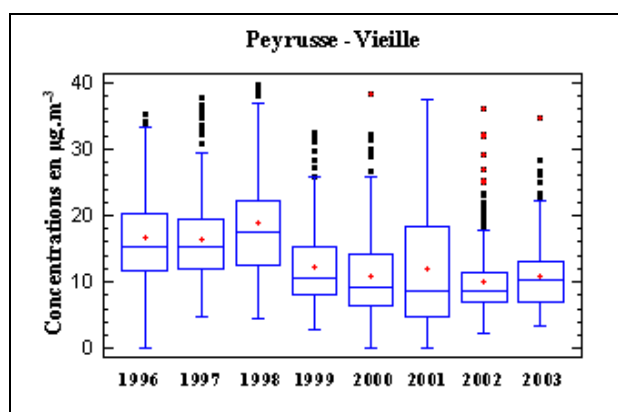


Figure V-2.1 : Evolution temporelle des concentrations journalières en NO_x dans l’air ambiant de Peyrusse-Vieille entre 1996 et 2003.

La concentration moyenne en NO_x (Annexe 10, Tableau 10-21) est de $13,70 \pm 3,5 \mu\text{g.m}^{-3}$, la médiane est de $11,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ et le P.98 de $33,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ sur la période 1996-2003. La concentration moyenne en NO est de $1,52 \pm 1,4 \mu\text{g.m}^{-3}$, la médiane de $1,19 \mu\text{g.m}^{-3}$ et le P.98 est de $5,1 \mu\text{g.m}^{-3}$. Pour le NO_2 , la concentration moyenne est de $12,18 \pm 2,2 \mu\text{g.m}^{-3}$, la médiane de $10,41 \mu\text{g.m}^{-3}$ et le P.98 de $31,1 \mu\text{g.m}^{-3}$.

La similarité entre la valeur moyenne et la médiane en 2003, exprime une absence de concentrations élevées et de pics de NO_x, impliquant une répartition homogène des valeurs autour de la moyenne. Elles sont égales si la distribution est symétrique. La courbe de distribution comporte des valeurs très élevées et/ou très faibles aux extrémités de la distribution en 2001. Il y a une tendance décroissante des concentrations moyennes dans l'air ambiant et les valeurs minimales passent de 15 à 10 µg.m⁻³ en moyenne. Sur cette même période, une diminution des moyennes journalières maximales est observée.

2.2.1.2. Etude des taux de changements moyens annuels (Annexe 10)

Sur la période 1996-2003, la contribution du NO et du NO₂ dans les NO_x est de 8 et 92% respectivement. Du fait de la contribution indiquée, les tendances et évolutions de la concentration en NO_x à Peyrusse-Vieille sont totalement dépendantes de l'évolution de la concentration en NO₂. Les mesures de NO sont proches de la limite de détection (LD = 1 ppb), l'appareil est étalonné à 400 ppb et mesure dans la gamme 0-1000 ppb.

Sur la période 1996-2003, les concentrations moyennes nationales (Annexe 10, Tableau 10-21) en NO_x présentent une tendance significative décroissante de - 6,3 %an⁻¹, les médianes de - 6,4 %an⁻¹ et les valeurs de P.98 de - 4,6 %an⁻¹. Les concentrations moyennes en NO présentent une tendance significative décroissante de - 13,6 %an⁻¹, les médianes de - 11,8 %an⁻¹ et les P.98 de - 1,3 %an⁻¹. Pour le NO₂, les concentrations moyennes présentent un taux de - 4,3 %an⁻¹, les médianes de - 6,6 %an⁻¹ et les P.98 de - 3,8 %an⁻¹.

▫ Il apparaît clairement que la contribution relative du NO est de moins en moins importante et devient très faible au cours des années. La contribution anthropique (transports, industries...) est donc de moins en moins présente et marquée en cette station.

▫ La classification des taux de changement (T.C (P.50) < T.C (moyenne) < T.C (P.98)) indique que les concentrations élevées et les valeurs extrêmes décroissent plus vite que les niveaux moyens en NO_x.

▫ La diminution relativement récente de la pollution en NO₂ malgré la décroissance plus ancienne des émissions de NO_x (et la forte progression du taux de véhicules à essence catalysés : 2% en 1993 et 50% en 2000) est vraisemblablement attribuable au fait que le NO₂ soit un polluant secondaire.

Même si les résultats sont peu significatifs au Donon, il est intéressant de regarder la différence entre les deux stations. La concentration moyenne en NO_x au Donon est de 10,65 ± 2,5 µg.m⁻³ sur la période 1997-2003 avec un taux de changement positif de + 7 %. La principale source de NO_x est le transport automobile donc la distinction entre l'évolution des teneurs en NO_x au Donon et à Peyrusse Vieille est vraisemblablement due à l'évolution du parc automobile différent dans ces deux régions ainsi qu'à l'influence des pays limitrophes.

En effet, les régions de la moitié Nord ont une forte densité de population et sont sous l'influence de pays émettant des oxydes d'azote (Benelux, Pays du Nord,...). Ceci est visible sur les cartes d'importations transfrontières en NO_x (Annexe 5) et dans l'Annexe 6, donnant les dépôts en NO_x sur le territoire français.

2.2.2. Etude des données saisonnières et mensuelles

Dans cette étude, nous avons appliqué le test saisonnier de Kendall aux moyennes saisonnières (Annexe 11) et mensuelles (Annexe 12) afin d'obtenir les taux de changement annuels (%.an⁻¹). Les intervalles de confiance ne sont valides que si $n \geq 10$, les taux de changement de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance à 99% des moyennes annuelles n'ont donc pas été calculés.

2.2.2.1. Les cycles saisonniers

La Figure V-2.2 donne l'évolution temporelle des concentrations mensuelles en NO_x dans l'air ambiant de Peyrusse-Vieille.

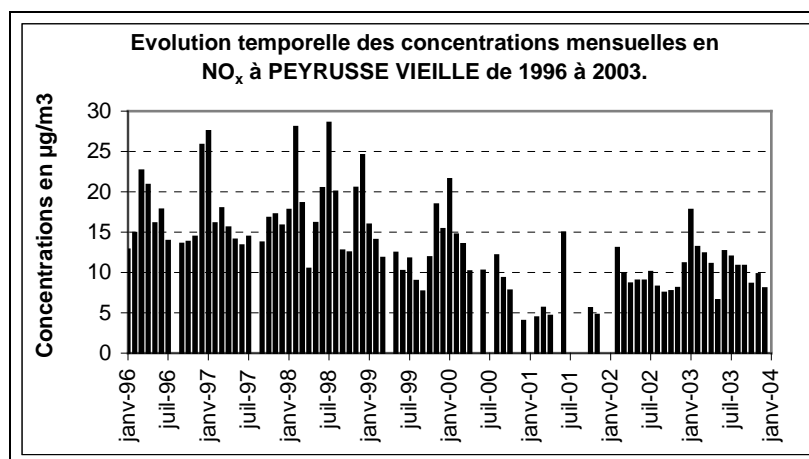


Figure V-2.2 : Evolution temporelle des concentrations mensuelles en NO_x à P-Vieille entre 1996 et 2003.

Les moyennes mensuelles (Figure V-2.2) sont deux fois plus élevées en hiver par rapport à l'été. Le NO est émis principalement lors de la combustion de combustibles fossiles (industries, chauffage) et par les véhicules. En été, ce polluant est mieux dilué dans l'atmosphère en raison des turbulences plus fortes et la transformation photochimique plus rapide et importante. Les NO_x sont éliminés de l'atmosphère par oxydation de NO₂ en acide nitrique HNO₃, puis par dépôt sec ou humide de l'acide nitrique ou des nitrates formés. D'après les estimations de Calvert et Stockwell (1984), le taux de conversion des NO_x en HNO₃ par ce processus varie de 6,2% par heure en été à 1,1% par heure en période hivernale. Ce taux peut atteindre 20% par heure dans une atmosphère extrêmement polluée.

2.2.2.2. Etude des tendances saisonnières

Concernant les taux de changement annuels moyens (Annexe 11, Tableau 11-22), ils sont enregistrés à la baisse avec un minimum à l'automne, $-4,7 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$, et un maximum en hiver, $-7,1 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$. L'impact des politiques de réduction des émissions de NO_x (process industriels, chauffage, trafic automobile...) étant plus fort en hiver, il y a donc une réduction plus importante des teneurs en NO_x .

2.2.3. Relation Concentrations – Emissions

2.2.3.1. Concentrations – Emissions nationales

Même si les concentrations relevées à Peyrusse-Vieille sont relativement faibles, les coefficients de corrélation obtenus entre les émissions totales de NO_x en France et les concentrations en NO_x dans l'air ambiant de Peyrusse-Vieille, indique une corrélation significative ($R^2 = 0,65$). Si l'on s'attache à regarder par secteurs d'activités, trois secteurs « Transformation d'énergie » ($R^2 = 0,68$), « Industries manufacturières » ($R^2 = 0,80$) et « Transports routiers » ($R^2 = 0,67$) présentent une corrélation significative alors que le secteur « Résidentiel-Tertiaire » ($R^2 = 0,18$) ne présente pas de corrélation significative (Annexe 18, Tableau 18-2).

- Il semblerait, par conséquent, que la réduction des concentrations en NO_x soit plutôt liée aux deux secteurs « Transports routiers » et « Industries manufacturières » qui montrent des taux de réduction sur la période 1990-2003 (Annexe 9) des plus importants, -52% et -27% respectivement.
- Si l'on considère les coefficients de corrélation obtenus entre les émissions totales de NO_x en France et les valeurs médianes, nous obtenons $R^2 = 0,36$ alors que pour les P.98, plus sensibles aux émissions, le coefficient R^2 est de $0,60$.
- A Peyrusse-Vieille, les concentrations en NO_x dans l'air ambiant diminuent plus fortement que les émissions nationales de NO_x ($-2,0 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$). La combinaison des fortes réductions des émissions de NO_x dans les pays limitrophes (Annexe 5, transport à longue distance) et en France en sont la principale explication.

2.2.3.2. Concentrations – Emissions de la zone EMEP

Si l'on considère désormais les émissions totales de NO_x de la zone EMEP, le coefficient R^2 entre les teneurs en NO_x à Peyrusse-Vieille et les émissions de NO_x est inférieur ($R^2 = 0,45$) à celui obtenu entre les émissions nationales totales de NO_x et les concentrations dans l'air ambiant de Peyrusse-Vieille. L'oxydation des NO_x est rapide et son temps de résidence dans l'atmosphère est court (1 jour environ). Seulement 20% des émissions sont transportées sur de longues distances (Roustant, 1992).

2.2.4. A l'échelle continentale

La concentration moyenne des deux stations en NO_x est de 11,45 ± 2,2 µg.m⁻³ sur la période 1996-2003 avec une tendance significative décroissante de - 2,7 ± 2,5 %an⁻¹, soit une diminution globale de - 20 ± 20% sur la période. Ce taux est proche (Tableau V-2.1) de ceux obtenus en Suisse (Brönnimann *et al.*, 2002 ; NABEL, 2003) et en Finlande par Ruoho-Airola *et al.* (2003) sur des périodes d'étude quasi identiques.

Tableau V-2.1 Taux de réduction (%) pour les concentrations en NO_x dans l'air ambiant observés dans d'autres stations rurales

Pays	Auteurs	Période d'étude	Tendances (%)
Allemagne	Gauger <i>et al.</i> (2003)	1987-1995	- 13
Angleterre	Derwent <i>et al.</i> (2003)	1990-2000	- 14
Finlande	Ruoho-Airola <i>et al.</i> (2003)	1990-2000	- 21
Rép. Tchèque	Hunova <i>et al.</i> (2004)	1993-2001	- 35
Suisse	Brönnimann <i>et al.</i> (2002)	1991-1999	- 21
Suisse (<1000m)	NABEL (2003)	1991-2002	- 16
Suisse (>1000m)	NABEL (2003)	1991-2002	- 18
France	Cette étude (2005)	1996-2003	- 20

2.3. Evolution des concentrations en composés azotés dans les précipitations et dépositions humides

2.3.1. Les ions nitrates NO₃⁻

Les ions NO₃⁻ sont des traceurs des émissions anthropiques d'oxydes d'azote. Une part importante des ions NO₃⁻ provient essentiellement de la transformation photochimique des NO_x dans l'atmosphère. Il sont connus comme étant un des principaux composés responsables de l'acidité des précipitations (Galloway *et al.*, 1982 ; Seinfeld et Pandis, 1996). A noter que les valeurs de concentrations moyennes, utilisées dans cette étude, sont pondérées des volumes de pluies.

2.3.1.1. Etude des données annuelles

2.3.1.1.1. A l'échelle Nationale (Annexe 10)

2.3.1.1.1.1. Evolution des concentrations et dépositions moyennes annuelles

La concentration moyenne nationale en NO₃⁻ dans les précipitations (Annexe 10, Tableau 10-5) est de 0,29 ± 0,10 mgN/L, la médiane (Annexe 10, Tableau 10-10) de 0,27 ± 0,03 mgN/L et le P.98 (Annexe 10, Tableau 10-13) est de 1,59 ± 0,50 mgN/L sur la période 1990-2003. Le dépôt moyen en NO₃⁻ (Annexe 10, Tableau 10-16) sur la période 1990-2003 est de 267 ± 49 mgN.m⁻².an⁻¹ alors que la pluviométrie moyenne est de 1090 ± 214 mm en France.

Sur les Figures V-2.3, sont représentées l'évolution temporelle entre 1990 et 2003 des concentrations journalières ainsi que les dépositions humides moyennes en NO_3^- à l'échelle nationale.

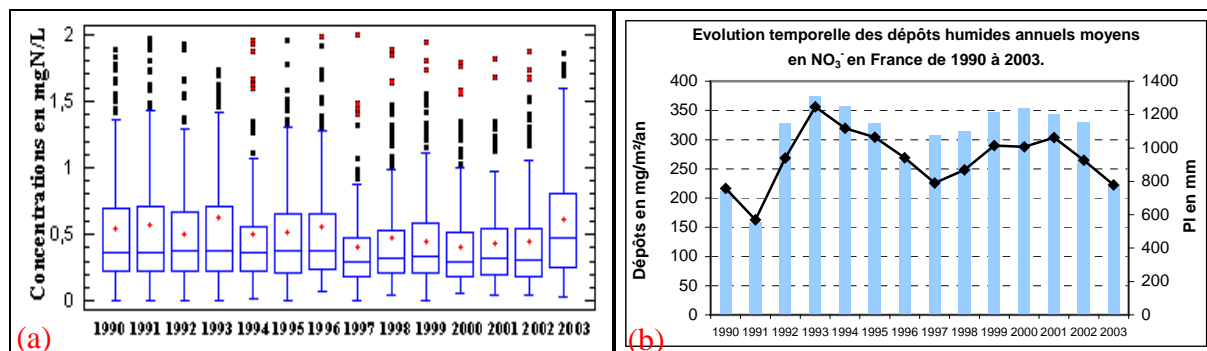


Figure V-2.3 : Evolution temporelle des concentrations (a) et dépôts moyens en NO_3^- (b) des évènements pluvieux recueillis dans les 13 stations MERA entre 1990 et 2003.

Concernant les concentrations, les médianes se rapprochent des moyennes depuis 1999 et impliquent une répartition homogène des valeurs autour de la moyenne. La courbe de distribution comporte des valeurs très élevées et/ou très faibles aux extrémités de la distribution en 1993. Il n'apparaît pas de diminution nette et progressive des concentrations en nitrates par simple lecture graphique, cette observation est commune à tous les sites du dispositif. Nous constatons une stabilité des moyennes ainsi que des médianes depuis 1998, excepté pour 2003. En effet, il semblerait que les teneurs approchent une « valeur seuil », la moyenne oscille entre 0,25 et 0,26 mgN/L et la médiane se stabilise à 0,30 mgN/L depuis 1998. La stabilisation des valeurs moyennes et médianes montre que les évènements avec des teneurs élevées en NO_3^- sont de moins en moins fréquents. Les niveaux moyens sont constants dans le temps, ce sont les amplitudes et le nombre des valeurs maximales (valeurs extrêmes) qui décroissent. Quelques années particulières, comme 1993, 1996, 1997 et 2003 sont néanmoins identifiées.

Pour les dépôts (Figure V-2.3 b) en ions nitrates, aucune tendance significative n'apparaît clairement sur la période d'étude.

2.3.1.1.1.2. Etude des taux de changements moyens annuels

Les concentrations moyennes en NO_3^- (Annexe 10, Tableau 10-6) présentent une tendance significative décroissante de $-1,3 \pm 2,4\% \cdot \text{an}^{-1}$, les médianes (Annexe 10, Tableau 10-11) un taux de changement annuel de $-0,7 \pm 1,2\% \cdot \text{an}^{-1}$ et les P.98 (Annexe 10, Tableau 10-14) de $-3,6 \pm 2,0\% \cdot \text{an}^{-1}$. Les dépôts moyens en NO_3^- (Annexe 10, Tableau 10-17) présentent une tendance nulle de $0 \pm 2,8\% \cdot \text{an}^{-1}$ entre 1990 et 2003. La pluviométrie moyenne présente une tendance croissante de $+2,2 \pm 5,0\% \cdot \text{an}^{-1}$. Il semblerait que les espèces soient en moins grande quantité dans l'atmosphère et que le lessivage de la colonne atmosphérique soit plus important. Le nombre d'évènement avec des concentrations élevées décroît plus vite que les niveaux moyens en nitrates.

La classification des taux de changement est à mettre en parallèle avec les coefficients de corrélation, calculés par la suite, entre les émissions de NO_x et les teneurs en nitrates dans les précipitations. Cette diminution reflète la réduction des émissions d'oxydes d'azote. Les émissions ont diminué de 33% sur la période 1990-2003. Le Tableau V-2.2 récapitule les concentrations moyennes nationales en nitrates, les taux de changement moyens, ainsi que les taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99%.

Tableau V-2.2 : Récapitulatif des concentrations et dépositions humides nationales en nitrates, taux de changement moyens (%.an⁻¹ et %.période⁻¹), taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des données annuelles des 11 stations MERA sur la période 1990-2003.

	Concentrations en NO ₃ ⁻						Dépositions en NO ₃ ⁻					
	* α	mgN.L ⁻¹	%.an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	%.période ⁻¹	α	mgN.m ⁻² .an ⁻¹	%.an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	%.période ⁻¹
Moyenne	0,05	0,29 ± 0,10	- 1,3 ± 2,4	- 2,9 ± 1,2	+ 1,9 ± 4,8	- 17 ± 20	> 0,1	267 ± 49	0 ± 2,8	- 3,1 ± 1,9	+ 8,8 ± 1,7	0 ± 25
Médiane	> 0,1	0,27 ± 0,03	- 0,7 ± 1,2			- 15 ± 10	Pluviométrie					
				α	mm		%.an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	%.période ⁻¹		
P.98	0,05	1,59 ± 0,50	- 3,6 ± 2,0			- 47 ± 20	> 0,1	1090 ± 214	+ 2,2 ± 5,0	- 1,3 ± 2,0	+ 7,8 ± 3,2	+ 22 ± 23

* α : niveau de signification

2.3.1.1.2. A l'échelle Régionale (Annexe 10)

2.3.1.1.2.1. Evolution des concentrations et dépositions humides moyennes

La Figure V-2.4 représente les valeurs médianes des concentrations en nitrates et des dépositions humides moyennes en France sur la période 1990-2003 avec associées leurs valeurs de taux de changement.

▫ Les concentrations en ions NO₃⁻ les plus élevées sont rencontrées (Annexe 10, Tableau 10-5 et Figure V-2.4) dans les stations du Nord et du Nord-est du territoire. Les NO_x sont émis principalement par la source « transport automobile » et il y a une forte densité de population dans cette zone géographique, qui est, en plus sous l'influence directe de pays émetteurs de NO_x (Benelux, Allemagne, Royaume-Uni, Pays du nord). Ceci est visualisé sur les cartes représentant les flux transfrontaliers et les dépôts en oxydes d'azote en Annexes 5 et 6.

▫ La concentration la plus faible (Annexe 10, Tableau 10-5) sur la période 1990-2003 est observée au Casset, station peu influencée par les masses d'air provenant de régions émettrices du fait de son isolement orographique. Les NO_x ont une durée de vie dans l'atmosphère faible, donc, les panaches issus des agglomérations s'appauvrissent très vite en NO_x et les concentrations sont faibles dans cette station.

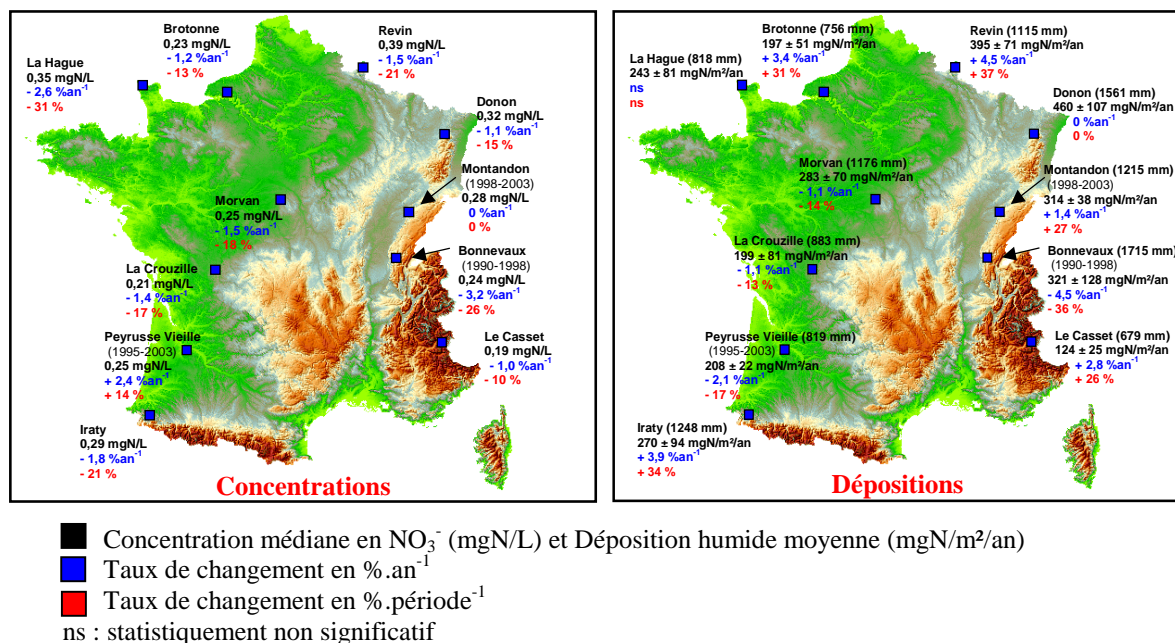


Figure V-2.4 : Tendances des concentrations médianes dans les précipitations et des dépositions humides moyennes en ions nitrates en France entre 1990 et 2003.

- Les concentrations en ions nitrates reflètent plus ou moins les tendances des concentrations des oxydes d'azote dans l'air ambiant. Les concentrations sont élevées dans les régions émettrices de NO_x, « sous le vent » de grands complexes industriels et à forte densité de population (Annexe 6).
- Les concentrations présentent une certaine homogénéité dans leur distribution spatiale dans le Centre et Sud-Ouest du territoire.
- La répartition géographique des dépôts montre un flux de NO₃⁻ plus important dans le quart Nord-est avec 395 ± 71 mgN/m²/an à Revin et 460 ± 107 mgN/m²/an au Donon, liée en grande partie à la forte pluviométrie et à l'influence directe des masses d'air provenant des pays émetteurs de NO_x (Chapitre V-2.1). La station d'altitude des Alpes (Le Casset) présente le dépôt moyen le plus faible (124 ± 56 mgN/m²/an) du fait de son isolement géographique et de la faible pluviométrie (679 mm en moyenne par an). Des similarités de distribution spatiale entre les dépôts humides en nitrates et sulfates (Chapitre V-1.3) sont clairement apparentes.

2.3.1.1.2.2. Etude des taux de changements moyens annuels

Concernant les concentrations moyennes en NO₃⁻ (Annexe 10, Tableau 10-6), les taux de changement annuels varient de - 1,6 %.an⁻¹ à Iraty à 0 %.an⁻¹ au Casset et à Brotonne. Aucune distribution spatiale significative des taux de changement annuels n'est observée. Les taux annuels sont nuls, statistiquement non significatifs ou faibles, exception faite pour les stations de La Hague et Revin.

Pour les **dépôts moyens en NO₃⁻** (Annexe 10, Tableau 10-17), le taux de changement annuel maximum est rencontré à Revin avec + 4,5 % .an⁻¹ et le minimum à La Crouzille avec - 1,1 % .an⁻¹. Ces taux sont attribués aux variations de la pluviométrie pour chacune des stations. Il n'apparaît pas de distribution spatiale cohérente des taux de changement mais ils sont homogènes au sein du territoire (- 1,1% .an⁻¹) et positifs dans la moitié Nord et les stations d'altitude (Iraty, Le Casset) sur la période 1990-2003. Un taux de changement annuel à 0 % .an⁻¹ est enregistré au Donon, site où les dépôts en nitrates sont les plus élevés. De manière générale, une augmentation des dépôts en NO₃⁻ apparaît dans les stations de Revin, Brotonne, Le Casset et Iraty qu'il faut relier l'augmentation de la pluviométrie, les espèces sont donc lessivées de l'atmosphère en plus grande quantité. Par contre, nous avons une augmentation de la pluviométrie et une diminution des dépôts au Donon, Morvan, Bonnevaux, La Hague et La Crouzille. Seule la station de Peyrusse-Vieille est associée à une diminution combinée des dépôts et de la pluviométrie.

2.3.1.2. Etude des données saisonnières et mensuelles

Dans cette étude, le test saisonnier de Kendall a été appliqué aux moyennes saisonnières (Annexe 11) et mensuelles (Annexe 12) afin d'obtenir les taux de changement annuels (% .an⁻¹). De plus, les taux de changement de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance à 99% des moyennes saisonnières ont été calculés.

2.3.1.2.1. Les cycles saisonniers

La Figure V-2.5 présente l'évolution temporelle des concentrations mensuelles moyennée sur toutes les stations du dispositif MERA car cette évolution est commune et caractéristique à toutes les stations.

2.3.1.2.1.1. Les concentrations en nitrates

Les concentrations en nitrates maximales sont observées (Figure V-2.5) au printemps et durant la période estivale. Les NO_x sont émis majoritairement en hiver (Chapitre V-2.2). En été, ce polluant est mieux dilué dans l'atmosphère en raison des turbulences plus fortes et la transformation photochimique plus rapide et importante. Les NO_x sont éliminés de l'atmosphère par oxydation de NO₂ en acide nitrique HNO₃, puis par dépôt sec ou humide de l'acide nitrique ou des nitrates formés. D'après les estimations de Calvert et Stockwell (1984), le taux de conversion des NO_x en HNO₃ varie de 6,2% par heure en été à 1,1% par heure en période hivernale. Ceci engendre des teneurs en ions NO₃⁻ maximales au printemps et durant la période estivale. De plus, au printemps l'anticyclone atlantique (Fillion *et al.*, 1999) engendre des apports en composés azotés. La distinction période hivernale/période estivale est de moins en moins nette. Les concentrations mensuelles semblent approcher une valeur seuil proche de 0,25 mgN/L.

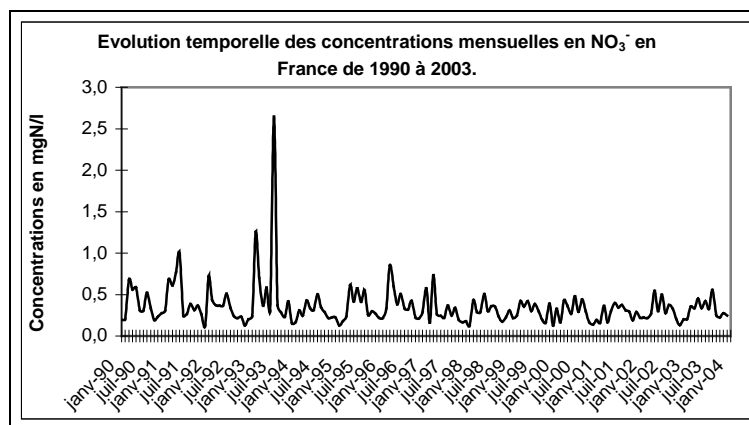


Figure V-2.5 : Evolution temporelle des concentrations mensuelles en nitrates dans les précipitations en France (1990-2003)

2.3.1.2.1.2. Les dépôts humides en nitrates

Concernant les valeurs de dépôts humides, un minimum est observé durant les mois les moins pluvieux (décembre et période estivale) et un maximum au printemps et à l'automne. Mais, aucune distinction nette entre les saisons ne peut être faite. La saisonnalité est attribuée aux variations saisonnières de la pluviométrie. Les amplitudes des dépôts moyennes mensuelles sont de plus en plus faibles et il semblerait que les dépôts atteignent une valeur seuil de $20 \text{ mgN.m}^{-2}.\text{mois}^{-1}$.

2.3.1.2.2. Evènements particuliers

Des teneurs en NO_x plus élevées et donc une quantité de précurseurs plus importante, donnent après oxydation, des quantités plus importantes en ions NO_3^- dans les précipitations. Les dépôts en nitrates sont minimales en 1991 dues à un déficit pluvieux important. Des concentrations et dépôts en nitrates plus élevées sont observées en 1993. Les mois de novembre et décembre 1992, ont été froids et neigeux (Chapitre V-1.2.2.2), ceci engendrant des émissions et concentrations plus importantes en NO_x dans l'air ambiant. En 1996, les concentrations sont plus importantes : les émissions de NO_x ont été importantes en hiver (Chapitre V-1.2.2.2) et associées à une faible pluviométrie. Les concentrations et dépôts en NO_3^- atteignent des valeurs basses en 1997. Cet élément est associé aux SO_4^{2-} et NH_4^+ (Chapitres V-1.3.1.2 et V-2.3.2.1.2). L'année 1997 (Annexe 21) a été marquée par une extrême douceur (peu d'émissions de NO_x) et d'un été très pluvieux. De plus, les masses d'air proviennent majoritairement du secteur Sud (Chapitre V-3), issues de régions peu chargées en nitrates. L'été 2003 a été sec, les vents étaient faibles, d'où une dispersion atmosphérique faible et une stagnation des polluants précurseurs dans l'atmosphère (Chapitre V-2.2). Les précipitations moins nombreuses ont entraîné les polluants acidifiants accumulés pendant des périodes plus longues dans l'atmosphère. Les concentrations dans les précipitations en NO_3^- sont donc plus élevées et les dépôts minimaux.

2.3.1.2.3. Etude des tendances saisonnières (Annexe 11)

Le Tableau V-2.3, récapitule les concentrations et dépositions moyennes nationales (moyenne effectuée à partir de toutes les stations) ainsi que les taux de changement moyens par saison pour les ions NO_3^- .

Tableau V-2.3 : Concentrations et dépositions humides moyennes en NO_3^- , taux de changement annuels moyens, taux de changement annuels minimum et maximum et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières entre 1990 et 2003.

		NO_3^-		Pluviométrie
		Concentrations	Dépositions	
Période d'étude		1990-2003	1990-2003	1990-2003
Nb de données		20111	20111	20111
Hiver	Moyenne % .an ⁻¹	0,36 ± 0,10 mgN.L ⁻¹ - 3,6 ± 2,9	53 ± 25 mgN.m ⁻² .an ⁻¹ + 0,7 ± 4,9	236 ± 81 mm + 4,2 ± 5,7
	Min % .an ⁻¹	- 5,4	- 3,6	+ 2,0
	Max % .an ⁻¹	0	+ 7,6	+ 10,2
Printemps	Moyenne % .an ⁻¹	0,41 ± 0,09 mgN.L ⁻¹ + 0,2 ± 5,0	85 ± 31 mgN.m ⁻² .an ⁻¹ + 0,2 ± 3,7	273 ± 108 mm + 2,9 ± 3,7
	Min % .an ⁻¹	- 2,6	- 3,2	- 0,8
	Max % .an ⁻¹	+ 2,9	+ 6,4	+ 10,1
Été	Moyenne % .an ⁻¹	0,39 ± 0,19 mgN.L ⁻¹ + 1,5 ± 4,2	68 ± 21 mgN.m ⁻² .an ⁻¹ + 1,8 ± 5,3	271 ± 94 mm + 2,4 ± 4,7
	Min % .an ⁻¹	- 4,5	- 2,0	+ 0,7
	Max % .an ⁻¹	+ 3,3	+ 7,2	+ 9,6
Automne	Moyenne % .an ⁻¹	0,22 ± 0,06 mgN.L ⁻¹ - 1,2 ± 2,8	71 ± 26 mgN.m ⁻² .an ⁻¹ + 2,7 ± 4,8	392 ± 105 mm + 2,6 ± 4,6
	Min % .an ⁻¹	- 3,7	- 4,4	- 1,3
	Max % .an ⁻¹	+ 4,6	+ 5,0	+ 7,5

Concernant les concentrations (Annexe 11, Tableau 11-9) et les dépositions humides (Annexe 11, Tableau 11-10) en NO_3^- , aucune distribution spatiale significative des taux de changement saisonniers n'est observée. Ces taux sont attribués principalement aux variations saisonnières de la pluviométrie pour chacune des stations (Annexe 11, Tableau 11-4). Les concentrations et dépositions en NO_3^- les plus élevées sont rencontrées durant le printemps. Concernant les taux de changement annuels moyens pour les concentrations en NO_3^- , le taux maximal est observé durant l'été (+ 1,5 ± 4,2 % .an⁻¹) et le taux minimal en hiver (- 3,6 ± 2,9 % .an⁻¹). Les concentrations et les taux de changement pour les NO_x sont maximums en hiver (Chapitre V-2.2.2.2) donc l'impact de réduction est fort, engendrant une réduction maximale de la teneur en nitrates dans les précipitations durant cette période.

Pour les dépositions, le taux maximal est observé en automne (+ 2,7 ± 4,8 % .an⁻¹) et le minimal au printemps (+ 0,2 ± 3,7 % .an⁻¹). Les réductions importantes en hiver sont à mettre en parallèle avec les concentrations maximales en NO_x et leurs taux de réduction maximums en hiver (Chapitre V.2.2.). En hiver et à l'automne, la pluviométrie et les dépôts augmentent très nettement, associés à une tendance décroissante des concentrations. Au printemps et à l'été, nous observons une tendance croissante de la pluviométrie mais aussi des concentrations et des valeurs de dépôts humides, ceci indique que les espèces sont en grande quantité dans l'atmosphère et que le lessivage de la colonne atmosphérique est important.

2.3.1.3. Relation Concentrations – Emissions

2.3.1.3.1. Concentrations – Emissions nationales

En considérant les coefficients de corrélation obtenus entre les teneurs en NO_3^- mesurées en station dans les précipitations et les émissions totales de NO_x en France (Annexe 18, Tableau 18-4), on obtient un R^2 qui varie de 0,03 au Casset à 0,42 à Revin sur la période 1990-2003. Les valeurs R^2 les plus élevées sont rencontrées dans la moitié Nord de la France, régions exposées à des apports en NO_x plus importants (Donon, Revin et Morvan). Ceci est en accord avec les observations effectuées précédemment (Annexes 5 et 6). Le Tableau 18-3 (Annexe 18) relate les coefficients de corrélation obtenus entre les émissions de NO_x selon les secteurs d'activités et les concentrations moyennes nationales en NO_3^- dans les précipitations. Au niveau national, deux secteurs, « Industries manufacturières » ($R^2 = 0,26$) et « Transport routier » ($R^2 = 0,41$) présentent les corrélations les plus significatives.

Cette diminution des concentrations en nitrates dans les précipitations reflète bien la politique de réduction des émissions de NO_x par le secteur « Transport routier ». Dans le Chapitre V-2.1, il a été mis en avant que les teneurs en NO_x dans l'air ambiant étaient liées en particulier aux deux secteurs « Transports routiers » et « Industries manufacturières » dont les réductions sur la période 1990-2003 (Annexe 9) ont été les plus importants (- 52% et - 27% respectivement). Il semblerait que la réduction des concentrations en NO_3^- soit due principalement à la réduction des émissions de NO_x dans le « Transport routier », politique commencée à la fin des années 1980, traduisant les conséquences progressives de l'équipement des véhicules en pots catalytiques. Ces émissions devraient poursuivre la baisse observée au cours des prochaines années en particulier du fait des améliorations induites par le programme « auto-oil ».

▫ Si l'on considère les coefficients de corrélation obtenus entre les émissions nationales totales de NO_x et les valeurs de concentrations médianes, moyennes et P.98 en NO_3^- , il apparaît (Tableau V-2.4) que les taux de changement des moyennes et P.98 sont plus sensibles aux émissions de NO_x et à leurs réductions par rapport aux P.50.

Tableau V-2.4 : Comparaison entre les taux de changement annuels (T.C) et les coefficients de corrélation R^2 obtenus entre les émissions de NO_x en France et les concentrations médianes, moyennes et P.98 en NO_3^- .

	P.50	Moyenne	P.98
T.C NO_3^- (%an ⁻¹)	- 0,7 ± 1,2	- 1,3 ± 2,4	- 3,6 ± 2,0
R^2	0,17	0,50	0,55

2.3.1.3.2. Concentrations – Emissions de la zone EMEP

Si l'on compare (Annexe 18, Tableau 18-5) les émissions totales de NO_x de la zone EMEP et les teneurs en nitrates mesurées dans les précipitations les R² varient de ~ 0 (Donon) à 0,32 (La Hague). Les coefficients sont tous bien inférieurs, comparés à ceux obtenus à partir des émissions françaises pour chacune des stations.

En résumé, les concentrations en nitrates dans les précipitations présentent un taux de changement assez proche de celui des émissions françaises de NO_x (- 2,0 %an⁻¹). Les réductions des émissions de NO_x dans les pays limitrophes (Annexe 5) semblent avoir moins d'influence sur les réductions de nitrates dans les précipitations par rapport aux réductions observées en France. L'oxydation des NO_x est rapide et l'acide nitrique ainsi formé va plutôt se déposer relativement près des sources. Roustant (1992) estime que 50 à 75% des émissions sont transformés en acide nitrique mais seulement 20% sont transportés sur de longues distances et retombent avec les précipitations.

2.3.1.4. Contribution des acides dans l'acidité des précipitations

Le ratio [NO₃]/[nss-SO₄²⁻] dans les précipitations (Figure V-2.6) peut être utilisé pour évaluer la contribution relative des acides sulfurique (H₂SO₄) et nitrique (HNO₃) dans l'acidité des précipitations (Galloway *et al.*, 1982 ; Takahashi *et al.*, 2000).

Appliqué aux données MERA, nous observons une augmentation (Annexe 17) significative du ratio, ce qui indique que l'importance relative de l'acide nitrique dans les précipitations augmente de 51 % en moyenne sur la période 1990-2003. En effet, le ratio national moyen passe de 0,503 (1990) à 0,840 (2003). A l'exception du site de La Hague (- 1,8 % .an⁻¹), très proche de la mer, tous les sites montrent un taux de changement positif variant de + 1,9 % .an⁻¹ au Casset à + 13,1 % .an⁻¹ à Montandon avec un taux national moyen par station de + 4,0 % .an⁻¹. Cette tendance à l'augmentation est comparable à l'évolution du ratio entre les émissions de NO_x et SO₂ en France (Figure V-2.6) sur la période 1990-2003.

L'augmentation du ratio entre les émissions est due à une réduction plus conséquente des émissions de SO₂ (- 65 %) par rapport à celles des NO_x (- 33 %) sur la période 1990-2003. Cette observation a été mis en avant dans d'autres études en Espagne, au Japon et en Corée du Sud (Avila *et al.*, 1996 ; Fujita *et al.*, 2001 et Lee *et al.*, 2001).

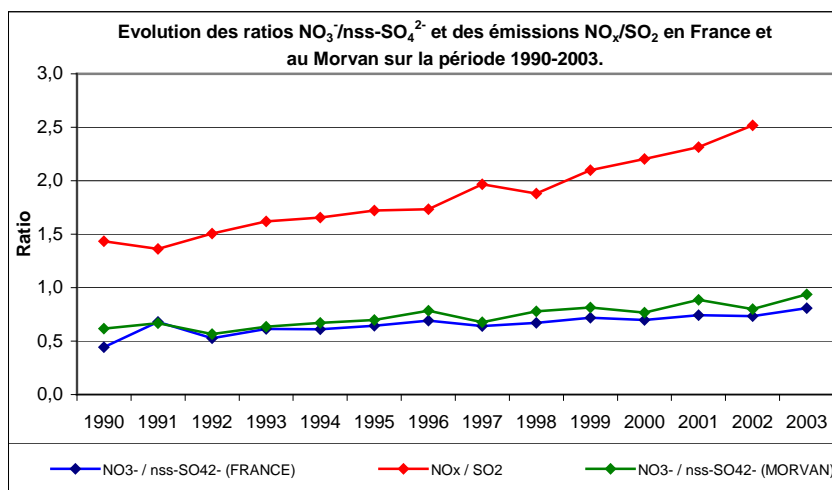


Figure V-2.6 : Evolution des ratios $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ en France et dans la station du Morvan et du ratio des émissions NO_x/SO_2 en France entre 1990 et 2003.

2.3.1.5. A l'échelle continentale (Annexes 13 et 14)

La comparaison se heurte au problème de densité de sites et de la durée d'étude. Pour les stations françaises, **la concentration moyenne en NO_3^- dans les précipitations** sur la période 1990-2003 est de $0,29 \pm 0,1$ mgN/L avec une tendance significative décroissante de $- 1,3 \pm 2,4$ $\%.\text{an}^{-1}$, soit une diminution de $17 \pm 20\%$. Dans les autres pays, les concentrations les plus faibles sont rencontrées dans des régions isolées, aux conditions climatologiques particulières et à faible densité de population (Alaska, Australie, Amsterdam Island). Les concentrations rencontrées en France sont semblables, sur la même période d'étude, à celles observées en Espagne par Rodà *et al.* (2002) avec 0,29 mgN/L (1983-1999) et en Suisse avec 0,27-0,31 mgN/L en 2002 (NABEL, 2003). Concernant les taux de changement, il est semblable à celui qu'observent Balestrini *et al.* (2001) en Italie du Nord entre 1994 et 1999 ($- 21\%$) et à celui donné par Hayman *et al.* (2004) en Angleterre entre 1986 et 2002 ($- 0,93$ $\%.\text{an}^{-1}$). Les autres taux sont non significatifs statistiquement (Autriche, Canada et Europe centrale).

Sur la période 1990-2003, **concernant les dépôts** en France, une valeur moyenne de 267 mgN/m²/an est enregistrée (pluviométrie PI : 1090 mm) et un taux de changement nul ($0 \pm 2,8$ $\%.\text{an}^{-1}$) malgré une augmentation de 22% de la pluviométrie. Ce dépôt moyen est proche de celui donné par Ulrich *et al.* (2002) en France (280 mgN.m⁻².an⁻¹) sur la période 1993-1998. Par contre, Herckes *et al.* (2002) donnent une valeur de dépôt de 1870 mgN.m⁻².an⁻¹ (PI = 1265 mm) pour une station des Vosges en 2000, dépôt humide bien supérieur à celui obtenu pour le Donon (notre étude) en 2000 avec 460 mgN.m⁻².an⁻¹ avec une pluviométrie de 1698 mm. Le dépôt en France est inférieur aux dépôts moyens observés en Italie du Nord (763 mgN.m⁻².an⁻¹), en Autriche (340 mgN.m⁻².an⁻¹), en Allemagne (630 mgN.m⁻².an⁻¹ avec une pluviométrie de 1068 mm) et en République Tchèque (3810 mgN.m⁻².an⁻¹).

Des valeurs de dépôts humides semblables sont obtenues en Suisse en 2002 ($265 \text{ mgN.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) pour les stations dont l'altitude est inférieure à 1000m (PI = 990 mm) et en Espagne ($271 \text{ mgN.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$, PI = 929 mm). La plus faible valeur est obtenue en Finlande ($84 \text{ mgN.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$, PI = 517 mm) sur la période 1991-2000. Le taux de changement moyen national obtenu lors de notre étude est identique à celui obtenu en Autriche par Puxbaum *et al.* (1998) entre 1984 et 1993. En Allemagne, il a été calculé - 17% entre 1987 et 1995 (Gauger *et al.*, 2003) et - 17% entre 1992 et 2000 (Zimmermann *et al.*, 2003) avec une diminution de 8% de la pluviométrie sur cette période. En Norvège, - 23% entre 1983 et 1996 a été obtenu par Torseth *et al.* (1998). Par contre, aux Etats-Unis, Zeller *et al.* (2000) donnent + 43% sur la période 1986-1994, au Japon, Seto *et al.* (2002, 2004) obtiennent + 3,7 % an^{-1} sur la période 1989-1998 et au nord de l'Angleterre, nous avons + 20% (Miller *et al.*, 2000) entre 1989 et 1998.

2.3.2. Les ions ammonium NH_4^+

L'ion NH_4^+ , acide conjugué de l'ammoniac, est un composé important dans le cadre d'une recherche de sources de composés acidifiants. Il contribue à l'acidification des écosystèmes (Fangmeier *et al.*, 1994) et NH_3 est, avec les composés contenant du calcium, un agent neutralisant de l'atmosphère des plus importants (Seinfeld et Pandis, 1996 ; Ezat *et al.*, 1997).

2.3.2.1. Etude des données annuelles

2.3.2.1.1. A l'échelle Nationale (Annexe 10)

2.3.2.1.1.1. Evolution des concentrations et dépositions moyennes annuelles

La concentration moyenne nationale en NH_4^+ (Annexe 10, Tableau 10-5) dans les précipitations est de $0,50 \pm 0,20 \text{ mgN/L}$, la médiane (Annexe 10, Tableau 10-10) de $0,49 \pm 0,29 \text{ mgN/L}$ et le P.98 (Annexe 10, Tableau 10-13) est de $2,26 \pm 0,70 \text{ mgN/L}$ sur la période 1990-2003. Le dépôt moyen en NH_4^+ sur la période 1990-2003 est de $479 \pm 201 \text{ mgN.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-16) alors que la pluviométrie moyenne est de $1090 \pm 214 \text{ mm}$ en France. Les Figures V-2.7, présentent l'évolution temporelle entre 1990 et 2003 des concentrations journalières ainsi que les dépositions humides moyennes en NH_4^+ à l'échelle nationale.

Sur la Figure V-2.7a, depuis 1995, les médianes sont proches des moyennes impliquant une répartition homogène des valeurs autour de la moyenne. La diminution observée de la hauteur des boîtes implique une homogénéisation des teneurs observées, à l'exception de l'année 2003. On observe une stabilité des moyennes ainsi que des médianes depuis 1996. En effet, il semblerait que les concentrations approchent une valeur seuil de $0,35 \text{ mgN/L}$ depuis 1997, excepté 2003. En résumé, les évènements avec des teneurs élevées en NH_4^+ sont de moins en moins fréquents.

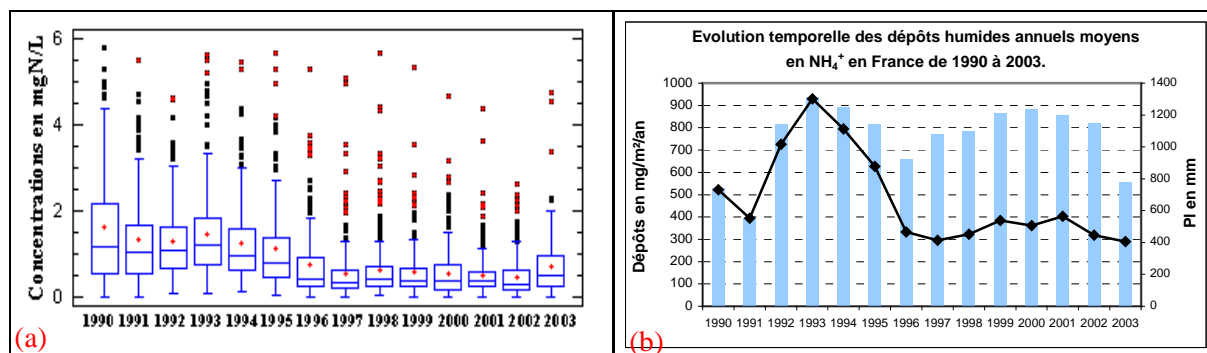


Figure V-2.7 : Evolution temporelle des concentrations (a) et dépôts moyens en NH_4^+ (b) des évènements pluvieux recueillis dans les 13 stations MERA entre 1990 et 2003.

Sur la période 1997-2003, une constance est observée dans l'évolution temporelle **des concentrations** annuelles alors qu'une diminution progressive des concentrations apparaît sur la période 1990-1993 suivie d'une brusque diminution entre 1993 et 1997. Cette brusque variation pouvant être expliquée, en partie, par le fait qu'il y a eu un changement de méthode analytique au milieu des années 1990, l'analyse était effectuée par spectrophotométrie en flux continu alors que de nos jours, elle est effectuée par chromatographie ionique. Mais, il avait été démontré que les méthodes étaient équivalentes. Avant 1996, l'incertitude sur les mesures en ammonium était importante. Une intercomparaison européenne des laboratoires a permis de mettre en avant que l'ammonium pouvait être surestimé d'environ 15%. Un autre fait concerne le changement de collecteur en 2000 qui assurait une réfrigération des échantillons, or, l'ammonium est sensible à ce paramètre température.

Pour les dépositions humides liées en grande partie à la pluviométrie (Figure V-2.7b), une « brusque » diminution des valeurs de dépositions humides en ions ammonium est observée à partir de 1993, sans qu'une explication claire se dégage, et une stabilité des valeurs de dépôts entre 1996 et 2003.

2.3.2.1.1.2. Etude des taux de changements moyens annuels

Les concentrations moyennes en NH_4^+ (Annexe 10, Tableau 10-6) présentent une tendance significative décroissante de $- 5,4 \pm 5,2 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$, les médianes (Annexe 10, Tableau 10-11) de $- 5,7 \pm 2,1 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ et les P.98 (Annexe 10, Tableau 10-14) un taux de changement annuel de $- 5,6 \pm 3,2 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$. Les dépôts moyens en NH_4^+ (Annexe 10, Tableau 10-17) présentent une tendance décroissante de $- 4,0 \pm 4,1 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ entre 1990 et 2003, malgré une pluviométrie en augmentation de $+ 2,2 \pm 5,0 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$. Concernant les taux de changement, calculés à partir des concentrations moyennes, médianes et P.98 en chacune des stations, ils sont très similaires d'un site à l'autre. Le taux de changement des P.98 indique que les valeurs maximales et le niveau moyen en ammonium évoluent conjointement. Le Tableau V-2.4 récapitule les concentrations nationales en ammonium, les taux de changement moyens, ainsi que les taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99%.

Tableau V-2.4 : Récapitulatif des concentrations et dépositions humides nationales en ammonium, taux de changement moyens (%.an⁻¹ et %.période⁻¹), taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des données annuelles des 11 stations MERA sur la période 1990-2003.

	Concentrations en NH ₄ ⁺						Dépositions en NH ₄ ⁺								
	* α	mgN.L ⁻¹	%.an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	%.période ⁻¹	α	mgN.m ⁻² .an ⁻¹	%.an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	%.période ⁻¹			
Moyenne	0,001	0,50 ± 0,20	- 5,4 ± 5,2	- 7,2 ± 1,4	- 1,1 ± 1,8	- 71 ± 28	0,001	479 ± 201	- 4,0 ± 4,1	- 6,9 ± 1,8	+ 3,2 ± 2,3	- 51 ± 25			
Médiane	0,01	0,49 ± 0,29	- 5,7 ± 2,1	Pluviométrie											
				α	mm	%.an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	%.période ⁻¹						
P.98	0,01	2,26 ± 0,70	- 5,6 ± 3,2							> 0,1	1090 ± 214	+ 2,2 ± 5,0	- 1,3 ± 2,0	+ 7,8 ± 3,2	+ 22 ± 23

* α : niveau de signification

2.3.2.1.2. A l'échelle Régionale (Annexe 10)

2.3.2.1.2.1. Evolution des concentrations et dépositions humides moyennes

L'ion ammonium NH₄⁺ présent dans les eaux de précipitation, est en grande partie issu des émissions d'ammoniac gazeux, venant de l'urée produite par les élevages intensifs et par la pratique de l'épandage de lisier (Weijers et Vugts, 1990). L'ammonium est indicateur de la pollution agricole : l'élevage intensif et la fertilisation en nitrate d'ammonium provoquent l'émanation de gaz ammoniac qui se retrouve, après neutralisation par des acides, sous forme d'ions NH₄⁺ dans les précipitations.

La Figure V-2.8 représente les valeurs médianes des concentrations en NH₄⁺, les dépositions humides et leurs valeurs de taux de changement en France sur la période 1990-2003.

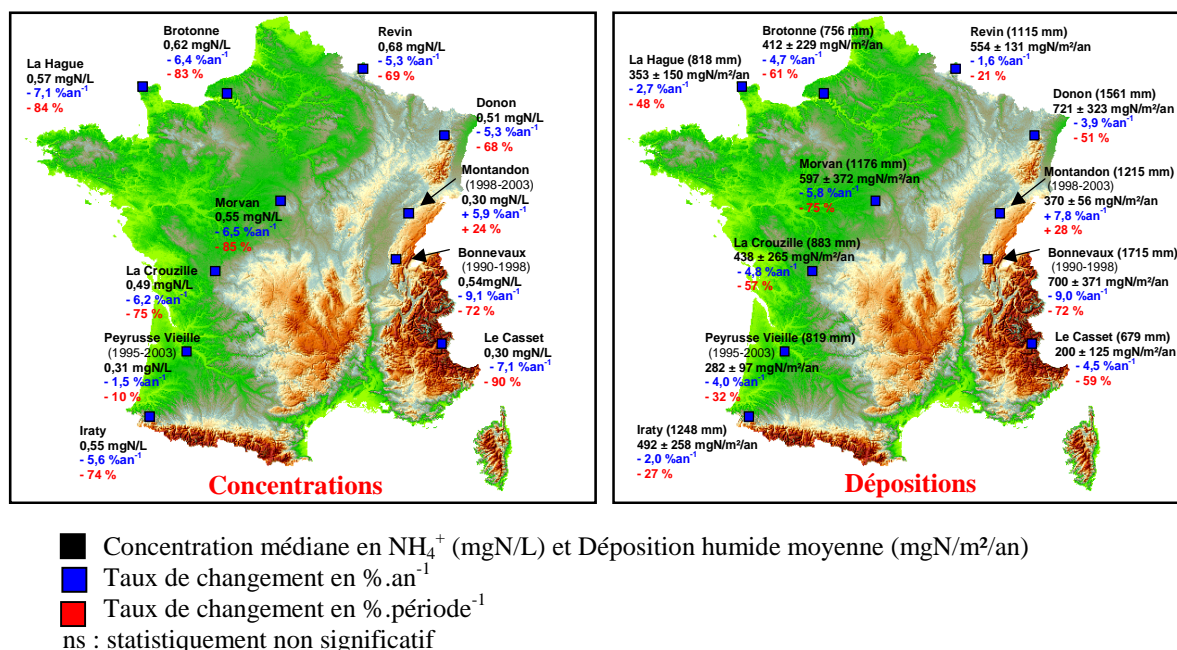


Figure V-2.8 : Tendances des concentrations médianes dans les précipitations et des dépositions humides moyennes en ions ammonium en France entre 1990 et 2003.

- Les concentrations en ions NH_4^+ les plus élevées (Figure V-2.8) sont rencontrées dans les stations de Brotonne, La Hague, Morvan et La Crouzille (Centre de la France) : zones agricoles et d'élevage intensif, fortement émettrices en gaz ammoniac (Annexe 8). Les concentrations y sont importantes car l'ammonium se dépose plus près de son lieu d'émission que les autres composés. Nous avons aussi des concentrations élevées dans la moitié Nord de la France du fait de l'influence des régions du Benelux (Annexe 8).
- La concentration la plus faible sur la période 1990-2003 est observée au Casset : zone non agricole où l'élevage intensif y est inexistant. Comme l'ammonium se dépose généralement proche de son lieu d'émission, cette station isolée, éloignée et d'altitude est donc peu influencée par les régions émettrices.
- L'ion NH_4^+ est communément corrélé aux ions SO_4^{2-} et NO_3^- (Chapitres V-1.3.1.2 et V-2.3.1.1.2). Cette corrélation sera montrée au cours de ce chapitre.
- Sur la période 1990-2003, les dépôts humides en ions NH_4^+ les plus élevés sont rencontrés dans les stations de Donon, à forte pluviométrie, et du Morvan, zone agricole. Les dépôts humides élevés de la moitié Nord de la France sont dues à l'influence des régions émettrices du Benelux (Annexe 8). La déposition moyenne la plus faible sur la période 1990-2003 est observée au Casset ($200 \pm 125 \text{ mgN/m}^2/\text{an}$, Pl = 679 mm). Cette station d'altitude isolée est une zone non agricole et à faible pluviométrie.

2.3.2.1.2.2. Etude des taux de changements moyens annuels

Concernant **les concentrations moyennes en NH_4^+** , si l'on excepte les stations dont la période n'est pas 1990-2003, nous obtenons des taux de changement annuels (Annexe 10, Tableau 10-6) variant de $-6,4 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ au Casset à $-1,9 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ à La Hague. Si l'on considère la période d'étude 1990-2003, les concentrations et les taux de changement présentent une certaine cohérence dans leur distribution au sein du territoire (Figure V-2.9).

Pour **les dépôts moyens en NH_4^+** (Annexe 10, Tableau 10-17), le taux de changement annuel minimum est rencontré au Morvan avec $-5,8 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ et le maximum à Revin avec $-1,6 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$. Aucune distribution spatiale significative des taux de changement n'est observée. Ces taux sont attribués aux variations de la pluviométrie. Si l'on considère les tendances de la pluviométrie et des dépôts moyens en ions NH_4^+ , une augmentation de la pluviométrie et une diminution des dépôts sont observées dans toutes les stations, exceptées Montandon et Peyrusse-Vieille, créées en 1998 et 1995 respectivement.

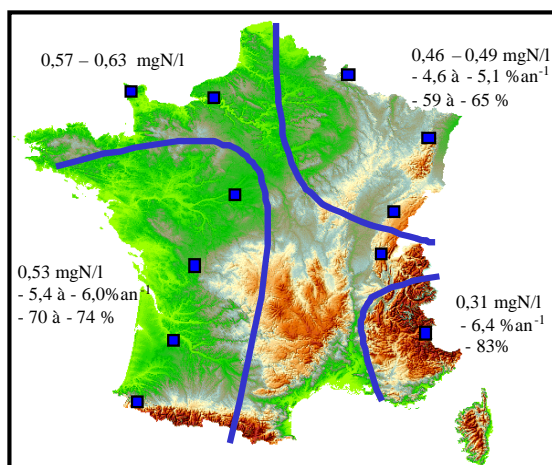


Figure V-2.9: Zonage des concentrations et taux de changement des concentrations en ammonium en France sur la période 1990-2003.

2.3.2.2. Etude des données saisonnières et mensuelles

Dans cette étude, le test saisonnier de Kendall a été appliqué aux moyennes saisonnières (Annexe 11) et mensuelles (Annexe 12) afin d’obtenir les taux de changement annuels (%.an⁻¹). De plus, les taux de changement de la limite inférieure et supérieure de l’intervalle de confiance à 99% des moyennes saisonnières ont été calculés.

2.3.2.2.1. Les cycles saisonniers

Nous présentons (Figure V-2.10) l’évolution temporelle des concentrations mensuelles moyennées sur toutes les stations du dispositif MERA car cette évolution est caractéristique à toutes les stations.

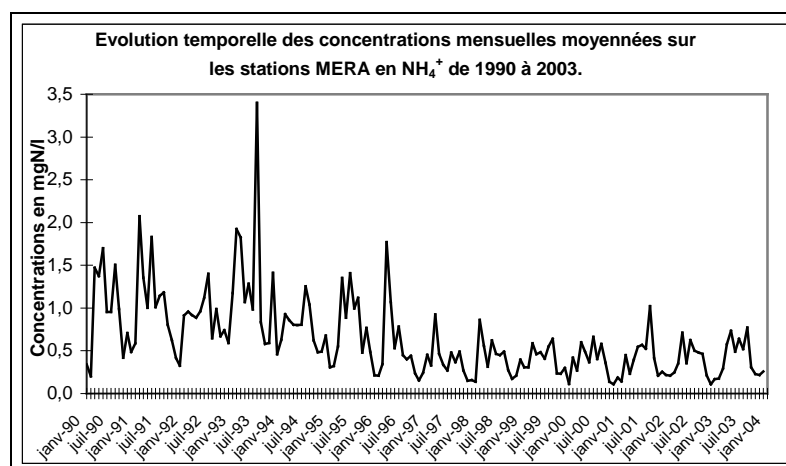


Figure V-2.10 : Evolution temporelle des concentrations mensuelles en ammonium dans les précipitations en France (1990-2003)

2.3.1.2.1.1. Les concentrations en ammonium

Les concentrations maximales (Figure V-2.10) sont observées durant la période estivale. Durant la période chaude, les pratiques agricoles sont optimales (décomposition des déchets, urée) et il y a une volatilisation maximale de l’ammoniac gazeux.

Les concentrations mensuelles semblent atteindre une valeur seuil proche de 0,45 mgN/L. Les amplitudes des concentrations mensuelles autour de cette valeur sont de moins en moins importantes.

2.3.2.2.1.2. Les dépôts humides en ammonium

Les dépôts minimums sont observés à l'automne et les maxima au printemps et durant la période estivale. Ce cycle est bien marqué et on observe une distinction de plus en plus nette entre les saisons. Il semblerait que les valeurs de dépôts humides approchent une valeur seuil de 30 mgN/m²/mois.

2.3.2.2.2. Evènements particuliers

Des teneurs en NH₃ plus élevées dans l'air ambiant génèrent des quantités plus importantes en ions NH₄⁺ dans les précipitations. Quelques événements (Figure V-2.10) peuvent être mis en évidence :

- Les dépôts sont minimales en 1991 en raison d'un déficit pluvieux important.
- Des dépôts maximums sont observés en 1993 en raison des fortes teneurs en NH₄⁺ dans les précipitations en été 1993.
- Les concentrations et les dépôts atteignent des valeurs basses en 1997. Cet élément est associé aux NO₃⁻ et SO₄²⁻ (Chapitres V-1.3.1.2 et V-2.3.1.1.2) et l'évolution de sa teneur annuelle suit généralement celle de ces deux éléments. L'année 1997 a été marquée en particulier (Annexe 21, indice NAO négatif) par une extrême douceur (faible volatilisation du gaz ammoniac).
- Les fortes concentrations en 2003 sont dues aux fortes températures entraînant une plus grande volatilisation du gaz ammoniac dans l'atmosphère. De plus, l'été 2003 a connu un grand déficit pluvieux et des vents faibles. Nous n'observons pas de dépôts très faibles en 2003, à la différence des nitrates et sulfates. Les fortes concentrations en NH₄⁺ en 2003 ont été compensées par un fort déficit pluvieux, ce qui engendra des niveaux de dépôts en ammonium moyens.

2.3.2.2.3. Etude des tendances saisonnières (Annexe 11)

Le Tableau V-2.6 récapitule les concentrations et dépôts moyennes nationales et les taux de changement moyens annuels par saison pour les ions NH₄⁺.

Concernant **les concentrations en NH₄⁺** (Annexe 11, Tableau 11-11), en hiver, les taux de changement présentent une certaine homogénéité spatiale : les taux sont homogènes dans le Nord-Nord-est (- 5,9 %.an⁻¹) et dans la moitié Sud (- 6,7%.an⁻¹). Au printemps, les taux sont homogènes dans le quart Nord-est (- 4,5 %.an⁻¹) et en été, ils sont homogènes dans le quart Nord-est (- 4,7 %.an⁻¹). Concernant **les dépôts humides en NH₄⁺** Annexe 11, Tableau 11-12), aucune distribution spatiale significative des taux de changement saisonniers n'est observée. Ces taux sont attribués principalement aux variations saisonnières de la pluviométrie (Annexe 11, Tableau 11-4).

Tableau V-2.6 : Concentrations et dépositions humides moyennes en NH_4^+ , taux de changement annuels moyens, taux de changement annuels minimum et maximum et écarts types obtenus par le test Seasonal-Kendall à partir des données saisonnières entre 1990 et 2003.

		NH_4^+		Pluviométrie
		Concentrations	Dépositions	
Période d'étude		1990-2003	1990-2003	1990-2003
Nb de données		20111	20111	20111
Hiver	Moyenne	$0,62 \pm 0,21 \text{ mgN.L}^{-1}$	$92 \pm 47 \text{ mgN.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	$236 \pm 81 \text{ mm}$
	% .an ⁻¹	$- 6,2 \pm 1,0$	$- 5,3 \pm 3,2$	$+ 4,2 \pm 5,7$
	Min % .an ⁻¹	$- 6,7$	$- 6,8$	$+ 2,0$
	Max % .an ⁻¹	$- 5,9$	$- 2,0$	$+ 10,2$
Printemps	Moyenne	$0,75 \pm 0,19 \text{ mgN.L}^{-1}$	$155 \pm 71 \text{ mgN.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	$273 \pm 108 \text{ mm}$
	% .an ⁻¹	$- 5,5 \pm 1,0$	$- 2,8 \pm 4,9$	$+ 2,9 \pm 3,7$
	Min % .an ⁻¹	$- 6,3$	$- 5,1$	$- 0,8$
	Max % .an ⁻¹	$- 4,3$	$- 1,0$	$+ 10,1$
Eté	Moyenne	$0,72 \pm 0,29 \text{ mgN.L}^{-1}$	$142 \pm 42 \text{ mgN.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	$271 \pm 94 \text{ mm}$
	% .an ⁻¹	$- 4,8 \pm 2,9$	$- 2,9 \pm 4,4$	$+ 2,4 \pm 4,7$
	Min % .an ⁻¹	$- 7,4$	$- 1,6$	$+ 0,7$
	Max % .an ⁻¹	$- 0,6$	$- 5,5$	$+ 9,6$
Automne	Moyenne	$0,36 \pm 0,12 \text{ mgN.L}^{-1}$	$91 \pm 36 \text{ mgN.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$	$392 \pm 105 \text{ mm}$
	% .an ⁻¹	$- 6,7 \pm 1,4$	$- 4,7 \pm 3,5$	$+ 2,6 \pm 4,6$
	Min % .an ⁻¹	$- 7,3$	$- 6,3$	$- 1,3$
	Max % .an ⁻¹	$- 4,8$	$- 2,5$	$+ 7,5$

Nous observons (Tableau V-2.6) que **les concentrations et dépositions en NH_4^+** les plus élevées sont rencontrées au printemps et en été. Concernant les taux de changement annuels moyens pour **les concentrations en NH_4^+** , le taux maximal est observé durant la période froide ($- 6,7 \pm 1,4 \text{ %}.\text{an}^{-1}$ en automne) et le taux minimal en été ($- 4,8 \pm 2,9 \text{ %}.\text{an}^{-1}$) où les émissions de NH_3 sont les plus importantes par volatilisation. **Pour les dépositions**, le taux maximal est observé en hiver ($- 5,3 \pm 3,2 \text{ %}.\text{an}^{-1}$) et le minimal au printemps ($- 2,8 \pm 4,9 \text{ %}.\text{an}^{-1}$). Pour chaque saison, une tendance croissante de la pluviométrie et une tendance décroissante des valeurs de dépôts humides et des concentrations sont observées.

2.3.2.3. Relation Concentrations – Emissions

2.3.2.3.1. Concentrations – Emissions nationales

Si l'on considère les coefficients de corrélation obtenus entre les émissions françaises totales de NH_3 et les concentrations en NH_4^+ relevées en chacune des stations dans les précipitations (Annexe 18-4), on obtient un R^2 qui varie de 0,20 au Casset à 0,65 à Brotonne sur la période 1990-2003. Si nous considérons les concentrations moyennes nationales nous obtenons $R^2 = 0,42$. Les valeurs de R^2 les plus élevées sont rencontrées dans les régions de la moitié Nord et du centre, régions exposées à des émissions de NH_3 plus importantes. Ceci est en accord avec les observations effectuées précédemment (Annexe 8). Le Tableau 18-3 relate les coefficients de corrélation obtenus entre les émissions de NH_3 selon les secteurs d'activités et les concentrations moyennes nationales en NH_4^+ dans les précipitations. Au niveau national, les deux secteurs, « Agriculture Sylviculture » ($R^2 = 0,60$) et « Transport routier » ($R^2 = 0,79$) présentent une corrélation significative.

La forte diminution des concentrations en NH_4^+ dans les précipitations sur la période 1990-2003 observée ($- 71 \pm 28\%$) n'est pas en accord avec les corrélations trouvées ci-avant. En effet, une augmentation des émissions de NH_3 de 1% est observée entre 1990 et 2003 (Chapitre V-2.1.1.2.), une hausse de 96% concernant le secteur « Transport routier » et une constance en ce qui concerne le secteur « Agriculture Sylviculture ». Il faut rappeler les doutes analytiques pouvant en partie expliquer cette incohérence (Chapitre V-2.3.2.1).

2.3.2.3.2. Concentrations – Emissions de la zone EMEP

Si l'on considère (Annexe 18, Tableau 18-5) la relation entre les émissions totales de NH_3 de la zone EMEP et les teneurs en ammonium dans les précipitations, nous obtenons un R^2 , variant de 0,32 (La Crouzille) à 0,65 (La Hague). Au niveau national, R^2 vaut 0,49, ce qui est supérieur au R^2 obtenu avec les émissions françaises de NH_3 .

En résumé, on peut dire que les concentrations en ammonium dans les précipitations présentent un taux de changement en désaccord avec les émissions nationales de NH_3 . Les réductions des émissions de NH_3 dans les pays limitrophes (Annexes 3, 4 et 9, Tableaux 9-4 et 9-5) ont plus d'influence sur les réductions des ions NH_4^+ dans les précipitations en France. Les particules constituées de l'ion ammonium comme NH_4NO_3 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ possèdent des vitesses de déposition très faibles et peuvent être transportés à plus de 2500 km sur une période de 6 jours.

2.3.2.4. Relations entre les concentrations en ammonium, sulfates et nitrates

Nous montrons par les deux graphiques de la Figure V-2.11 que les concentrations en sulfates et nitrates sont communément corrélées avec les concentrations en ammonium dans les précipitations. Cette corrélation étant due aux réactions de neutralisation qu'il y a entre le gaz ammoniac et les aérosols d'acide sulfurique et d'acide nitrique.

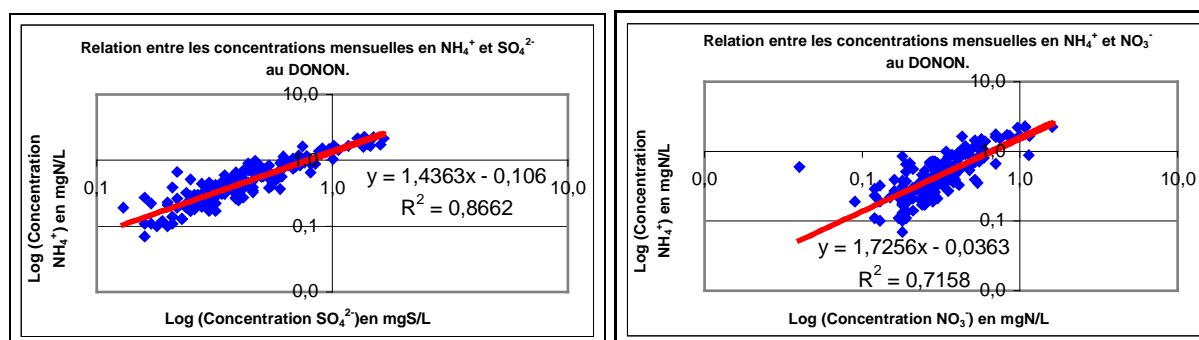


Figure V-2.11 : Relation linéaire entre les concentrations mensuelles en ammonium, sulfates et nitrates au Donon entre 1990 et 2003.

Par exemple pour la station du Donon, un coefficient de détermination de 0,72 est obtenu entre les concentrations mensuelles en ammonium et nitrates alors que nous obtenons un R^2 de 0,87 entre les concentrations en NH_4^+ et SO_4^{2-} .

Ceci souligne le fait que les aérosols d'acide sulfurique soient neutralisés préférentiellement par le NH_3 gazeux alors que les aérosols d'acide nitrique sont préférentiellement neutralisés par les particules terrigènes (Wagner et Steele, 1988). La forte corrélation $\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$ implique que la plupart des ions SO_4^{2-} et NH_4^+ doivent être déposés sous forme de sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). La corrélation entre les ions NO_3^- et NH_4^+ indique que le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) est lessivé par les précipitations (Yang *et al.*, 1996). Ces fortes corrélations confirment que ces espèces sont transportées simultanément.

2.3.2.5. A l'échelle continentale (Annexes 13 et 14)

Pour les stations du dispositif MERA, **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} , soit une diminution de $71 \pm 28\%$ sur la période. Dans les autres pays, les plus faibles concentrations sont rencontrées dans des régions isolées, aux conditions climatologiques particulières, à faible densité de population et à faible activité agricole (Alaska, Australie, Amsterdam Island) alors que les fortes concentrations sont rencontrées dans des régions où l'activité agricole est intensive (République Tchèque, Turquie, Belgique). Les régions où l'on observe des concentrations élevées en ammonium sont des régions émettrices de NH_3 (Annexe 8). Concernant les taux de changement, celui obtenu lors de cette étude est bien supérieur à ceux trouvés dans la littérature. Seul Ruoho-Airola *et al.* (2003) obtiennent un taux de $- 40\%$ entre 1990 et 2000 en Finlande.

Sur la période 1990-2003, en France **le dépôt moyen en NH_4^+** est de 479 mgN. m^{-2} . an^{-1} (Pl : 1090 mm) avec un taux de changement annuel de $- 4,0$ %. an^{-1} (soit $- 51\%$ sur la période) et une augmentation de 22% de la pluviométrie. Ce dépôt moyen est proche de celui donné par Ulrich *et al.* (2002) en France (490 mgN. m^{-2} . an^{-1}) sur la période 1993-1998. Herckes *et al.* (2002) donnent une valeur de dépôt de 640 mgN. m^{-2} . an^{-1} (Pl = 1265 mm) pour une station des Vosges en 2000, dépôt humide légèrement supérieur à celui obtenu pour le Donon en 2000 avec 572 mgN. m^{-2} . an^{-1} (Pl = 1698 mm). Le dépôt moyen en France est inférieur aux dépôts moyens observés en Autriche (510 mgN. m^{-2} . an^{-1}), en Allemagne (690 mgN. m^{-2} . an^{-1} avec une pluviométrie de 1068 mm), dans le Nord de l'Angleterre (550 mgN/ m^2 /an, Pl = 1338 mm) et en République Tchèque (1510 mgN. m^{-2} . an^{-1}). Le dépôt moyen national rencontré en France est supérieur à ceux obtenus en Espagne (296 mgN. m^{-2} . an^{-1} , Pl = 929 mm), en Italie du Nord (308 mgN. m^{-2} . an^{-1}), au Japon (363 mgN. m^{-2} . an^{-1}) et en Suisse (377 mgN. m^{-2} . an^{-1} , Pl = 990 mm). La plus faible valeur est obtenue en Finlande (69 mgN. m^{-2} . an^{-1} , Pl = 517 mm) sur la période 1991-2000. Le taux de changement national obtenu ($- 4,0$ %. an^{-1}), lors de cette étude, est très inférieur à ceux trouvés dans la littérature. En Allemagne, $- 16\%$ entre 1987 et 1995 et $- 31\%$ entre 1992 et 2000 avec une baisse de 8% de la pluviosité. Aux Etats-Unis, Zeller *et al.* (2000) donnent $+ 66\%$ sur la période 1986-1994, au Japon, Seto *et al.* (2002, 2004) obtiennent $+ 3,0$ %. an^{-1} sur la période 1989-1998 et dans le Nord de l'Angleterre, nous avons $+ 28\%$ (Miller *et al.*, 2000) entre 1989 et 1998.

2.3.3. Comparaison avec les charges critiques

La notion de charges critiques, décrite précédemment au Chapitre V-1.2.5. a été appliquée aux composés azotés. Nous pouvons ainsi comparer :

1. Les dépôts moyens ($\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) avec l'azote eutrophisant, $\text{CL}_{\text{nut}}(\text{N})$.
2. Les dépôts moyens ($\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$) avec la charge critique en composés acidifiants $\text{CL}_{\text{max}}(\text{N})$ qui représente la somme de l'azote et du soufre acidifiant.

Pour le calcul de $\text{CL}_{\text{max}}(\text{N})$, nous prenons en compte : $\text{CL}_{\text{max}}(\text{S})$, l'azote immobilisé dans le sol (N_i), l'azote prélevé par la végétation (N_u) et un facteur F_{de} de dénitrification variable selon le type de sol (Probst *et al.*, 1990, 1995 ; Moncoulon *et al.*, 2004). La relation s'écrit :

$$\text{CL}_{\text{max}}(\text{N}) = \text{CL}_{\text{max}}(\text{S}) + \text{N}_i + \text{N}_u$$

L'azote eutrophisant, $\text{CL}_{\text{nut}}(\text{N})$, s'obtient en considérant que tout l'azote qui est apporté sur l'écosystème est soit, immobilisé dans la biomasse, soit drainé en profondeur. On prend donc en compte le lessivage d'azote (N_{le}) ainsi que N_i , N_u et F_{de} . $\text{CL}_{\text{nut}}(\text{N})$ est une estimation de la dose maximale annuelle qui entraînera sur le long terme l'eutrophisation de l'écosystème. La relation s'écrit :

$$\text{CL}_{\text{nut}}(\text{N}) = \text{N}_i + \text{N}_u + \text{N}_{\text{le}}$$

avec N_{le} le drainage d'azote admissible, qui peut aussi s'exprimer sous la forme : $Q \times [\text{NO}_3]_{\text{acc}}$ avec Q le flux annuel d'eau drainé en profondeur et $[\text{NO}_3]_{\text{acc}}$ la concentration seuil acceptable en NO_3 . Il est possible d'avoir $\text{CL}_{\text{nut}}(\text{N}) = \text{CL}_{\text{min}}(\text{N})$ car, dans certains types de sols, et surtout en forêts, l'azote lessivé (N_{le}) total est nul en dessous de la couche de sol. Les résultats sont récapitulés dans les Tableaux V-2.7 et V-2.8.

Tableau V-2.7 : Comparaison des dépôts moyens annuels ($\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$) obtenus dans les stations MERA avec $\text{CL}_{\text{min}}(\text{N})$ et $\text{CL}_{\text{max}}(\text{N})$ et taux de changement moyens annuels ($\% \cdot \text{an}^{-1}$) obtenus par le test de Mann-Kendall sur la période 1990-2003.

STATIONS	Période	Dépôts moyen (keq/ha/an)	Dépôt annuel Minimum (keq/ha/an)	Dépôt annuel Maximum (keq/ha/an)	Tendance $\% \cdot \text{an}^{-1}$	$\text{CL}_{\text{min}}(\text{N})$ (keq/ha/an)	$\text{CL}_{\text{max}}(\text{N})$ (keq/ha/an)
Donon	1990-2003	1,23 ± 0,43	0,75 en 2003	1,93 en 1993	- 2,3	0,51	1,78
Revin	1990-2003	1,01 ± 0,20	0,76 en 1999	1,25 en 1995	+ 1,2	0,55	9,18
Morvan	1990-2003	0,89 ± 0,39	0,36 en 2003	1,64 en 1994	- 4,5*	0,43	14,20
Montandon	1998-2003	0,71 ± 0,09	0,63 en 2000	0,83 en 2002	+ 3,6	0,51	79,74
Bonnevaux	1990-1998	1,04 ± 0,48	0,71 en 1997	1,75 en 1993	- 7,7	0,51	72,40
La Hague	1990-2002	0,84 ± 0,29	0,71 en 1992	1,23 en 1993			
Brottonne	1990-2003	0,68 ± 0,27	0,38 en 2003	1,18 en 1992	- 2,5	0,43	76,61
Iraty	1990-2003	0,86 ± 0,38	0,49 en 1991	1,98 en 1993	+ 0,5	0,60	2,20
P.Vieille	1995-2003	0,61 ± 0,12	0,47 en 2003	0,82 en 1995			
La Crouzille	1990-2002	0,67 ± 0,35	0,44 en 1996	1,19 en 1993	- 3,1	0,39	4,10
Le Casset	1990-2003	0,36 ± 0,14	0,22 en 1997	0,61 en 1993	- 2,4	0,43	14,20

^a Niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ *** ; $0,01$ ** ; $0,05$ * ; $0,1$ + ; $> 0,1$.

L'examen du Tableau V-2.7 montre que les valeurs de dépôts moyens ($\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$) sont toutes inférieures à $\text{CL}_{\text{max}}(\text{N})$. Par contre, l'examen des résultats par année montre que seule au Donon, trois dépôts annuels sont supérieurs à $\text{CL}_{\text{max}}(\text{N})$: en 1993 (1,93 Keq/ha/an), 1994 (1,86 Keq/ha/an) et en 1995 (1,86 Keq/ha/an). **Donc sur la période 1990-2003, aucun dépassement du $\text{CL}_{\text{max}}(\text{N})$ moyen annuel n'est observé.**

Si l'on compare avec les valeurs de dépôts moyens annuels à $\text{CL}_{\text{min}}(\text{N})$, seule la station du Casset présente un dépôt moyen inférieur sur la période 1990-2003. Résumons les années où le dépôt moyen est inférieur au seuil minimum $\text{CL}_{\text{min}}(\text{N})$:

- **Morvan** : 2003 (0,36 Keq/ha/an).
- **Brotonne** : 1990 (0,42 Keq/ha/an) et 2002 (0,38 Keq/ha/an).
- **Iraty** : 1991 (0,49 Keq/ha/an), 1995 (0,59 Keq/ha/an) et 1997 (0,54 Keq/ha/an) présentent.
- **Le Casset** : 1990 (0,35 Keq/ha/an), 1991 (0,24 Keq/ha/an), de 1995 à 1998 (0,33; 0,22; 0,26 et 0,30 Keq/ha/an respectivement) et de 2001 à 2003 (0,34; 0,27 et 0,32 Keq/ha/an respectivement).

Grâce au test de Mann-Kendall, appliqué aux valeurs dépôts moyens ($\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$), les taux de changement annuels des dépôts en azote acidifiant ont été calculés (Tableau V-2.7). Un taux minimum de $-7,7 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ à Bonnevaux est obtenu sur la période 1990-1998 ou de $-4,5 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ au Morvan si l'on considère la période 1990-2003. Le taux maximum est de $+3,6 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ à Montandon entre 1998 et 2003 et de $+1,2 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ à Revin sur la période 1990-2003. Seules les stations de Revin, Montandon et Iraty ont un taux de changement croissant.

Si l'on compare les valeurs de dépôts moyens ($\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) d'azote eutrophisant à $\text{CL}_{\text{nu}}(\text{N})$, il ressort (Tableau V-2.8) que le dépôt moyen sur la période 1990-2003 est supérieur à $\text{CL}_{\text{nu}}(\text{N})$ pour les stations du Donon, Revin, Morvan, Brotonne, Bonnevaux et La Cruzille.

Tableau V-2.8 : Comparaison des dépôts moyens annuels obtenus dans les stations MERA avec $\text{CL}_{\text{nu}}(\text{N})$ sur la période 1990-2003.

STATIONS	Période	Dépôts moyen (keq/ha/an)	Dépôt annuel Minimum (keq/ha/an)	Dépôt annuel Maximum (keq/ha/an)	Tendance $\% \cdot \text{an}^{-1}$	$\text{CL}_{\text{nu}}(\text{N})$ (keq/ha/an)
Donon	1990-2003	$0,84 \pm 0,31$	0,54 en 2003	1,35 en 1993	- 2,6	0,56
Revin	1990-2003	$0,68 \pm 0,14$	0,49 en 1996	0,86 en 1995	+ 1,0	0,55
Morvan	1990-2003	$0,63 \pm 0,31$	0,25 en 2003	1,25 en 1994	- 4,6 *	0,43
Montandon	1998-2003	$0,49 \pm 0,07$	0,40 en 1998	0,58 en 2002	+ 6,8	0,61
Bonnevaux	1990-1998	$0,73 \pm 0,35$	0,46 en 1997	1,28 en 1993	- 8,0	0,64
La Hague	1990-2002	$0,42 \pm 0,16$	0,35 en 1999	0,76 en 1993		
Brotonne	1990-2003	$0,43 \pm 0,20$	0,24 en 2003	0,83 en 1992	- 3,1	0,43
Iraty	1990-2003	$0,54 \pm 0,25$	0,29 en 1997	1,30 en 1993	0	0,60
P.Vieille	1995-2003	$0,35 \pm 0,08$	0,28 en 2003	0,54 en 1995		
La Cruzille	1990-2002	$0,45 \pm 0,25$	0,28 en 1996	0,84 en 1993	- 3,5	0,39
Le Casset	1990-2003	$0,23 \pm 0,11$	0,12 en 1997	0,43 en 1993	- 2,7	0,43

Résumons dans le Tableau V-2.9 le nombre d'années pour chaque station où le dépôt moyen annuel est supérieur à $CL_{nu}(N)$ et les valeurs du dépassement minimal et maximal. Il apparaît clairement qu'au Donon, le dépôt moyen sur la période 1990-2003 est bien supérieur au seuil maximal, quasiment toutes les années dépassent le seuil $CL_{nu}(N)$.

Tableau V-2.9 : Dépassements du seuil $CL_{nu}(N)$ dans les différentes stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nombre d'années où le dépôt ($NO_3^- + NH_4^+$) est > $CL_{nu}(N)$ sur la période 1990-2003	Valeur du dépassement	
		minimum (Keq/ha/an)	maximum (Keq/ha/an)
Bonnevaux	5	0,81	1,28
Brotonne	6	0,43	0,83
Donon	12	0,58	1,35
Iraty	2	0,67	1,30
La Crouzille	6	0,49	0,84
Le Casset	1	0,43	
Morvan	11	0,44	1,25
Revin	11	0,59	0,86

Grâce au test de Mann-Kendall appliqué aux données de dépôts moyens ($NO_3^- + NH_4^+$) (Tableau V-2.8), un taux minimum de $- 8,0 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ à Bonnevaux sur la période 1990-1998 est calculé, ou de $- 4,6 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ au Morvan si l'on considère la période 1990-2003. Le taux maximum est de $+ 6,8 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ à Montandon entre 1998 et 2003 et de $+ 1,0 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ à Revin sur la période 1990-2003. Seules les stations de Revin et Montandon ont un taux de changement croissant.

Il a été montré, aux Chapitres V-1.1.1. et V-2.1.1.1., que sur la période 1990-2003 les dépôts moyens au niveau national présentaient un taux de changement de $- 2,2 \pm 2,2 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ pour SO_4^{2-} , de $- 4,0 \pm 4,1 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ pour NH_4^+ et de $0 \pm 2,8 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ pour NO_3^- . Ces tendances sont en accord avec celles obtenues pour les dépôts en azote eutrophisant et en composés acidifiants.

Ces résultats doivent être modulés car les données de dépôts ne représentent que les dépôts humides et sur sol nu, et non l'effet sur des forêts, par exemple. Ceci ne donne donc qu'une valeur minimale de dépassement s'il en est.

3. Evolution des composés naturels en France sur la période 1990-2003

3.1. Evolution des concentrations en ions Ca^{2+} , K^+ et Mg^{2+} dans les précipitations et dépositions humides

3.1.1. Evolution des données annuelles

Le test de Mann-Kendall a été appliqué aux données annuelles de concentrations en ions Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , nss- Ca^{2+} , nss- K^+ et nss- Mg^{2+} (moyennes, P50 et P98) et aux dépositions humides moyennes de ces mêmes ions afin d'obtenir les taux de changement annuels ($\% \cdot \text{an}^{-1}$) et sur la période ($\% \cdot \text{période}^{-1}$). Les taux de changement de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance à 99% des concentrations et dépositions moyennes annuelles des ions Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , nss- Ca^{2+} , nss- K^+ et nss- Mg^{2+} (Annexe 10) ont été calculés.

3.1.1.1. A l'échelle Nationale (Annexe 10, Tableaux 10-5 à 10-20)

En considérant la moyenne des mesures réalisées pour l'ensemble des stations du dispositif MERA, Les Figures V-3.1 donnent l'évolution temporelle entre 1990 et 2003 des concentrations calculées à partir des concentrations journalières et des dépositions humides en Ca^{2+} , K^+ et Mg^{2+} à l'échelle nationale.

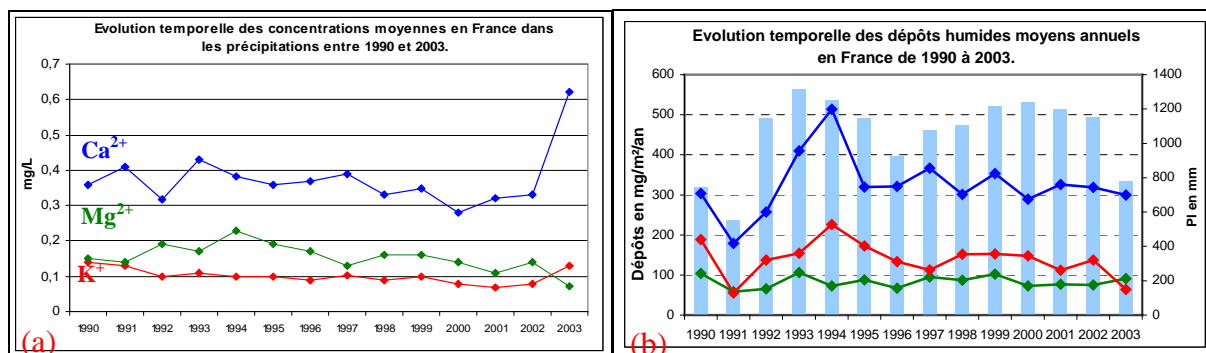


Figure V-3.1 : Evolution temporelle des concentrations (a) et dépôts moyens en Ca^{2+} , K^+ et Mg^{2+} (b) des événements pluvieux recueillis dans les 13 stations MERA entre 1990 et 2003.

Au vu des faibles teneurs en Ca^{2+} , K^+ et Mg^{2+} , l'évolution temporelle des teneurs annuelles est peu explicite à l'exception de 2003 où plusieurs épisodes sahariens ont amené des charges en calcium conséquentes. L'évolution des teneurs de ces ions dépend plus des variations climatiques annuelles (prenant en compte l'érosion), l'origine des masses d'air (Est ou Ouest) que tout autre processus. Concernant les dépositions humides, aucune variation significative n'est observée et est liée à la pluviométrie. Depuis 1995, les valeurs de dépôts sont constantes même si la pluviométrie augmente.

Les Tableaux V-3.1 et V-3.2 récapitulent les concentrations moyennes « nationales » (moyenne effectuée à partir des données journalières recueillies dans les stations du dispositif MERA) et dépôts moyens en ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ainsi que les taux de changement moyens. Les taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% sont spécifiés dans les Annexes 10-5 à 10-20.

Tableau V-3.1 : Récapitulatif des concentrations nationales en ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et taux de changement moyens (%.an⁻¹) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des données annuelles des 11 stations MERA sur la période 1990-2003.

	Concentrations en Ca^{2+}			Concentrations en nss- Ca^{2+}		
	[*] α	mg.L ⁻¹	%.an ⁻¹	α	mg.L ⁻¹	%.an ⁻¹
Moyenne	> 0,1	0,40 ± 0,10	- 1,5 ± 3,1	> 0,1	0,37 ± 0,10	- 1,9 ± 2,7
Médiane	> 0,1	0,26 ± 0,11	- 2,4 ± 1,8	> 0,1	0,23 ± 0,10	- 1,0 ± 1,9
P.98	> 0,1	3,38 ± 1,70	^b ns	> 0,1	2,99 ± 1,60	+ 1,0 ± 2,9
	Concentrations en Mg^{2+}			Concentrations en nss- Mg^{2+}		
Moyenne	0,01	0,19 ± 0,10	- 3,9 ± 2,7	0,001	0,06 ± 0,03	- 4,6 ± 2,2
Médiane	0,05	0,12 ± 0,17	- 2,8 ± 1,5	0,001	0,45 ± 0,20	- 3,5 ± 2,2
P.98	0,01	1,02 ± 1,30	- 5,0 ± 2,1	0,001	2,99 ± 1,60	- 5,4 ± 1,2
	Concentrations en K^+			Concentrations en nss- K^+		
Moyenne	0,01	0,11 ± 0,10	- 3,3 ± 4,1	0,01	0,09 ± 0,04	- 3,3 ± 4,1
Médiane	> 0,1	0,06 ± 0,05	- 1,1 ± 8,2	> 0,1	0,05 ± 0,04	- 1,1 ± 8,2
P.98	> 0,1	0,76 ± 0,5	- 2,9 ± 5,2	> 0,1	0,69 ± 0,20	- 2,9 ± 5,2

^{*} α : niveau de signification, ^b ns : statistiquement non significatif.

Tableau V-3.2: Récapitulatif des dépositions nationales en ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et taux de changement moyens (%.an⁻¹) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des données annuelles des 11 stations MERA sur la période 1990-2003.

Dépositions humides moyennes							
	Ca^{2+}	nss- Ca^{2+}	Mg^{2+}	nss- Mg^{2+}	nss- K^+	Pluviométrie	
[*] α	> 0,1	> 0,1	> 0,1	= 0,01	> 0,1	α	> 0,1
mg.m ⁻² .an ⁻¹	349 ± 94	346 ± 94	139 ± 45	61 ± 25	75 ± 13	mm	1090 ± 214
%.an ⁻¹	+ 1,9 ± 4,1	+ 2,9 ± 1,5	- 2,4 ± 4,6	- 4,2 ± 2,7	- 1,7 ± 8,0	%.an ⁻¹	+ 2,2 ± 5,0

^{*} α : niveau de signification

Du fait des faibles **teneurs en ions K^+ dans les précipitations**, les concentrations moyennes, les dépositions humides moyennes ainsi que les taux de changement moyens annuels obtenus pour K^+ et nss- K^+ sont semblables.

Pour les **concentrations en calcium**, les taux moyens de - 1,5 %an⁻¹ pour Ca^{2+} et de - 1,9 %an⁻¹ pour nss- Ca^{2+} sont obtenus (Annexe 10, Tableau 10-6). Une diminution des concentrations moyennes est observée ainsi qu'une augmentation du P.98, engendrée par une augmentation des épisodes sahariens (+ 1,0 ± 2,9%an⁻¹).

Pour les dépôts en calcium, la part marine diminue de façon plus significative que la part anthropique. L'augmentation des dépôts en ions Ca^{2+} est liée à la pluviométrie qui augmente dans les mêmes proportions. Une des causes du déclin des concentrations en ions Ca^{2+} pourrait être la conséquence de la réduction des émissions de nss- Ca^{2+} par combustion des plantes (Fowler *et al.*, 2005).

Les changements les plus notables concernent **le magnésium**. Les test de Mann-Kendall établit un taux annuel moyen pour les concentrations de $-3,9 \text{ \%an}^{-1}$ pour Mg^{2+} et de $-4,6 \text{ \%an}^{-1}$ pour nss- Mg^{2+} . Il semble donc que la part anthropique du magnésium diminue plus fortement que la part marine. Les concentrations en ions nss- K^{+} diminuent et la diminution des dépôts en K^{+} et Mg^{2+} signifie que les espèces en moins grande quantité dans l'atmosphère sont plus abondamment lessivées.

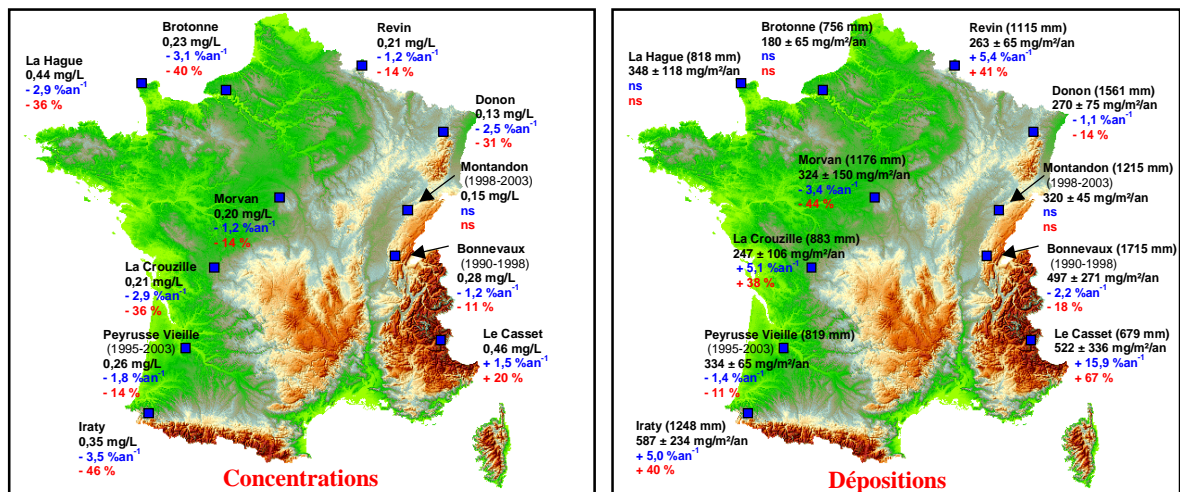
Les ions Ca^{2+} caractérisent généralement les masses d'air de secteur sud et les ions Mg^{2+} caractérisent les masses d'air de secteur Ouest (Chapitre V-3.1.2.). Sur le plan national, les tendances décroissantes significatives des teneurs en Mg^{2+} dans les précipitations sembleraient signifier que le territoire soit de moins en moins soumis aux régimes océaniques mais de plus en plus aux flux du sud (Annexe 24).

3.1.1.2. A l'échelle Régionale (Annexe 10)

3.1.1.2.1. Evolution des concentrations et dépôts humides moyennes

La Figure V-3.2 représente les valeurs médianes des concentrations, les dépôts humides moyennes en calcium ainsi que leurs taux de changement sur la période 1990-2003.

3.1.1.2.1.1. L'ion calcium



- Concentration médiane en Ca^{2+} (mg/L) et Déposition humide moyenne (mg/m²/an)
- Taux de changement en \%an^{-1}
- Taux de changement en \%période^{-1}
- ns : statistiquement non significatif

Figure V-3.2 : Tendances des concentrations médianes dans les précipitations et des dépôts humides moyennes en ions Ca^{2+} en France entre 1990 et 2003.

La concentration en calcium dans les précipitations est maximale à la station du Casset avec une valeur moyenne de 0,80 mg/L (médiane : 0,46 mg/L) sur la période 1990-2003. Les concentrations sont minimales dans le quart Nord-Est. Les stations du sud de la France (Le Casset, Iraty) sont clairement plus exposées aux apports calciques d'origine saharienne. L'ion Ca^{2+} provient essentiellement du carbonate de calcium CaCO_3 ($\text{CaCO}_3 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$). Les poussières terrigènes alcalines proviennent de l'érosion des roches marneuses et dolomites ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) (Fillion *et al.*, 1995) et du CaO, issu de la combustion du charbon. Ces ions jouent un rôle important dans les processus de neutralisation de l'acidité des précipitations (Munger, 1982). Les fortes teneurs en calcium correspondent aux zones à pH faibles (agent neutralisant) (Chapitre V-4).

Sur la période 1990-2003, la répartition géographique des dépôts montre un flux de Ca^{2+} plus important dans les deux stations d'altitude, $587 \pm 234 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ à Iraty et $522 \pm 336 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ au Casset. Les dépositions sont minimales dans la moitié Nord et minimales à Brotonne ($180 \pm 65 \text{ mg/m}^2/\text{an}$). La correction de la fraction marine est minime et suite à cette correction, la distributivité des concentrations et dépositions reste la même.

3.1.1.2.1.2. L'ion magnésium

La Figure V-3.3 donne la distribution spatiale des valeurs médianes des concentrations, des dépositions humides moyennes en Mg^{2+} ainsi que leurs taux de changement sur la période 1990-2003.

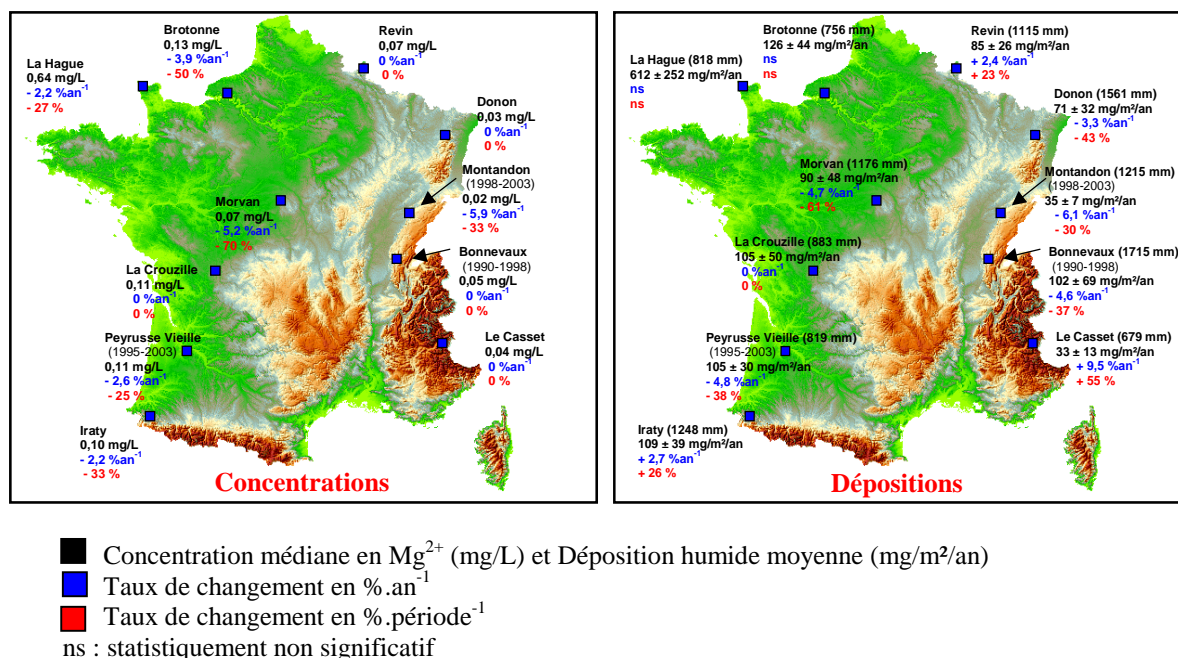


Figure V-3.3 : Tendances des concentrations médianes dans les précipitations et des dépositions humides moyennes en ions Mg^{2+} en France entre 1990 et 2003.

Les concentrations maximales sur la période 1990-2003 sont rencontrées à la station de La Hague avec une valeur moyenne de 1,00 mg/L (médiane : 0,64 mg/L).

Les concentrations maximales sont situées dans l’Ouest du territoire et les minimales se situent dans la zone Est. Les stations situées sur le pourtour océanique sont clairement plus exposées aux embruns marins dont le magnésium est l’un des éléments majeurs. Les teneurs maximales se rencontrent à proximité du littoral atlantique.

Les dépôts moyens les plus élevés sur la période 1990-2003 sont rencontrés à la station de La Hague avec une valeur de $612 \pm 252 \text{ mg/m}^2/\text{an}$. Les dépositions maximales sont situées dans l’Ouest du territoire (proximité du littoral atlantique) et les minimales se situent sur le pourtour Est. Si l’on traite du magnésium non marin, la distributivité des concentrations et dépositions reste la même.

3.1.1.2.1.3. L’ion potassium

Les Figures V-3.4 relatent les valeurs médianes des concentrations, les dépositions humides moyennes en K^+ ainsi que leurs taux de changement sur la période 1990-2003.

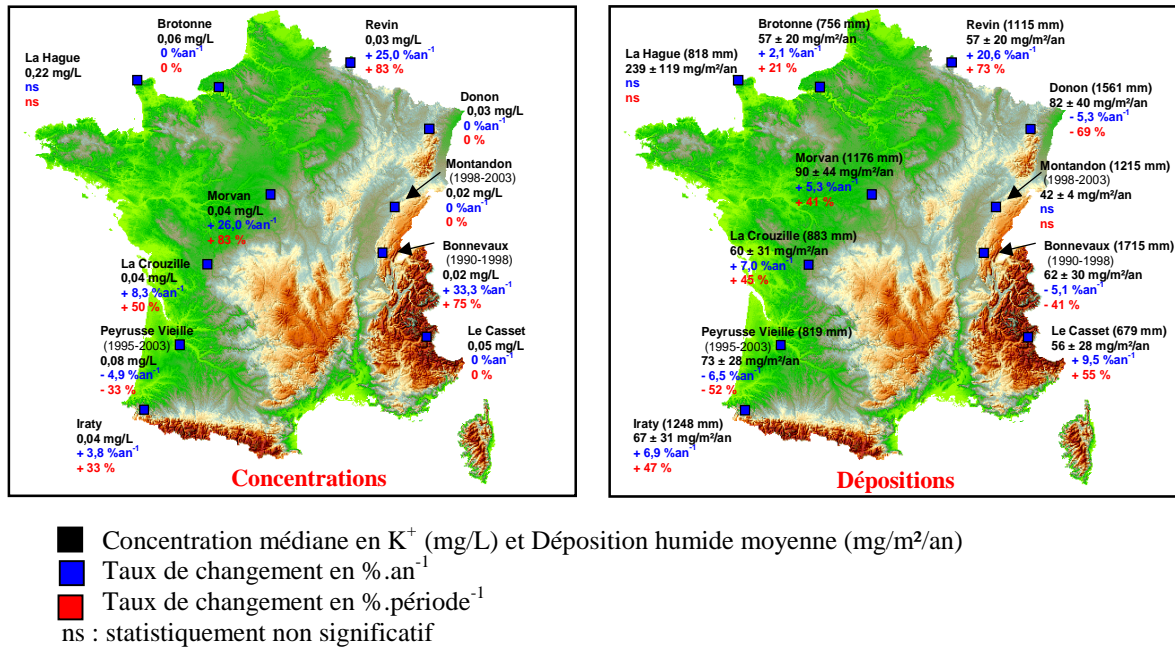


Figure V-3.4 : Tendances des concentrations médianes dans les précipitations et des dépositions humides moyennes en ions K^+ en France entre 1990 et 2003.

Le potassium est un élément minoritaire des précipitations. La concentration en ions K^+ est maximale à La Hague avec une moyenne de 0,41 mg/L (médiane 0,22 mg/L) sur la période 1990-2003. Mais si nous exceptons cette station aux caractéristiques particulières, la station du Casset présente les teneurs les plus élevées. Elles sont minimales dans le quart Nord-est du territoire. Cette distributivité spatiale est similaire à celle rencontrée pour l’ion Ca^{2+} .

Le dépôt moyen, lié à la pluviométrie, est maximal à La Hague avec $612 \pm 252 \text{ mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ sur la période 1990-2003. Ils sont minimums dans l’extrême Nord ($57 \pm 20 \text{ mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) et au Casset ($56 \pm 28 \text{ mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)

En résumé, il apparaît que :

▫ Les ions Mg^{2+} et K^+ sont bien répartis sur tout le territoire du fait de la situation géographique de la France sur le continent Européen et de son importante bordure océanique. Les barrières montagneuses (Vosges, Alpes, Massif Central, Pyrénées) limitent le transport de ces espèces au-delà de nos frontières.

▫ Les teneurs les plus élevées en Ca^{2+} et K^+ correspondent aux valeurs de pH les plus élevées (Chapitre V-4.1). Ceci met en avant le pouvoir neutralisant de ces deux éléments (Loye-Pilot et Morelli, 1988) mais aussi le passage fréquent de nuages de poussières sahariennes au dessus des Alpes.

3.1.1.2.2. Etude des taux de changements moyens annuels

Concernant **les concentrations moyennes en nss- Ca^{2+}** (Annexe 10, Tableau 10-6), les taux de changement annuels varient de - 3,3 $\%.an^{-1}$ à La Hague à + 10,7 $\%.an^{-1}$ au Casset. Pour **les dépôts moyens en nss- Ca^{2+}** (Annexe 10, Tableau 10-17), le taux de changement annuel minimum est de - 3,4 $\%.an^{-1}$ au Morvan et le maximum est rencontré au Casset avec + 15,9 $\%.an^{-1}$. Seule la station du Casset présente une tendance significative à l'augmentation permettant de dire que cette station semble de plus en plus influencée par les masses d'air de secteur sud/sud-est (méditerranée) engendrant des apports calciques importants (Annexe 24).

Concernant **les concentrations moyennes en nss- Mg^{2+}** (Annexe 10, Tableau 10-6), les taux de changement annuels varient de - 7,3 $\%.an^{-1}$ au Morvan à + 5,0 $\%.an^{-1}$ au Casset. Pour **les dépôts moyens en nss- Mg^{2+}** , le taux de changement annuel (Annexe 10, Tableau 10-17) maximum est rencontré au Casset avec + 9,5 $\%.an^{-1}$ et le minimum au Morvan avec - 7,1 $\%.an^{-1}$. Il semblerait que la part anthropique du magnésium diminue plus rapidement que la part marine.

Entre 1990 et 2003, le test de Mann-Kendall appliqué aux données de **concentrations en ions nss- K^+** (Annexe 10, Tableau 10-6) établit des taux de changement annuels variant de - 5,6 $\%.an^{-1}$ au Donon à + 10,0 $\%.an^{-1}$ au Morvan. Pour **les dépôts moyens en nss- K^+** , le taux de changement annuel maximum (Annexe 10, Tableau 10-17) est rencontré à Revin avec + 20,6 $\%.an^{-1}$ et le minimum au Donon avec - 5,3 $\%.an^{-1}$.

En résumé, il ressort que les taux de changement annuels des dépositions humides sont attribués principalement aux variations de la pluviométrie. Aucune distribution spatiale cohérente des taux de changement n'est observée pour les concentrations et les dépôts en ions nss- Ca^{2+} , nss- Mg^{2+} et nss- K^+ .

Si l'on considère les tendances de la pluviométrie et des dépôts moyens en ions nss- Ca^{2+} et nss- Mg^{2+} , une augmentation des dépôts est observée dans les stations de Revin, Iraty et Le Casset, liée probablement à l'augmentation de la pluviométrie. A contrario, une augmentation de la pluviométrie et une diminution des dépôts sont observées au Donon, Morvan, Bonnevaux, Brotonne et La Crouzille.

Par contre, il faut noter une augmentation des dépôts en ions nss- K^+ et de la pluviométrie dans les stations de Revin, Morvan, La Hague, Brotonne, Iraty, La Crouzille et Le Casset. Au Donon, Bonnevaux et Montandon, l'augmentation de la pluviométrie est associée à une diminution des dépôts en nss- K^+ .

3.1.2. Etude des données saisonnières et mensuelles

Dans cette étude, le test saisonnier de Kendall a été appliqué aux moyennes saisonnières (Annexe 11) et mensuelles (Annexe 12) afin d'obtenir les taux de changement annuels ($\% \cdot \text{an}^{-1}$). De plus, les taux de changement de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance à 99% des moyennes saisonnières ont été calculés.

3.1.2.1. Les cycles saisonniers

3.1.2.1.1. Les concentrations en ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+

Les teneurs en Ca^{2+} et K^+ sont maximales durant la période printemps-été (Tableau V-3.3). Durant cette période anticyclonique, les flux de secteur sud, provenant de méditerranée (Afrique du Nord) sont prépondérants (Estienne et Godard, 1970). Ces flux apportent des quantités majeures de calcium provenant de poussières sahariennes ou d'érosion éolienne. Grâce à l'étude statistique des images quotidiennes prises par météosat entre 1984 et 1994, Dulac *et al.*, du laboratoire des Sciences du climat et de l'Environnement à Saclay, ont estimé la quantité de poussières transportées sur la méditerranée et ont découvert un cycle saisonnier : durant le printemps et l'été, la quantité transportée est maximale (Guerzoni *et al.*, 1998).

Les teneurs en magnésium sont maximales durant la période hivernale (Tableau V-3.3). Durant cette période, les flux océaniques de secteur Ouest sont prépondérants et apportent des quantités non négligeables en magnésium (Estienne et Godard, 1970). L'évolution temporelle de ces teneurs est à rapprocher aux teneurs en Na^+ et Cl^- (Chapitre V-3.2). Les ions Ca^{2+} et K^+ caractérisent les masses d'air de secteur sud majoritaires en période estivale. Les ions Mg^{2+} caractérisent les masses d'air de secteur Ouest, majoritaires en période hivernale.

3.1.2.1.2. Les dépôts humides en ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^{+}

Les dépôts humides en Ca^{2+} sont minimums particulièrement en hiver et maximums au printemps et durant la période estivale (Tableau V-3.3). **Les dépôts en Mg^{+}** (Tableaux V-3.3) sont minimales en été et maximales à l'automne (pluviosité plus importante) et au printemps. Une distinction bien marquée entre saison est observée pour les ions calcium et magnésium. Etant un élément minoritaire des précipitations, les cycles saisonniers de l'ion K^{+} sont peu marqués. **Les dépôts humides en ions K^{+}** sont minimums en été et maximums à l'automne et au printemps (Tableau V-3.3).

3.1.2.2. Evènements particuliers

Au vu des différentes figures et tableaux présentés dans ce chapitre et en Annexe 10, il apparaît des évènements particuliers sur la période 1990-2003 :

- Les dépôts des trois ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^{+} sont minimales en 1991, elles sont dues à un déficit pluvieux important.
- Les teneurs élevées en ions Ca^{2+} et K^{+} en 1993 et durant l'hiver 1997 sont à rapprocher à un évènement météorologique particulier. Par exemple, l'analyse des rétrotrajectoires des masses d'air arrivant au niveau des stations de Revin et du Morvan durant l'hiver 1997 (Annexe 23) permet de mettre en évidence les provenances multiples des masses d'air comparativement à celles janvier 1998. Elles proviennent du secteur sud (méditerranéen) et d'Europe centrale (Annexe 8), zones émettrices d'ions calcium par érosion éolienne (Lee *et al.*, 1999). Ceci engendrant des dépôts humides plus importantes.
- Des teneurs faibles en Ca^{2+} sont aussi observées en 2000. Un régime dépressionnaire pluvieux s'est installé cette année là (indice NAO positif). L'anticyclone des Açores est resté au sud de l'Espagne amenant de fortes précipitations en France. Les flux d'ouest sont majoritaires et donc il y a peu d'apports calciques provenant de méditerranée. Les teneurs faibles en Ca^{2+} sont compensées par une pluviométrie assez importante donc nous n'observons pas une très faible déposition en calcium.
- Durant l'été 2003, de fortes températures, des vents faibles (mauvaise dilution) et un important déficit pluvieux ont été enregistrés. Ces conditions climatiques ont du engendrer des apports provenant des régions méditerranéennes (flux de secteur sud) plus importants et une présence de poussières alcalines, terrigènes dans l'atmosphère (soulèvements de terre, labours, feux ...) due à une érosion des sols plus facile du fait de la sécheresse. Des teneurs élevées en calcium et faibles en magnésium (flux d'ouest minoritaires) sont donc observées. Les valeurs de dépôts humides sont légèrement plus faibles par rapport aux années antérieures par compensation entre le déficit pluviométrique et les fortes teneurs observées.

3.1.2.3. Etude des tendances saisonnières (Annexe 11)

Le Tableau V-3.3, récapitule les concentrations et dépositions moyennes nationales et les taux de changement moyens par saison pour les ions nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ et nss-K⁺.

Tableau V-3.3 : Concentrations et dépositions humides moyennes en nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ et nss-K⁺, taux de changement moyens, taux de changement annuels minimum et maximum et écarts types obtenus par le test Seasonal-Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

		Concentrations (mg.L ⁻¹)			Dépositions (mg.m ⁻² .an ⁻¹)			Pluviométrie (mm)
		nss-Ca ²⁺	nss-Mg ²⁺	nss-K ⁺	nss-Ca ²⁺	nss-Mg ²⁺	nss-K ⁺	
Période d'étude		1990-2003						
Nb de données		20111						
Hiver	Moyenne	0,44 ± 0,23	0,09 ± 0,06	0,10 ± 0,09	57 ± 27	14 ± 12	17 ± 16	236 ± 8
	% .an ⁻¹	- 4,7 ± 3,2	- 3,6 ± 5,0	- 2,3 ± 4,2	- 1,0 ± 4,5	- 4,7 ± 3,8	- 1,0 ± 6,4	+ 4,2 ± 5,7
	Min % .an ⁻¹	- 6,4	- 7,7	- 7,1	- 3,2	- 7,1	- 5,7	+ 2,0
	Max % .an ⁻¹	- 3,2	- 1,5	+ 5,7	+ 5,9	+ 4,1	+ 10,2	+ 10,2
Printemps	Moyenne	0,57 ± 0,23	0,06 ± 0,01	0,10 ± 0,06	115 ± 57	13 ± 10	18 ± 5	273 ± 108
	% .an ⁻¹	+ 7,0 ± 7,8	+ 0,5 ± 5,0	+ 2,1 ± 4,8	+ 6,8 ± 8,6	+ 4,1 ± 5,8	+ 4,2 ± 4,9	+ 2,9 ± 3,7
	Min % .an ⁻¹	- 2,8	- 5,9	- 6,1	- 3,1	- 6,0	- 3,9	- 0,8
	Max % .an ⁻¹	+ 10,9	+ 12,8	+ 8,9	+ 17,6	+ 10,2	+ 9,4	+ 10,1
Eté	Moyenne	0,54 ± 0,23	0,06 ± 0,04	0,11 ± 0,10	113 ± 52	13 ± 4	16 ± 5	271 ± 94
	% .an ⁻¹	+ 0,9 ± 9,6	- 1,3 ± 5,8	+ 9,0 ± 11,5	- 0,3 ± 5,2	- 2,9 ± 4,7	+ 4,1 ± 6,5	+ 2,4 ± 4,7
	Min % .an ⁻¹	- 7,5	- 6,7	- 8,1	- 4,5	- 6,5	- 7,2	+ 0,7
	Max % .an ⁻¹	+ 9,4	+ 9,8	+ 28,6	+ 8,2	+ 4,8	+ 10,5	+ 9,6
Automne	Moyenne	0,26 ± 0,12	0,06 ± 0,03	0,06 ± 0,04	70 ± 46	17 ± 10	17 ± 10	392 ± 105
	% .an ⁻¹	- 0,8 ± 4,0	- 2,2 ± 4,8	+ 2,8 ± 12,7	+ 1,3 ± 5,5	- 3,3 ± 4,3	+ 1,8 ± 6,2	+ 2,6 ± 4,6
	Min % .an ⁻¹	- 3,2	- 7,3	- 4,4	- 4,1	- 6,9	- 3,9	- 1,3
	Max % .an ⁻¹	+ 1,8	+ 5,7	+ 37,5	+ 9,5	+ 4,7	+ 10,3	+ 7,5

Il est montré dans le Tableau V-3.3 que les concentrations en nss-Mg²⁺ les plus élevées sont rencontrées en hiver alors que les dépositions en nss-Mg²⁺ sont maximales à l'automne. Concernant les concentrations en nss-Mg²⁺ (Annexe 11, Tableau 11-15), en hiver les taux sont décroissants pour chacune des stations. Au printemps, les taux sont nuls dans le Nord-est et homogènes dans le centre (- 5,8 % .an⁻¹ en moyenne). Pour les dépositions humides (Annexe 11, Tableau 11-16) en nss-Mg²⁺, en hiver, les taux sont homogènes dans le Nord-ouest (stations du littoral) avec un taux moyen de - 3,7 % .an⁻¹. Au printemps, les taux les plus forts sont obtenus pour les deux stations de haute altitude.

En hiver, les flux océaniques de secteur Ouest sont prépondérants et apportent des quantités non négligeables en magnésium (Estienne et Godard, 1970). Il semblerait que le territoire soit de moins en moins soumis aux flux d'ouest (Annexe 24) d'où un taux décroissant fort en hiver avec des quantités apportées de moins en moins importantes. La cause du déclin des concentrations en ions nss-Mg²⁺ en hiver pourrait venir de cette hypothèse émise au Chapitre V-3.1.1.1.3.

Les concentrations et dépositions en nss-Ca²⁺ les plus élevées sont rencontrées au printemps. Les concentrations minimales sont rencontrées à l'automne et les dépositions sont minimales en hiver. Une des causes du déclin des concentrations en ions nss-Ca²⁺ pourrait être la conséquence de la réduction des émissions par combustion de plantes (charbon) plus abondant en hiver d'où un taux décroissant fort (Fowler *et al.*, 2005).

Les ions Ca^{2+} caractérisent les masses d'air de secteur sud et il semblerait que le territoire soit de moins en moins soumis aux flux d'ouest mais de plus en plus soumis aux flux du sud, riche en ions Ca^{2+} (Annexe 24). On obtient donc un taux croissant au printemps où la quantité de poussières transportées sur la méditerranée est maximale (Guerzoni *et al.*, 1998).

Les **concentrations en nss- K^+** les plus élevées sont rencontrées en été et **les dépositions en nss- K^+** sont maximales au printemps. Etant un élément minoritaire des précipitations, les cycles saisonniers de l'ion K^+ sont peu marqués. Concernant les concentrations en nss- K^+ (Annexe 11, Tableau 11-17), au printemps, les taux sont homogènes dans le centre, + 6,0 %. an^{-1} en moyenne. En été, La Hague est la seule station où le taux est négatif, et, le taux maximum est observé dans les deux stations de haute altitude.

Les teneurs en K^+ sont maximales durant la période printemps-été comme pour les ions Ca^{2+} (Estienne et Godard, 1970). Le territoire est de plus en plus soumis aux flux de secteur sud (Annexe 24 et Chapitre V-3.1.1.1.3) d'où un taux croissant fort au printemps et en été où la quantité de poussières transportées sur la méditerranée est maximale (Guerzoni *et al.*, 1998).

En conclusion, il semble qu'aucune distribution spatiale significative des taux de changement saisonniers ne soit observée pour les concentrations et les dépositions humides en nss- Ca^{2+} , nss- Mg^{2+} et nss- K^+ (Annexe 11, Tableaux 11-13 à 11-18). Les taux de changement annuels pour les dépositions humides sont liés généralement aux fluctuations saisonnières de la pluviométrie (Annexe 11, Tableau 11-4). Les taux croissants pour les dépositions en ions nss- Mg^{2+} , nss- Ca^{2+} et nss- K^+ sont en mettre en parallèle avec la quantité d'espèces de plus en plus importante dans l'atmosphère et un lessivage de la colonne atmosphérique plus abondant.

3.1.3. Relation Sulfates-Calcium

La Figure V-3.5 présente la relation existante entre les logarithmes des concentrations en nss- Ca^{2+} et les sulfates afin de mettre en avant le caractère neutralisant du calcium et d'appuyer les observations qui seront mises en évidence lors de l'étude sur l'acidité des précipitations (Chapitre V-4).

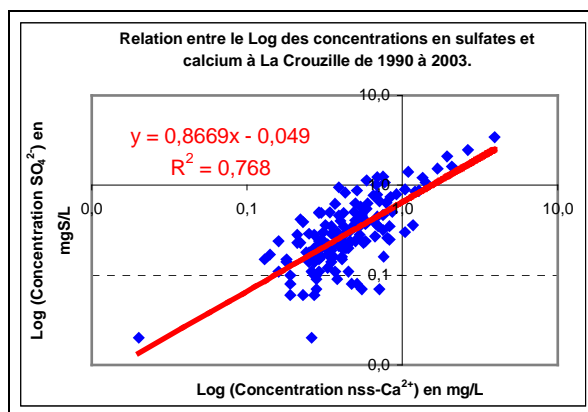


Figure V-3.5 : Relation entre les logarithmes des concentrations en sulfates et calcium corrigé de la fraction marine dans les précipitations à La Crouzille entre 1990 et 2003.

A partir de cette relation sulfates-calcium (Figure V-3.5), il s'établit un coefficient de détermination R^2 significatif ($R^2 = 0,77$), ceci permettant de dire que les pluies sont neutralisées préférentiellement par les particules alcalines terrigènes. Cette observation a déjà été mise en avant par Topçu *et al.* (2002).

3.1.4. A l'échelle continentale (Annexes 13 et 14)

Par notre étude, toutes stations confondues, **les concentrations moyennes** de 0,19 mg/L en Mg^{2+} , 0,11 mg/L en K^+ et 0,40 mg/L en Ca^{2+} ont été calculées sur la période 1990-2003. Sur les autres parties du globe, les teneurs les plus faibles sont rencontrées dans des régions aux caractéristiques géographiques, orographiques et climatiques particulières (Alaska, Canada, Suisse...), les isolant des masses d'air provenant des régions maritimes ou émettrices de ces composés. Les teneurs en calcium (1,16 mg/L) et potassium (2,07 mg/L) obtenues en Italie du Nord (Balestrini *et al.*, 2001) sont élevées car cette région est sous influence des masses d'air provenant du sud et elles sont « stoppées » par les Alpes. Les teneurs françaises sont semblables à celles rencontrées en Angleterre par Stedman (1990) et Raper *et al.* (1996) (similarité géographique, bordure océanique importante).

Le test de Mann-Kendall a établi un taux de changement de - 52 % pour le Mg^{2+} , - 42 % pour le K^+ et de - 23 % pour le Ca^{2+} sur la période 1990-2003. Les taux de changement pour le K^+ et le Ca^{2+} sont similaires à ceux donnés par Balestrini *et al.* (2001) pour l'Italie du Nord avec - 41% pour le K^+ et - 4% pour le Ca^{2+} (contexte géologique comparable). La différence entre les deux taux de changement des teneurs en Mg^{2+} (- 52% par notre étude et - 30% en Italie) peut s'expliquer par le fait que cette région d'Italie est très peu influencée par les masses d'air d'origine océanique du fait de la barrière montagneuse des Alpes.

Concernant les dépôts en ions Ca^{2+} , sur la période 1990-2003, on enregistre un dépôt moyen de 349 mg/m²/an en France (pluviométrie Pl : 1090 mm) et un taux de + 1,9%.an⁻¹, soit une augmentation de 20% pour Ca^{2+} . Ce dépôt moyen est légèrement inférieur de celui donné par Ulrich *et al.* (2002) en France (390 mg.m⁻².an⁻¹) sur la période 1993-1998. Par contre, Herckes *et al.* (2002) donnent une valeur de dépôt de 240 mg.m⁻².an⁻¹ (Pl = 1265 mm) pour une station des Vosges en 2000, dépôt humide légèrement inférieur à celui obtenu pour le Donon en 2000 avec 298 mg.m⁻².an⁻¹ et une pluviosité de 1698 mm. Le dépôt observé en France est inférieur aux dépôts moyens observés en Italie du Nord (1386 mg.m⁻².an⁻¹), en Autriche (790 mg.m⁻².an⁻¹) et en République Tchèque (550 mg.m⁻².an⁻¹). Ces régions présentent un contexte géologique particulier (roches marneuses, dolomites) engendrant des apports calciques. Des valeurs de dépôts humides inférieurs sont obtenues en Suisse en 2002 (197 mg.m⁻².an⁻¹, Pl = 990 mm) et en Allemagne (230 mg.m⁻².an⁻¹, Pl = 1068 mm). Peu d'études relatent des taux de changement. En Allemagne, Zimmermann *et al.* (2003) ont obtenu un taux de - 51% entre 1992 et 2000 et une baisse de 8% de la pluviométrie sur cette période, et Puxbaum *et al.* (1998) donnent un taux de 0% en Autriche entre 1984 et 1993.

En ce qui concerne **les dépôts en ions nss-Ca²⁺**, on a montré que le dépôt moyen en France était de 346 mg/m²/an (PI : 1090 mm) sur la période 1990-2003 avec un taux de + 2,9%.an⁻¹, soit une augmentation de 27% pour nss-Ca²⁺. Au Japon, Seto *et al.* (2002, 2004) obtiennent un dépôt moyen de 220 mg.m⁻².an⁻¹ sur la période 1989-1998 et un taux annuel de + 1,4%.an⁻¹. En Allemagne, Zimmermann *et al.* (2003) donnent - 64% entre 1992 et 2000.

Concernant **les dépôts en ions Mg²⁺**, en France sur la période 1990-2003, nous avons obtenu un dépôt moyen de 139 mg.m⁻².an⁻¹ (PI : 1090 mm) et un taux de - 2,4%.an⁻¹, soit une diminution de 31% et de + 22% pour la pluviométrie. Ce dépôt moyen est semblable à celui donné par Ulrich *et al.* (2002) en France (160 mg.m⁻².an⁻¹) sur la période 1993-1998. Herckes *et al.* (2002) donnent une valeur de dépôt de 60 mg.m⁻².an⁻¹ (PI = 1265 mm) pour une station des Vosges en 2000, dépôt humide légèrement supérieur à celui obtenu pour le Donon en 2000 avec 46 mg.m⁻².an⁻¹ et une pluviosité de 1698 mm. Le dépôt observé en France est semblable aux dépôts moyens observés en Italie du Nord (137 mg.m⁻².an⁻¹) et inférieurs à ceux rencontrés en Autriche (320 mg.m⁻².an⁻¹) et en Angleterre du Nord (350 mg.m⁻².an⁻¹) qui sont des régions fortement soumises au régime océanique. Des valeurs de dépôts humides inférieurs sont obtenues dans des régions continentales, en Suisse en 2002 (19 mg.m⁻².an⁻¹, PI = 990 mm), en Allemagne (70 mg.m⁻².an⁻¹, PI = 1068 mm) et en République Tchèque (70 mg.m⁻².an⁻¹). Concernant les taux de changement, en Allemagne, Zimmermann *et al.* (2003) obtiennent - 14% entre 1992 et 2000, et, Miller *et al.* (2000) établissent un taux de - 48% dans le Nord de l'Angleterre entre 1989 et 1998. En ce qui concerne les **ions nss-Mg²⁺**, un dépôt moyen de 61 mg/m²/an est obtenu en France avec un taux de - 55%. En Allemagne, Gauger *et al.* (2002, 2004) obtiennent sur la période 1987-1995 un taux de - 79%.

Concernant **les dépôts en ions K⁺**, sur la période 1990-2003, en France un dépôt moyen de 81 mg.m⁻².an⁻¹ est obtenu (PI : 1090 mm) avec un taux de - 1,7%.an⁻¹, soit une diminution de 22% pour K⁺. Ce dépôt moyen est semblable à celui donné par Ulrich *et al.* (2002) en France (80 mg.m⁻².an⁻¹) sur la période 1993-1998. Herckes *et al.* (2002) établissent une valeur de dépôt de 140 mg.m⁻².an⁻¹ (PI = 1265 mm) pour une station des Vosges en 2000, dépôt humide supérieur à celui obtenu pour le Donon en 2000 avec 90 mg.m⁻².an⁻¹ et une pluviométrie de 1698 mm. Le dépôt observé en France est supérieur aux dépôts moyens observés dans le Nord de l'Italie (60 mg.m⁻².an⁻¹), en Suisse en 2002 (38 mg.m⁻².an⁻¹, PI = 990 mm) et inférieurs à ceux rencontrés dans les régions continentales, en Autriche (610 mg.m⁻².an⁻¹), en Allemagne (120 mg.m⁻².an⁻¹, PI = 1068 mm) et en République Tchèque (610 mg.m⁻².an⁻¹). Concernant les taux de changement, nous avons en Allemagne, - 33% entre 1987 et 1995 et - 70% sur la période 1992-2000 (PI : - 8%).

3.2. Evolution des concentrations en ions Na^+ et Cl^- dans les précipitations et dépositions humides

3.2.1. Etude des données annuelles

Dans cette étude, le test de Mann-Kendall a été appliqué aux données annuelles de concentrations en ions Na^+ , Cl^- et nss- Cl^- (moyennes, P50 et P98) ainsi qu'aux dépositions humides moyennes de ces mêmes ions afin d'obtenir les taux de changement annuels ($\% \cdot \text{an}^{-1}$) et sur la période ($\% \cdot \text{période}^{-1}$). Les taux de changement de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance à 99% des concentrations et dépositions moyennes annuelles des ions Na^+ , Cl^- et nss- Cl^- ont aussi été obtenus et récapitulés en Annexe 10.

3.2.1.1. A l'échelle Nationale (Annexe 10)

3.2.1.1.1. Evolution des concentrations et dépositions moyennes annuelles

Sur la période 1990-2003, la **concentration moyenne nationale en Na^+ dans les précipitations** est de $1,15 \pm 0,70$ mg/L (Annexe 10, Tableau 10-5), la médiane de $0,67 \pm 1,29$ mg/L (Annexe 10, Tableau 10-10) et le P.98 est de $6,61 \pm 10,29$ mg/L (Annexe 10, Tableau 10-13). Le **dépôt moyen en Na^+** (Annexe 10, Tableau 10-17) est de 838 ± 261 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ alors que la pluviométrie moyenne (Annexe 10, Tableau 10-5) est de 1090 ± 214 mm en France. La **concentration moyenne nationale en Cl^- dans les précipitations** est de $2,06 \pm 1,40$ mg/L, la médiane de $1,14 \pm 2,23$ mg/L et le P.98 de $11,50 \pm 19,50$ mg/L. Le **dépôt moyen en Cl^-** est de 1149 ± 427 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$. Les Figures V-3.6 donnent l'évolution temporelle entre 1990 et 2003 des concentrations journalières ainsi que des dépositions humides moyennes en Na^+ et Cl^- à l'échelle nationale.

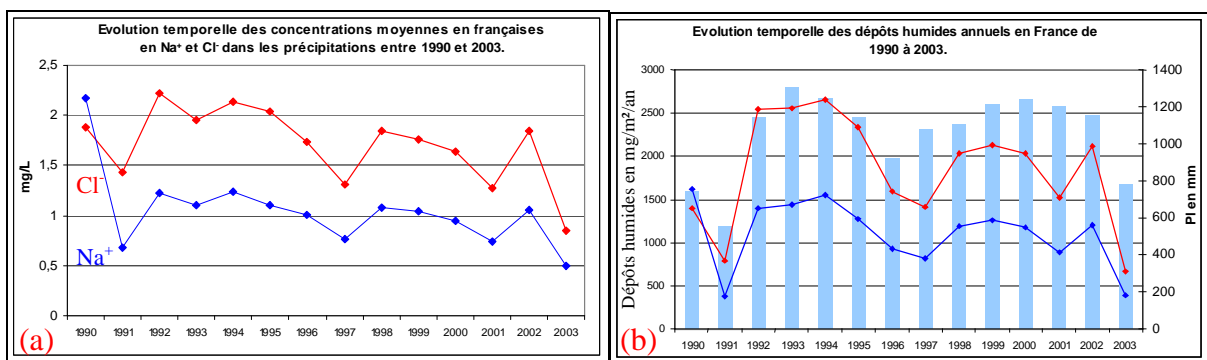


Figure V-3.6 : Evolution temporelle des concentrations (a) et dépôts moyens (b) en Na^+ et Cl^- des événements pluvieux recueillis dans les 13 stations MERA entre 1990 et 2003.

L'évolution annuelle des teneurs de ces deux ions dépend fortement des flux climatiques. Au niveau national, la diminution de la concentration annuelle en ions Na^+ et Cl^- n'est pas significative du fait de la grande variabilité des concentrations. L'évolution annuelle des dépôts humides dépend aussi fortement de la pluviométrie.

Il est donc très difficile d'observer une tendance significative. Au niveau national la diminution des dépôts annuels en ions Na^+ et Cl^- n'est pas significative du fait de la grande variabilité des dépositions.

3.2.1.1.2. Etude des taux de changements moyens annuels

Le Tableau V-3.4 récapitule les concentrations moyennes nationales en Na^+ , Cl^- et nss- Cl^- , les taux de changement moyens ($\%.\text{an}^{-1}$) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des données annuelles des 11 stations MERA sur la période 1990-2003.

Sur la période 1990-2003, **les concentrations moyennes** (Annexe 10, Tableau 10-6) en Na^+ présentent une tendance décroissante de $-3,1 \pm 4,3 \ \%.\text{an}^{-1}$, les médianes (Annexe 10, Tableau 10-11) de $-1,1 \pm 3,3 \ \%.\text{an}^{-1}$ et les P.98 de $-4,2 \pm 3,3 \ \%.\text{an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-14). **Les dépôts moyens en Na^+** (Annexe 10, Tableau 10-17) présentent un taux de $-1,5 \pm 6,9 \ \%.\text{an}^{-1}$ alors que la pluviométrie moyenne augmente de $+2,2 \pm 5,0 \ \%.\text{an}^{-1}$.

Les concentrations moyennes en Cl^- présentent un taux de $-3,3 \pm 3,5 \ \%.\text{an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-6), les médianes de $-2,2 \pm 1,5 \ \%.\text{an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-11) et les P.98 de $-4,2 \pm 3,2 \ \%.\text{an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-14). **Les dépôts moyens en Cl^-** présentent un taux annuel de $+0,8 \pm 4,1 \ \%.\text{an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-17).

La classification des taux de changement pour les concentrations en Na^+ et Cl^- indique que les concentrations élevées et les valeurs extrêmes décroissent plus vite que les niveaux moyens. Les tendances décroissantes des teneurs en Na^+ dans les précipitations sembleraient confirmer que le territoire soit de moins en moins soumis aux flux d'ouest (Chapitre V-3.1.1.1.3, Annexe 24).

La concentration moyenne nationale en nss- Cl^- dans les précipitations (Annexe 10, Tableau 10-5) est de $0,87 \pm 1,30 \ \text{mg/L}$, la médiane est de $0,82 \pm 1,40 \ \text{mg/L}$ (Annexe 10, Tableau 10-10) et le P.98 (Annexe 10, Tableau 10-13) est de $3,93 \pm 6,50 \ \text{mg/L}$ sur la période 1990-2003. Les concentrations moyennes en nss- Cl^- présentent une tendance significative décroissante de $-4,2 \pm 2,1 \ \%.\text{an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-6), les médianes de $-3,1 \pm 2,1 \ \%.\text{an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-11) et les valeurs de P.98 un taux de changement de $-4,9 \pm 1,7 \ \%.\text{an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-14). Les dépôts moyens (Annexe 10, Tableau 10-16) en nss- Cl^- sur la période 1990-2003 est de $440 \pm 263 \ \text{mg/m}^2/\text{an}$ avec une tendance décroissante de $-2,1 \pm 2,2 \ \%.\text{an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-17). Les taux de changement des valeurs de concentrations et dépôts entre Cl^- et nss- Cl^- sont différents. La part marine est prépondérante et la fraction anthropique des Cl^- diminue plus fortement que sa part marine. Ceci pourrait être due à la diminution importante des émissions anthropiques de Cl^- (incinérations, décomposition de composés organochlorés, HCl gaz émis par les industries de papiers) et par les éruptions volcaniques (Johnson *et al.*, 1987). L'augmentation des dépôts en ions Cl^- est fortement liée à l'augmentation de la pluviométrie. La part anthropique des chlorures dans les dépositions humides semble diminuer de façon plus conséquente par rapport à la part marine.

Tableau V-3.4 : Récapitulatif des concentrations et dépositions humides nationales en ions Na⁺, Cl⁻ et nss-Cl⁻, taux de changement moyens (%.an⁻¹) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des données annuelles des 11 stations MERA sur la période 1990-2003.

Concentrations									
	Na ⁺			Cl ⁻			nss-Cl ⁻		
	* α	mg.L ⁻¹	%.an ⁻¹	α	mg.L ⁻¹	%.an ⁻¹	α	mg.L ⁻¹	%.an ⁻¹
Moyenne	0,05	1,15 ± 0,70	- 3,1 ± 4,3	0,01	2,06 ± 1,40	- 3,3 ± 3,5	0,01	0,87 ± 1,30	- 4,2 ± 2,1
Médiane	> 0,1	0,67 ± 1,29	- 1,1 ± 3,3	> 0,1	1,14 ± 2,23	- 2,2 ± 1,5	0,01	0,82 ± 1,40	- 3,1 ± 2,1
P.98	0,1	6,61 ± 10,09	- 4,2 ± 3,3	> 0,1	11,50 ± 19,50	- 4,2 ± 3,5	0,01	3,93 ± 6,50	- 4,9 ± 1,7
Dépositions humides moyennes									
α mg.m ⁻² .an ⁻¹	Na ⁺			Cl ⁻			nss-Cl ⁻		
		0,01		0,1			> 0,1		
		838 ± 261			1149 ± 427			440 ± 263	
		- 1,5 ± 6,9			+ 0,8 ± 4,1			- 2,1 ± 2,3	
Pluviométrie									
α mm %.an ⁻¹									
					> 0,1				
				1090 ± 214					
				+ 2,2 ± 5,0					

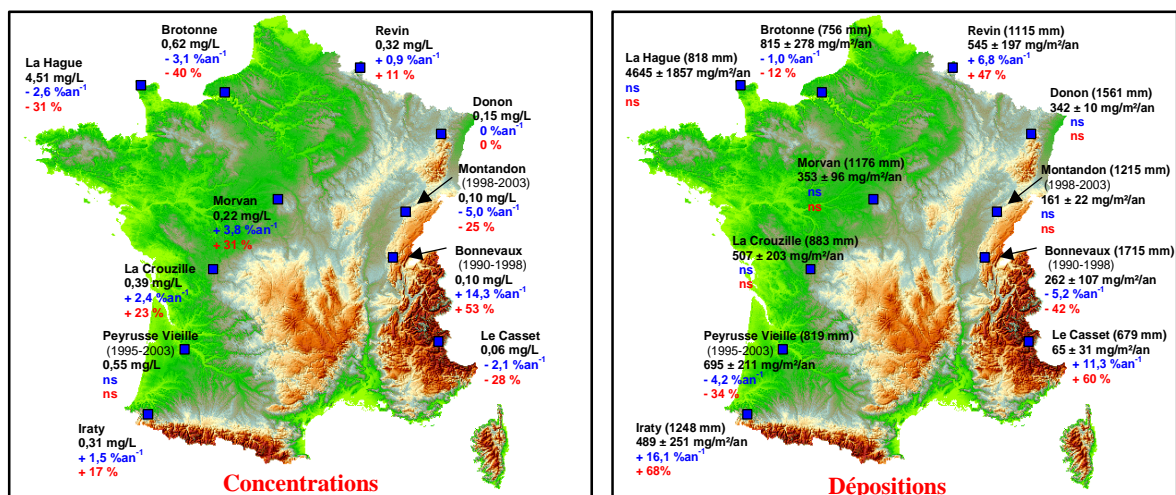
* α : niveau de signification

3.2.1.2. A l'échelle Régionale (Annexe 10)

3.2.1.2.1. Etude des concentrations et dépositions humides moyennes

Les Figures V-3.7 et V-3.8 donnent une représentation spatiale des valeurs médianes de concentrations dans les pluies ainsi que les dépositions humides moyennes en ions Na⁺ et Cl⁻. Les taux de changement annuels y sont aussi mentionnés.

Les ions Na⁺ et Cl⁻ sont les éléments majeurs des précipitations en France et indicateurs de l'influence marine. Les concentrations sont donc les plus élevées dans le quart Nord-ouest et sur la façade atlantique, les concentrations étant minimales sur tout le pourtour Est de la France.



- Concentration médiane en Na⁺ (mg/L) et Déposition humide moyenne (mg/m²/an)
- Taux de changement en %.an⁻¹
- Taux de changement en %.période⁻¹
- ns : statistiquement non significatif

Figure V-3.7 : Tendances des concentrations médianes dans les précipitations et des dépositions humides moyennes en ions Na⁺ en France entre 1990 et 2003.

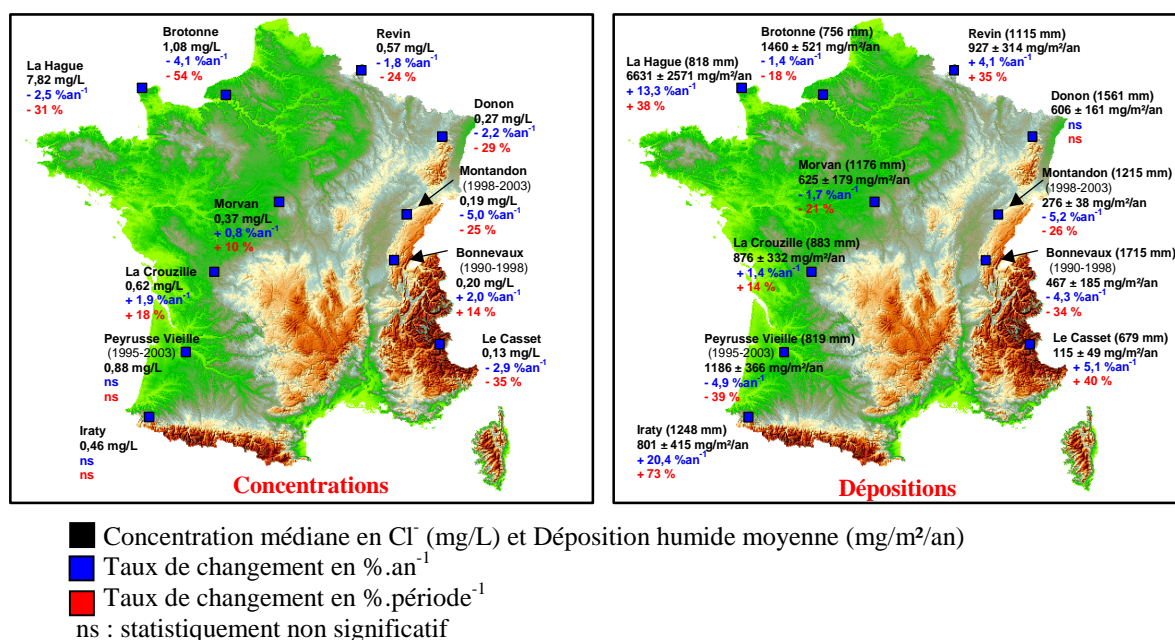


Figure V-3.8 : Tendances des concentrations médianes dans les précipitations et des dépositions humides moyennes en ions Cl⁻ en France entre 1990 et 2003.

Les dépôts humides en Na⁺ et Cl⁻ sont les plus élevés dans le quart Nord-ouest et sur la façade atlantique et minimum dans l'Est de la France même si la pluviométrie est plus abondante. Le dépôt maximum en Na⁺ est de 4645 ± 1857 mg.m⁻².an⁻¹ à La Hague (station à moins de 300m de la mer) et minimum au Casset (station d'altitude) avec 65 ± 31 mg.m⁻².an⁻¹ (Annexe 10, Tableau 10-16). De même, pour les ions Cl⁻, le dépôt maximum est de 6631 ± 2571 mg.m⁻².an⁻¹ à La Hague et minimum au Casset avec 115 ± 49 mg.m⁻².an⁻¹.

3.2.1.2.2. Etude des taux de changements moyens annuels

Concernant les concentrations moyennes en Na⁺ (Annexe 10, Tableau 10-6), les taux de changement annuels varient de - 2,4 %.an⁻¹ à Brotonne à + 4,1 %.an⁻¹ à Iraty. Pour les dépôts moyens en Na⁺, le taux de changement annuel (Annexe 10, Tableau 10-17) maximum est rencontré à Iraty avec + 16,1 %.an⁻¹ et le minimum à Brotonne avec - 1,0 %.an⁻¹. Les taux de changement sont statistiquement non significatifs pour la plupart des stations et aucune distribution spatiale cohérente des taux de changement annuels pour dépositions moyennes n'est observée.

Concernant les concentrations moyennes en nss-Cl⁻, les taux de changement annuels (Annexe 10, Tableau 10-6) varient de - 4,2 %.an⁻¹ à Brotonne à + 6,1 %.an⁻¹ au Casset. Pour les dépôts moyens, le taux de changement annuel (Annexe 10, Tableau 10-17) maximum est rencontré à Iraty avec + 15,6 %.an⁻¹ et le minimum au Morvan avec - 2,1 %.an⁻¹. Ici aussi, aucune distribution spatiale cohérente des taux de changement annuels des dépositions moyennes en ions Cl⁻ et nss-Cl⁻ n'est relevée.

Si l'on considère les tendances de la pluviométrie et des dépôts moyens de ces deux ions, nous observons une augmentation des dépôts dans les stations de Revin, La Hague, Iraty, La Cruzille et Le Casset principalement liée à l'augmentation de la pluviométrie. Par contre, nous constatons une augmentation de la pluviométrie et une diminution des dépôts à Bonnevaux et Brotonne.

Pour les concentrations, les taux de changement les plus importants sont rencontrés dans les stations du littoral, stations les plus exposées aux embruns marins. Les stations de montagne (Bonnevaux, Iraty et Le Casset) présentent une tendance à l'augmentation des teneurs en Na^+ et Cl^- . A La Hague, les taux de changement pour le Na^+ sont identiques à celui obtenu pour le Cl^- . Le ratio entre Na^+ et Cl^- est proche de celui de l'eau de mer (Chapitre V-3.2.3).

Les taux de changements pour les dépositions sont attribués principalement aux variations de la pluviométrie.

La distribution et les tendances des ions Na^+ ($- 3,1 \pm 4,3 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$), Cl^- ($- 3,3 \pm 2,5 \text{an}^{-1}$) et Mg^{2+} ($- 3,9 \pm 2,7 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$) sont semblables et caractérisent les masses d'air de secteur ouest. Ceci conforte bien l'hypothèse émise dans le Chapitre V-3.1.1.1.3, selon laquelle le territoire semblerait être de moins en moins sous l'influence océanique (Annexe 24).

3.2.2. Etude des données saisonnières et mensuelles

Le test saisonnier de Kendall est appliqué aux moyennes saisonnières (Annexe 11) et mensuelles (Annexe 12) afin d'obtenir les taux de changement annuels ($\text{\%} \cdot \text{an}^{-1}$). Les taux de changement de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance à 99% des moyennes saisonnières sont aussi calculés.

3.2.2.1. Les cycles saisonniers

3.2.2.1.1. Les concentrations en ions Na^+ et Cl^-

La Figure V-3.9 présente l'évolution temporelle des concentrations mensuelles moyennées sur les stations MERA entre 1990 et 2003. Les teneurs maximales sont rencontrées durant les périodes d'automne et hiver. Les fronts d'ouest venant de l'océan Atlantique sont plus fréquents (Estienne et Godard, 1970) en cette période. Ces masses d'air amènent une quantité non négligeable d'ions Na^+ et Cl^- . Cette variabilité inter-annuelle est similaire à celle des Mg^{2+} . Les ions Na^+ , Cl^- et Mg^{2+} sont caractéristiques des masses d'air de secteur ouest majoritaires en période hivernale. Les teneurs minimales sont observées durant la période estivale (flux de secteur sud majoritaires). Il existe une variabilité inter-site et inter-annuelle forte.

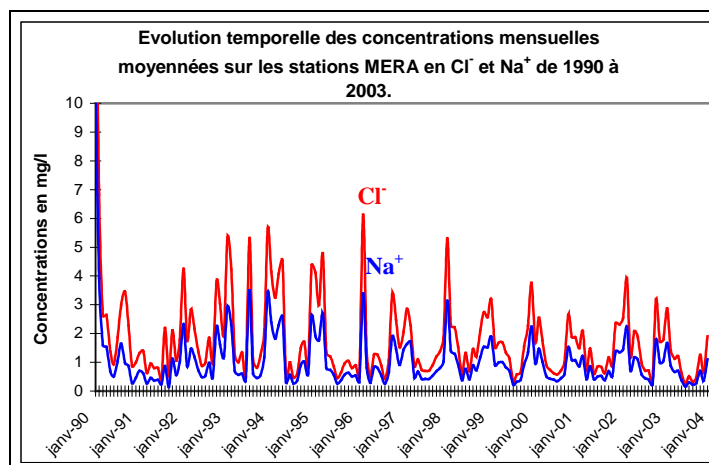


Figure V-3.9 : Evolution temporelle des teneurs mensuelles en sodium et chlorures dans les précipitations en France entre 1990 et 2003

3.2.2.1.2. Les dépositions humides ions Na^+ et Cl^-

Il apparaît une variabilité inter-site et inter-annuelle forte. Les dépôts humides de ces deux ions sont minimums durant la période estivale (faible pluviométrie) et maximums durant les mois d'automne et d'hiver. La distinction entre les saisons est très nette pour toutes les stations du dispositif.

3.2.2.2. Evènements particuliers

Des épiphénomènes (Figure V-3.6) sont enregistrés en 1991, 1993, 1997 et 2003. Les dépositions en Na^+ et Cl^- sont minimales en 1991 dues à un déficit pluvieux important. Puis, de faibles teneurs sont enregistrées en 1993, 1997 et 2003. Ces faibles teneurs sont anti-corrélées avec celles en Ca^{2+} et K^+ observées précédemment (Chapitre V-3.1.2.2). Les rétrotrajectoires des masses d'air durant le mois de janvier 1997 (Annexe 23) proviennent du secteur sud (méditerranéen) et d'Europe centrale (Annexe 8), masses d'air continentales pauvres en Na^+ et Cl^- . Le régime anticyclonique exceptionnel, de 2003, a été très persistant et particulièrement sec. Ces conditions climatiques semblent avoir engendré des apports venant des régions méditerranéennes plus importants et pauvres en ions Na^+ et Cl^- , donnant des dépositions humides plus faibles.

3.2.2.3. Etude des tendances saisonnières (Annexe 11)

Le Tableau V-3.5, récapitule les concentrations et dépositions moyennes, moyennes sur toutes les stations MERA, les taux de changement moyens par saison pour les ions Na^+ et nss-Cl^- .

Concernant les **concentrations en Na^+ dans les pluies**, aucune distribution spatiale significative des taux de changement saisonniers n'est observée (Annexe 11, Tableau 11-19). Pour **les concentrations en nss-Cl^-** , en hiver, les taux de changement sont négatifs dans toutes les stations. En été, les taux sont minimums et homogènes dans le quart Nord-ouest, Brotonne et La Hague (- 6,85 % .an⁻¹ en moyenne) et de - 4,3 % .an⁻¹ en moyenne dans le quart Nord-est.

En automne, les taux sont croissants dans les deux stations de haute altitude et minimums dans le quart Nord ouest ($- 3,7 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$). Il n'existe pas de distribution spatiale significative des taux de changement saisonniers pour les concentrations.

Concernant **les dépôts en Na^+** (Annexe 11, Tableau 11-20), au printemps, les taux les plus élevés sont rencontrés dans les deux stations de haute altitude. En été, seules les deux stations du quart Nord-ouest présentent des taux négatifs ($- 1,8 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$). On n'observe aucune distribution spatiale significative des taux de changement saisonniers pour les dépôts humide en Na^+ . Pour **les dépôts en nss-Cl**, aucune distribution spatiale significative des taux de changement saisonniers n'est observée. Ces taux sont attribués aux variations saisonnières de la pluviométrie pour chacune des stations (Annexe 11, Tableau 11-4).

Tableau V-3.5 : Concentrations et dépôts humides moyennes en Na^+ et nss-Cl, taux de changement moyens, taux de changement annuels minimum et maximum et écarts types obtenus par le test Seasonal-Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

		Na^+		nss-Cl		Pluviométrie (mm)
		Concentrations ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Dépôts ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$)	Concentrations ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Dépôts ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$)	
Période d'étude		1990-2003	1990-2003	1990-2003	1990-2003	1990-2003
Nb de données		20111	20111	20111	20111	20111
Hiver	Moyenne	$1,61 \pm 3,03$	289 ± 535	$1,10 \pm 1,71$	218 ± 318	236 ± 81
	$\% \cdot \text{an}^{-1}$	$- 1,0 \pm 3,0$	$+ 3,7 \pm 5,7$	$- 1,2 \pm 5,2$	$+ 3,6 \pm 4,3$	$+ 4,2 \pm 5,7$
	Min $\% \cdot \text{an}^{-1}$	$- 5,2$	$- 4,5$	$- 5,5$	$- 2,3$	$+ 2,0$
	Max $\% \cdot \text{an}^{-1}$	$+ 0,7$	$+ 12,7$	$- 0,5$	$+ 8,8$	$+ 10,2$
Printemps	Moyenne	$0,62 \pm 0,12$	108 ± 131	$0,44 \pm 0,51$	82 ± 65	273 ± 108
	$\% \cdot \text{an}^{-1}$	$+ 0,5 \pm 3,7$	$+ 3,2 \pm 5,4$	$- 0,5 \pm 3,9$	$+ 2,1 \pm 5,5$	$+ 2,9 \pm 3,7$
	Min $\% \cdot \text{an}^{-1}$	$- 3,1$	$- 3,1$	$- 4,9$	$- 4,3$	$- 0,8$
	Max $\% \cdot \text{an}^{-1}$	$+ 7,4$	$+ 9,4$	$+ 9,2$	$+ 11,1$	$+ 10,1$
Eté	Moyenne	$0,55 \pm 0,99$	90 ± 107	$0,42 \pm 0,62$	73 ± 62	271 ± 94
	$\% \cdot \text{an}^{-1}$	$+ 2,7 \pm 8,9$	$+ 0,8 \pm 7,0$	$- 2,8 \pm 3,8$	$- 0,7 \pm 8,9$	$+ 2,4 \pm 4,7$
	Min $\% \cdot \text{an}^{-1}$	$- 4,9$	$- 1,9$	$- 6,9$	$- 5,6$	$+ 0,7$
	Max $\% \cdot \text{an}^{-1}$	$+ 18,6$	$+ 8,5$	$+ 5,0$	$+ 3,9$	$+ 9,6$
Automne	Moyenne	$1,14 \pm 1,89$	327 ± 551	$0,92 \pm 1,15$	239 ± 293	392 ± 105
	$\% \cdot \text{an}^{-1}$	$- 1,1 \pm 3,1$	$+ 0,6 \pm 5,4$	$- 2,4 \pm 3,7$	$- 0,4 \pm 5,8$	$+ 2,6 \pm 4,6$
	Min $\% \cdot \text{an}^{-1}$	$- 2,8$	$- 0,7$	$- 3,8$	$- 4,2$	$- 1,3$
	Max $\% \cdot \text{an}^{-1}$	$+ 5,1$	$+ 10,1$	$+ 3,4$	$+ 11,1$	$+ 7,5$

Le Tableau V-3.5 montre que **les concentrations en Na^+** les plus élevées sont rencontrées en hiver et **les dépôts** maximales sont observées à l'automne. Les concentrations et dépôts minimaux sont rencontrés en été.

Concernant les taux de changement annuels moyens pour **les concentrations dans les pluies en Na^+** , les taux de changement varient de $- 1,1 \pm 3,1 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ (automne) à $+ 2,77 \pm 8,9 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ (été). Les teneurs en Na^+ sont maximales en hiver et à l'automne, période où les flux océaniques sont prépondérants et apportent des quantités non négligeables en sodium. Il semblerait que le territoire soit de moins en moins soumis aux flux d'ouest (Annexe 24) d'où un taux décroissant fort durant cette période, avec des quantités apportées de moins en moins importantes.

Une des causes du déclin des concentrations en ions Na^+ en hiver semblerait venir de cette hypothèse émise au Chapitre V-3.1.1.1.3.

Pour **les dépôts humides en ions Na^+** , les taux varient de $+ 0,6 \pm 5,4 \text{ \%.an}^{-1}$ (automne) à $+ 3,7 \pm 5,7 \text{ \%.an}^{-1}$ (hiver). Le taux minimal est observé en automne pour les concentrations et les dépôts. Une augmentation des dépôts est observée et semble liée à l'augmentation de la pluviométrie. Les concentrations augmentent au printemps et en été. Par contre, en automne et en hiver, il y a diminution des concentrations en ions Na^+ . C'est durant ces périodes que les taux de changement sont les plus faibles.

Les concentrations les plus élevées en **ions nss- Cl^-** sont observées en hiver et **les dépôts** maximales sont observées à l'automne, observations similaires à celles faites pour les ions Na^+ .

Les taux de changement des concentrations en nss- Cl^- semblent présager que la fraction anthropique des Cl^- diminue de façon plus conséquente que sa part marine. Les émissions anthropiques de Cl^- étant maximales en été ($\text{Cl}^-/\text{Na}^+ > 2$), l'impact des politiques de réduction de ces émissions anthropiques est plus fort durant cette saison. Le taux décroissant en hiver traduit le fait que les flux d'ouest sont de moins en moins fréquents (Annexe 24).

3.2.3. Le ratio Cl^-/Na^+

Le ratio Cl^-/Na^+ est proche de 1,17 pour l'eau de mer (Riley *et al.*, 1971). Au niveau national, ce ratio est en moyenne égal à 1,70 dû à l'apport d'ions Cl^- par les activités humaines (incinérations, décomposition de composés organochlorés, HCl gaz émis par les industries de papiers) et par les éruptions volcaniques (Johnson *et al.*, 1987). Le ratio Cl^-/Na^+ moyenné sur la période 1990-2003 est de 1,80 à La Hague (1,90 sur la période 1978-2003), 1,88 au Morvan, 1,95 au Donon, 2,00 à Bonnevaux et 2,20 au Casset. Plus on s'éloigne de la côte ouest, plus le ratio est élevé, ceci traduisant plus d'apports anthropiques en ions Cl^- et moins d'influence océanique. Des valeurs proche de 1,10-1,20 sont obtenues à la station de La Hague durant la période automnale et hivernale. De plus nous observons des taux de changement identiques pour ces deux ions dans cette station. Durant les mois d'été 1991, dans la plupart des stations nous observons un ratio important ($\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 4$ à 6 au Morvan, Donon, Iraty et au Casset). Ceci conforte l'hypothèse de l'éruption volcanique du Pinatubo durant l'été 1991 (Chapitre V-1.2.2.2.1) ayant émis des quantités importantes de SO_2 et HCl dans la haute atmosphère. Globalement nous avons,

- $\text{Cl}^-/\text{Na}^+ > 2$ en été : flux océaniques d'ouest minoritaires + émissions anthropiques plus importantes (HCl),

- $\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 1,6 - 1,8$ en hiver : flux océaniques d'ouest majoritaires.

3.2.4. A l'échelle continentale (Annexes 13 et 14)

L'examen des teneurs en Na^+ et Cl^- mesurées dans d'autres pays montre que les faibles concentrations sont rencontrées dans les régions à faible influence marine, stations isolées géographiquement et orographiquement des mers et océans n'engendrant pas ou peu d'apports marins (0,04-0,08 mg/L en Suisse, 0,16 mg/L en République Tchèque). Les **teneurs françaises en ions Na^+** (1,15 mg/L) sont semblables à celles rencontrées en Angleterre par Raper *et al.* (1996) avec 1,08 mg/L (similarité géographique, bordure océanique importante). Les fortes teneurs en Na^+ sont rencontrées dans des régions à forte influence marine (Japon avec 3,70 mg/L, Amsterdam Island, etc...).

Les **concentrations moyennes en ions Cl^-** (2,06 mg/L) en France sont semblables à celles rencontrées en Belgique (Rajsic *et al.*, 1991) et dans l'Est de la France (Sanusi *et al.*, 1996). Les concentrations les plus faibles sont rencontrées dans des régions isolées géographiquement et orographiquement des apports marins et des régions fortement industrialisées alors que les concentrations les plus élevées sont rencontrées dans des régions sous forte influence océanique ou fortement industrialisée (14,4 mg/L à Amsterdam Island, 4,30 mg/L en Angleterre, 6,47 mg/L au Japon, ...), nous avons donc plus d'apports en ions Cl^- d'origine anthropique (émissions de gaz HCl).

Le taux de changement pour **les concentrations en ions Cl^-** observé en France (- 32% sur la période 1990-2003) est similaire à celui obtenu par Balestrini *et al.* (2001) en Italie du Nord avec - 32% sur la période 1994-1999. Miller *et al.* (2000) ont obtenu - 46% pour l'ion Cl^- en Angleterre entre 1989 et 1998 et - 47% **pour Na^+** (- 40% en France entre 1990 et 2003).

Concernant **les dépôts en ions Na^+** , un dépôt moyen de 838 $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (PI : 1090 mm) a été obtenu en France sur la période 1990-2003. Ce dépôt moyen est légèrement inférieur de celui donné par Ulrich *et al.* (2002) en France (990 $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) sur la période 1993-1998. Herckes *et al.* (2002) donnent une valeur de dépôt de 460 $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (PI = 1265 mm) pour une station des Vosges en 2000, ce dépôt humide est supérieur à celui obtenu pour le Donon en 2000 avec 306,79 $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ et une pluviosité de 1698 mm. Les dépôts observés en France sont supérieurs aux dépôts moyens observés en Italie du Nord (327 $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$), en République Tchèque (140 $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$), en Suisse (78 $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$, PI = 990 mm) et en Allemagne (380 $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$, PI = 1068 mm). Ces régions continentales sont isolées des apports marins par des barrières montagneuses. Des valeurs de dépôts humides supérieurs sont obtenues en Angleterre du Nord (2610 $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$, PI = 1338 mm), qui est une région soumise à un régime océanique important.

Concernant les taux de changement pour **les dépôts en ions Na^+** , le test de Mann-Kendall établit un taux de - 19% entre 1990 et 2003. Zimmermann *et al.* (2003) ont obtenu, - 41% en Allemagne entre 1992 et 2000, alors que Gauger *et al.* (2003) donnent un taux de 0% sur la période 1987-1995. Miller *et al.* (2000) donnent - 51% dans le Nord de l'Angleterre sur la période 1989-1998.

En France, un **dépôt moyen en Cl⁻** de 1149 mg.m⁻².an⁻¹ (Pl : 1090 mm) et de 480 mg.m⁻².an⁻¹ pour les ions **nss-Cl⁻**. Le dépôt moyen en ions Cl⁻ est inférieur à celui donné par Ulrich *et al.* (2002) en France (1700 mg.m⁻².an⁻¹) sur la période 1993-1998. Herckes *et al.* (2002) donnent une valeur de dépôt de 700 mg.m⁻².an⁻¹ (Pl = 1265 mm) pour une station des Vosges en 2000, dépôt humide supérieur à celui obtenu pour le Donon en 2000 avec 510,34 mg.m⁻².an⁻¹ et une pluviométrie de 1698 mm. Le dépôt observé en France est supérieur aux dépôts moyens observés en dans le Nord de l'Italie (696 mg.m⁻².an⁻¹), en République Tchèque (450 mg.m⁻².an⁻¹), en Suisse (153 mg.m⁻².an⁻¹, Pl = 990 mm), en Finlande (234 mg.m⁻².an⁻¹, Pl = 517 mm), en Allemagne (510 mg.m⁻².an⁻¹, Pl = 1068 mm) et en Autriche (950 mg.m⁻².an⁻¹). Ces régions continentales sont isolées des apports marins. Des valeurs de dépôts humides supérieurs sont obtenues dans le Nord de l'Angleterre (4730 mg.m⁻².an⁻¹, Pl = 1338 mm).

Concernant les taux de changement des **dépôts en ions Cl⁻**, le taux observé en France (+ 10%) est semblable à celui obtenu en Allemagne (+ 7% entre 1992 et 2000). Pour les ions nss-Cl⁻, une augmentation de + 48% est observée en France (1990-2003). En Allemagne, Gauger *et al.* (2003) obtiennent un taux de - 71% entre 1987 et 1995.

4. Evolution de l'acidité des précipitations en France sur la période 1990-2003

4.1. Evolution des concentrations dans les précipitations et dépositions humides en ions H^+

4.1.1. Etude des données annuelles

4.1.1.1. A l'échelle Nationale

4.1.1.1.1. Evolution des concentrations et dépositions moyennes annuelles

La Figure V-4.1 représente l'évolution temporelle des pH journaliers ainsi que les dépositions humides moyennes en H^+ à l'échelle nationale (moyenne de toutes les stations). Le pH moyen des précipitations (Annexe 10, Tableau 10-5) en France sur la période 1990-2003 est de $5,07 \pm 0,1$, la médiane (Annexe 10, Tableau 10-10) est de $5,34 \pm 0,16$ et le P.98 (Annexe 10, Tableau 10-13) de $6,55 \pm 0,25$. Il est aussi intéressant de se focaliser sur le P.5, qui est de $4,61 \pm 0,31$, afin de suivre les événements très acides et leur évolution. La concentration moyenne en H^+ , calculée à partir du pH, est de $0,009 \pm 0,003$ mg/L (Annexe 10, Tableau 10-5) et le dépôt moyen (Annexe 10, Tableau 10-16) est de $9,02 \pm 2,0$ mg.m⁻².an⁻¹.

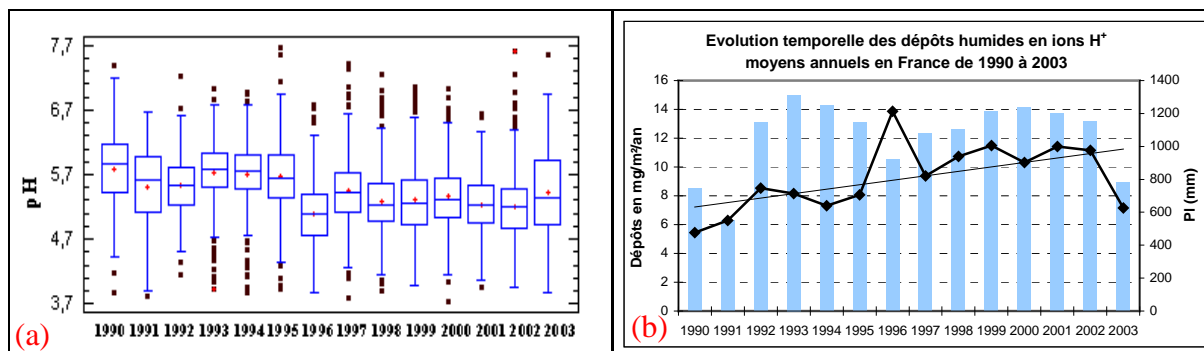


Figure V-4.1 : Evolution temporelle obtenue des pH (a) de chaque événements pluvieux recueillis et dépôts moyens annuels en ions H^+ (b) dans les stations MERA entre 1990 et 2003.

Depuis 1996 (Figure V-4.1a), les médianes proches des moyennes impliquent une répartition homogène des valeurs autour de la moyenne. Quand la distribution est plus allongée vers les grandes valeurs, la moyenne est supérieure à la médiane (années 1997, 2000 et 2003). La différence entre la valeur moyenne et la valeur médiane enregistrée en 1991 et 2003 s'explique par le fait que des valeurs extrêmes de pH ont été mesurées. En 1996, la médiane est égale à la moyenne, impliquant une distribution symétrique des données et la quasi absence de « outliers ». Il n'y a donc pas eu un événement acide ponctuel mais des pH acides ont été mesurés durant toute l'année et sur la quasi totalité du territoire. Depuis 1996, une stabilité de la médiane est observée ainsi qu'un écart moyen entre la moyenne et la médiane plus faible. L'écart moyen est d'environ 0,12 unité de pH avant 1996 et de 0,06 unité de pH après 1996, ceci soulignant le fait qu'il y ait peu d'événements ponctuels très acides et une homogénéisation des pH observés.

On peut aussi remarquer que les pluies sont plus acides depuis 1996, comme si cette année avait une influence à long terme sur les précipitations au sein du territoire. Il faut préciser que ce phénomène fut aussi observé dans d'autres pays comme la République Tchèque, la Hongrie, la Pologne... Aucune tendance sur la fréquence des valeurs élevées et extrêmes (« outliers » et « outliers lointains ») n'est relevée.

Nous pouvons observer, sur la Figure V-4.1b, une augmentation progressive et significative des valeurs de dépôts en ions H⁺ en France sur la période 1990-2002 avec une diminution très forte en 2003 liée à la pluviométrie.

4.1.1.1.2. Etude des taux de changements moyens annuels

Les valeurs de pH moyens des précipitations en France sur la période 1990-2003 présentent une tendance décroissante (Annexe 10, Tableau 10-6) de $- 0,025 \pm 0,02$ unitépH.an⁻¹, les médianes (Annexe 10, Tableau 10-11) de $- 0,02 \pm 0,02$ unitépH.an⁻¹, les P.98 (Annexe 10, Tableau 10-14) de $- 0,035 \pm 0,03$ unitépH.an⁻¹ et les P.5 de $- 0,010 \pm 0,02$ unitépH.an⁻¹. Les concentrations en ions H⁺ présentent une tendance croissante de $+ 1,4 \pm 1,3$ %an⁻¹.

Sur la période 1990-2003, les dépôts moyens en H⁺ (Annexe 10, Tableau 10-17) présentent une tendance croissante de $+ 4,3 \pm 2,9$ %.an⁻¹ et la pluviométrie augmente de $+ 2,2 \pm 5,0$ %.an⁻¹. Cette augmentation est principalement liée à l'augmentation de la pluviométrie, les espèces sont donc lessivées de l'atmosphère en plus grande quantité.

Le taux de changement calculé à partir des pH moyens est plus élevé que celui calculé à partir des médianes, cela signifie que le nombre d'évènements très acides décroît moins vite que le pH moyen. Les valeurs de P.5, représentant les pH très acides, diminuent faiblement par rapport aux valeurs des P.50, P.98 et pH moyens. De cette étude détaillée, il ressort aussi que le pH moyen a tendance à diminuer alors que le nombre d'échantillons très acides (pH < 4,0) ne présente pas de tendance significative à l'augmentation (Tableaux V-4.1 et V-4.2). Mais depuis 1996 le nombre d'évènements ayant des pH compris entre 4,0 et 5,0 a augmenté par rapport à la période 1990-1996. C'est le pH moyen qui augmente.

Tableau V-4.1 : Nombre d'évènements moyen par an par tranche de pH sur l'ensemble du dispositif MERA entre 1990 et 2003.

Nbre d'événement	pH < 4,0	4,0 < pH < 4,5	4,5 < pH < 5,0
1990-1996	0,75	4,5	11,4
1996-2003	0,72	8,3	26,0

Tableau V-4.2 : Proportion (%) d'échantillons acides recueillis sur l'ensemble du dispositif MERA entre 1990 et 2003.

	pH < 4,0	4,0 < pH < 4,5	4,5 < pH < 5,0
1990	1,1	2,9	10,6
1991	1,4	6,8	14,5
1992	0,1	5,4	13,6
1993	0,6	4,0	9,8
1994	0,5	2,9	7,5
1995	0,8	5,2	12,1
1996	2,1	16,2	31,3
1997	0,3	6,0	24,1
1998	0,6	10,9	25,8
1999	0,7	10,6	27,9
2000	0,2	6,6	26,0
2001	0,7	7,2	24,8
2002	1,6	10,0	29,7
2003	0,9	7,0	23,4

Le Tableau V-4.3 récapitule, sur le plan national, les caractéristiques des valeurs du pH moyen et les dépositions humides moyennes en ions H⁺, les taux de changement moyens, ainsi que les taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99%. Concernant les concentrations moyennes en ions H⁺, nous ne les récapitulerons pas dans ce tableau (Annexe 10, Tableaux 10-5 à 10-9).

Tableau V-4.3 : Récapitulatif des pH et dépositions humides nationales en H⁺, taux de changement moyens, taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des données annuelles des 11 stations MERA sur la période 1990-2003.

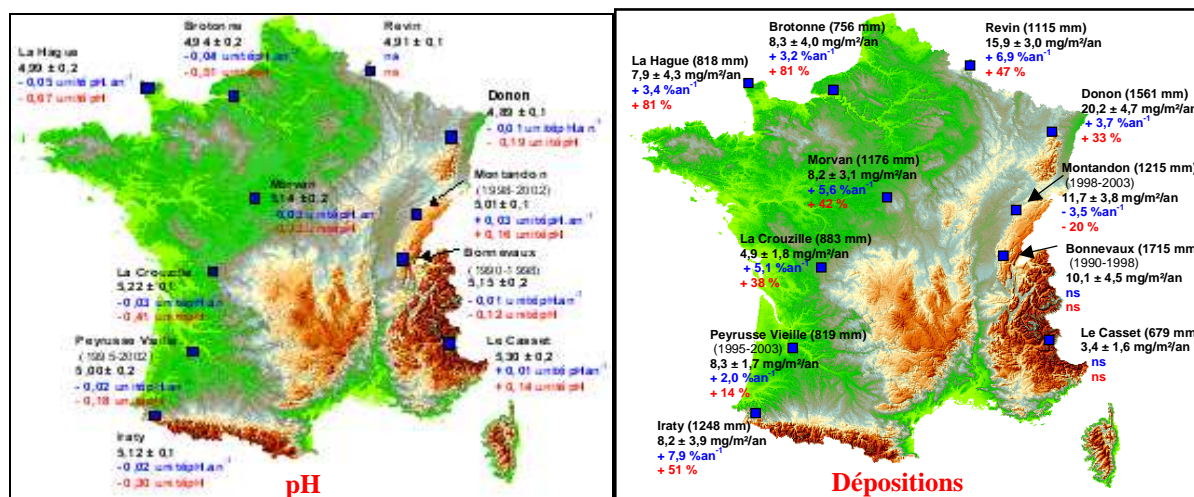
	pH					Dépositions en H ⁺				
	*α	unité _{pH}	unit _{pH.an⁻¹}	Min99%	Max99%	α	mg.m ⁻² .an ⁻¹	% .an ⁻¹	Min99%	Max99%
Moyenne	0,001	5,07 ± 0,10	- 0,025 ± 0,02	- 0,03 ± 0,01	+ 0,03 ± 0,01	0,001	9,02 ± 2,0	+ 4,3 ± 2,9	- 1,2 ± 2,5	+ 8,3 ± 2,8
Médiane	0,1	5,34 ± 0,16	- 0,020 ± 0,02			Pluviométrie				
						α	mm	% .an ⁻¹	Min99%	Max99%
P.98	> 0,1	6,55 ± 0,25	- 0,035 ± 0,03			> 0,1	1090 ± 214	+ 2,2 ± 5,0	- 1,3 ± 2,0	+ 7,8 ± 3,2
P.5	> 0,1	4,61 ± 0,31	- 0,010 ± 0,02			* α : niveau de signification				

4.1.1.2. A l'échelle Régionale (Annexe 10)

4.1.1.2.1. Etude des concentrations et dépositions humides moyennes

La Figure V-4.2 représente les valeurs de pH moyens et les dépositions humides moyennes en ions H⁺ en France sur la période 1990-2003. Leur valeur de taux de changement y est associée.

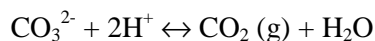
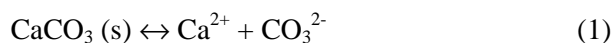
▫ Les pH les plus acides sont rencontrés dans le quart Nord-est (Donon et Revin) exposé à l'influence des sources provenant d'Europe de l'Est et des pays du Nord-ouest de l'Europe (pH<5,0) (Annexe 5). Ces régions de l'Est sont en effet soumises à des flux continentaux et semi-continentaux, l'influence océanique n'étant pas totalement éliminée (Plaisance *et al.*, 1996 ; Charron *et al.*, 1999). L'urbanisation et les activités industrielles dans les pays situés au Nord (Royaume-Uni, Benelux, Allemagne) sont également à l'origine de cette acidité.



- pH moyen et Déposition humide moyenne (mg/m²/an)
- Taux de changement en unité.pH.an⁻¹ et %.an⁻¹
- Taux de changement en unité.pH.période⁻¹ et %.période⁻¹
- ns : statistiquement non significatif

Figure V-4.2 : Tendances de l'acidité moyenne des précipitations et des dépositions humides moyennes en ions H⁺ en France entre 1990 et 2003.

- Les plus faibles valeurs de pH sont attribuées aux régions les plus exposées aux zones fortement émettrices en précurseurs tels SO₂ et NO_x (Annexe 5).
- Les sites exposés aux flux océaniques, sous influence des embruns marins (Charron *et al.*, 1999) ont un pH moyen avoisinant 5,0.
- Les stations d'altitude du sud (Le Casset, Iraty) et les régions agricoles présentent les pH les moins acides. L'ion Ca²⁺ (1), provenant essentiellement du carbonate de calcium CaCO₃ (Loye-Pilot et Morelli, 1988), le carbonate de sodium Na₂CO₃, les poussières terrigènes alcalines provenant de l'érosion des roches marneuses et dolomites (CaCO₃.MgCO₃) (Fillion *et al.*, 1995) et le gaz ammoniac (2) neutralisent l'acidité des précipitations.



L'impact de ces poussières sur le pH des précipitations a déjà été observé en France par de nombreux auteurs (Loye-Pilot et Morelli, 1988 ; Maupetit et Delmas, 1994).

- Les teneurs les plus élevées en Ca²⁺ et K⁺ correspondent aux valeurs de pH les plus élevées (Figure V-4.3). Ceci met en avant le pouvoir neutralisant de ces deux éléments (Loye-Pilot et Morelli, 1988).

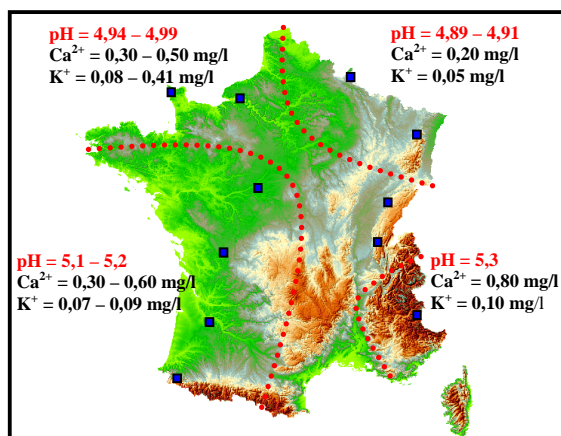


Figure V-4.3 : Correspondance valeur de pH / concentrations en ions alcalins

▫ La répartition géographique des dépôts (Figure V-4.2) montre un flux de H⁺ plus important dans le quart Nord-est (16-20 mg.m⁻².an⁻¹), exposé à l'influence des sources provenant d'Europe de l'Est et des pays du Nord-ouest de l'Europe et soumis à une forte pluviométrie. La station d'altitude des Alpes (Le Casset) présente le dépôt moyen le plus faible (3,4 mg.m⁻².an⁻¹) du fait de son isolement géographique et topographique et de la faible pluviométrie (679 mm en moyenne par an). Les sites de la moitié Ouest (excepté la Crouzille) présentent un dépôt moyen de 8 mg.m⁻².an⁻¹, sites exposés aux flux océaniques, sous l'influence des embruns marins (Charron *et al.*, 1999).

4.1.1.2.2. Etude des taux de changement moyens annuels

Concernant les valeurs de pH, si nous exceptons les stations dont la période ne s'étend pas de 1990 à 2003, on obtient des taux de changement annuels (Annexe 10, Tableau 10-6) variant de - 0,05 unitépH.an⁻¹ à La Hague à + 0,01 unitépH.an⁻¹ au Casset. La distribution spatiale des taux de changement pour le pH est donnée sur la Figure V-4.4. Il semble y avoir une distribution longitudinale des taux de changement annuels avec un gradient positif Est-Ouest. Les taux de changement positifs (Annexe 10, Tableau 10-6) sont observés à Montandon, période d'étude plus récente (1998-2003), et au Casset aux caractéristiques géologiques particulières et de plus en plus influencée par les flux méditerranéens engendrant des apports calciques neutralisants (+ 10,7 %an⁻¹, Chapitre V-3.1.1.2.2).

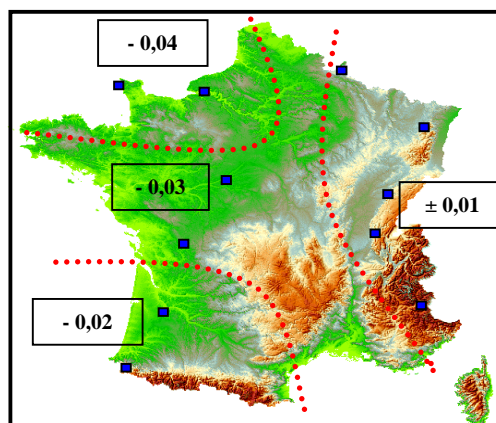


Figure V-4.4 : Distribution spatiale des taux de changement annuels (unitépH.an⁻¹) pour les valeurs de pH en France

Les taux de changement calculés à partir des pH moyens annuels, des valeurs P50 et P.98 annuels diffèrent (Annexe 10, Tableaux 10-6, 10-11 et 10-14). En général, pour toutes les stations, on obtient la classification des taux de changement (T.C) suivante : T.C (P.50) < T.C (moyenne) < T.C (P.98), cela signifie que le nombre d'événement très acides (pH < 4,0) décroît alors que le nombre d'échantillons ayant un pH compris entre 4 et 5 augmente (Tableaux V-4.1 et V-4.2).

Le pH diminue alors que les émissions de composés acidifiants diminuent. Cette observation semble être corrélée à la diminution en cations basiques et NH_4^+ . Une explication supplémentaire de cette observation doit probablement provenir des aérosols acides (non mesurés) et à leurs tendances.

Pour les dépôts moyens en H^+ , le taux de changement annuel (Annexe 10, Tableau 10-17) maximum est rencontré à Iraty avec + 7,9 %. an^{-1} , le taux minimum à Brotonne avec + 3,2 %. an^{-1} et un taux non significatif au Casset. Ces taux sont attribués principalement aux variations de la pluviométrie pour chacune des stations. Iraty est une station soumise aux flux d'Espagne. Seule la station de Montandon présente un taux négatif du fait du caractère récent des mesures (1998-2003) et d'une diminution de la pluviométrie. Aucune distribution spatiale cohérente des taux de changement n'est observée. Seules les stations du quart Nord-ouest (façade océanique) présentent un taux de changement annuel de + 3,3%. an^{-1} . Si les tendances de la pluviométrie et des dépôts moyens en ions H^+ sont pris en compte, nous observons une diminution de la pluviométrie et une augmentation des dépôts à Peyrusse-Vieille. Une augmentation des dépôts est observée dans les stations de Donon, Revin, Morvan, Bonnevaux, La Hague, Brotonne et Iraty liée à l'augmentation de la pluviométrie.

4.1.2. Etude des données saisonnières et mensuelles

Dans cette étude, le test saisonnier de Kendall a été appliqué aux moyennes saisonnières (Annexe 11) et mensuelles (Annexe 12) afin d'obtenir les taux de changement annuels (%. an^{-1}). De plus, les taux de changement de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance à 99% des moyennes saisonnières ont été calculés.

4.1.2.1. Les cycles saisonniers

4.1.2.1.1. Les valeurs de pH

Il ressort (Figure V-4.5) de cette évolution que le facteur acidité est maximum au printemps. Ceci coïncide avec une concentration maximale d'espèces acides dans l'atmosphère. En effet, du fait des conditions de températures et hygrométriques favorables, l'oxydation du SO_2 en acide sulfurique et l'oxydation des NO_x en acide nitrique est maximale durant cette période (Calvert et Stockwell (1984)). Puis, durant cette période l'anticyclone atlantique crée une inflexion vers le Nord des trajectoires des masses d'air de l'ouest en Europe.

Ces masses d'air passent au-dessus du Royaume-Uni, se chargent en précurseurs et arrivent sur le territoire français engendrant des pluies acides (Fillion *et al.*, 1999).

La Figure V-4.5 représente l'évolution temporelle des pH moyens mensuels moyennés sur les treize stations MERA entre 1990 et 2003.

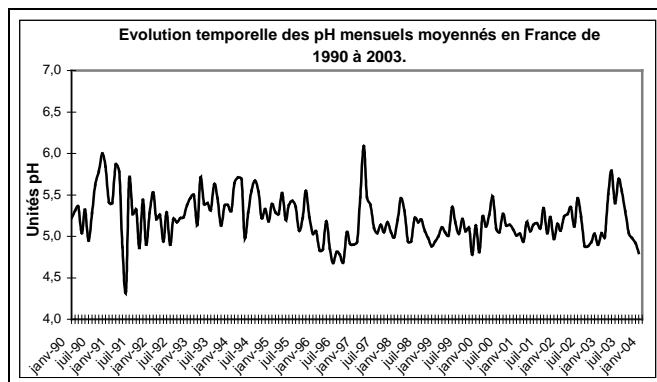


Figure V-4.5 : Evolution temporelle des pH moyens mensuels en France (1990-2003)

4.1.2.1.2. Les dépositions humides en ions H^+

Les dépôts humides étant dépendant de la pluviométrie, il est difficile de distinguer une saisonnalité significative. La saisonnalité (Tableau V-4.4) est attribuée aux variations saisonnières de pluviométrie. Les dépositions sont maximales sur la période avril-janvier (excepté août) avec un maximum durant la période pluvieuse en automne (novembre-décembre). Ces valeurs plus élevées de dépôts sont une combinaison de la présence maximale d'espèces acides dans l'atmosphère au printemps et de la pluviométrie plus importante en automne.

4.1.2.2. Evènements particuliers

D'après les résultats présentés dans le Tableau V-4.2 et sur la Figure V-4.3, un certain nombre d'évènements peuvent être identifiés. En été 1991, un pH légèrement plus faible est observé par rapport aux autres périodes. Cette observation est à mettre en parallèle avec les mesures de concentrations élevées en SO_2 , provenant probablement des éruptions volcaniques de l'été 1991 (Chapitre V-1.2.2.2.1.) et la faible pluviométrie.

▫ L'année 1996 a aussi été particulièrement acide. Ceci est commun à toutes les stations du dispositif. Il a été vu dans la partie concernant les composés soufrés, qu'un pic des concentrations en SO_2 apparaissait durant l'hiver 1995-1996 (Chapitre V-1.2.2.2.1). Cette acidité s'est étalée sur toute l'année et surtout sur tout le territoire, occasionnant des dépositions en H^+ importants.

▫ Les valeurs élevées de pH durant le printemps 1997 correspondent à des valeurs de concentrations en SO_4^{2-} , NO_3^- , et NH_4^+ minimales (Chapitres V-1.3.1.2, V-2.3.1.1.2 et V-2.3.2.1.2) et des concentrations en particules alcalines (Ca^{2+} et K^+) élevées (Chapitre V-3.1.2.2). L'année 1997 a été marquée par de faibles émissions de NO_x et SO_2 et d'un été très pluvieux. Les masses d'air proviennent majoritairement du secteur Sud (teneurs en Ca^{2+} et K^+ élevées), donc, issues de régions peu polluées.

▫ Durant l'été 2003, les pH moyens sont plus élevés. De fortes températures, des vents faibles (mauvaise dilution) et un grand déficit pluvieux ont été enregistrés. Ces conditions climatiques ont probablement engendré une plus forte volatilisation d'ammoniac dans les régions agricoles et une présence plus importante de poussières alcalines, terrigènes dans l'atmosphère (soulèvements de terre, labours, feux ...) due à une érosion des sols plus facile du fait de la sécheresse (concentrations en Ca^{2+} et K^+ élevées durant cette période, Chapitre V-3.1.2.2). Cet déficit pluvieux occasionnant un dépôt en ions H^+ minimal.

4.1.2.3. Etude des tendances saisonnières (Annexe 11)

Le Tableau V-4.4 récapitule les pH moyens, les dépositions moyennes nationales et les taux de changement moyens par saison pour les ions H^+ .

Tableau V-4.4 : pH et dépositions humides moyennes en H^+ , taux de changement annuels moyens, taux de changement annuels minimum et maximum et écarts types obtenus par le test Seasonal-Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

		pH	Dépositions H^+	Pluviométrie
Période d'étude		1990-2003	1990-2003	1990-2003
Nb de données		20111	20111	20111
Hiver	Moyenne unitépH.an ⁻¹ et %.an ⁻¹	5,27 ± 0,18 - 0,018 ± 0,030	1,74 ± 0,91 mg.m ⁻² .an ⁻¹ + 6,9 ± 5,1	236 ± 81 mm + 4,2 ± 5,7
	Min	- 0,043	+ 2,9	+ 2,0
	Max	- 0,007	+ 14,8	+ 10,2
Printemps	Moyenne unitépH.an ⁻¹ et %.an ⁻¹	5,14 ± 0,18 + 0,022 ± 0,043	2,28 ± 1,0 mg.m ⁻² .an ⁻¹ - 2,9 ± 3,8	273 ± 108 mm + 2,9 ± 3,7
	Min	- 0,014	- 4,6	- 0,8
	Max	+ 0,045	+ 4,2	+ 10,1
Été	Moyenne unitépH.an ⁻¹ et %.an ⁻¹	5,18 ± 0,18 - 0,014 ± 0,040	2,48 ± 1,14 mg.m ⁻² .an ⁻¹ + 3,3 ± 6,9	271 ± 94 mm + 2,4 ± 4,7
	Min	- 0,077	- 2,6	+ 0,7
	Max	+ 0,023	+ 11,3	+ 9,6
Automne	Moyenne unitépH.an ⁻¹ et %.an ⁻¹	5,22 ± 0,21 - 0,035 ± 0,010	3,13 ± 1,65 mg.m ⁻² .an ⁻¹ + 5,7 ± 5,8	392 ± 105 mm + 2,6 ± 4,6
	Min	- 0,061	+ 3,8	- 1,3
	Max	- 0,012	+ 11,5	+ 7,5

Les pH les plus acides sont rencontrés au printemps, coïncidant avec la présence maximale des espèces acides présentes dans l'atmosphère, et les pH les moins acides sont mesurés en hiver. Les dépositions maximales sont rencontrées à l'automne, mais, il est difficile de faire une distinction nette entre les saisons.

Concernant les taux de changement annuels moyens pour **les pH**, le seul taux croissant est observé au printemps ($+ 0,022 \pm 0,043$ unitépH.an⁻¹) et le taux minimal en automne ($- 0,035 \pm 0,010$ unitépH.an⁻¹). **Pour les dépôts**, le seul taux décroissant est observé au printemps ($- 2,9 \pm 3,8$ %.an⁻¹) et le taux maximal est observé en hiver ($+ 6,9 \pm 5,1$ %.an⁻¹). Le taux croissant observé au printemps (Tableau V-4.5) est à mettre en parallèle avec le taux maximum croissant des ions nss-Ca²⁺ (agent neutralisant préférentiel, Chapitre V-3.1.3). Le taux observé à l'automne doit probablement être mis en parallèle avec le taux décroissant maximum obtenu pour les ions NH₄⁺ et un taux décroissant concernant les ions nss-Ca²⁺.

De plus, aucune distribution spatiale significative des taux de changement saisonniers (Annexe 11, Tableaux 11-5 et 11-6) n'est observée pour les valeurs de pH et de dépôts humides en H⁺. Ces taux sont attribués principalement aux variations saisonnières de la pluviométrie pour chacune des stations (Annexe 11, Tableau 11-4).

Tableau V-4.5 : Récapitulatif des taux de changement moyens annuels (unitépH.an⁻¹ et %.an⁻¹) obtenus par le test Mann-Kendall à partir des données annuelles des 11 stations MERA sur la période 1990-2003.

	pH	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	nss-Ca ²⁺	nss-Mg ²⁺
Hiver	- 0,018 ± 0,030	- 4,5 ± 2,2	- 3,6 ± 2,9	- 6,2 ± 1,0	- 4,7 ± 3,2	- 3,6 ± 5,0
Printemps	+ 0,022 ± 0,043	- 2,4 ± 3,4	+ 0,2 ± 5,0	- 5,5 ± 1,0	+ 7,0 ± 7,8	+ 0,5 ± 5,0
Été	- 0,014 ± 0,040	- 1,8 ± 2,9	+ 1,5 ± 4,2	- 4,8 ± 2,9	+ 0,9 ± 9,6	- 1,3 ± 5,8
Automne	- 0,035 ± 0,010	- 2,2 ± 1,5	- 1,2 ± 2,8	- 6,7 ± 1,4	- 0,8 ± 4,0	- 2,2 ± 4,8

4.1.3. A l'échelle continentale (Annexes 13 et 14)

La comparaison à d'autres mesures, réalisées en d'autres pays se heurte au problème de densité de sites et de la durée d'étude. Pour rappel, sur le plan national, englobant toutes les stations, le pH moyen s'établit à 5,07.

Cette **valeur de pH** est inférieure à celles données dans différentes études exception faite des valeurs de pH obtenues par Avila *et al.* en 1999 dans le Nord-est de l'Espagne (6,40), par Négrel *et al.* (1998) dans une station de la région centre en France (5,22), en Turquie (6,30) par Topçu *et al.* (2002) et par le NABEL pour les stations suisses dont l'altitude est inférieure à 1000m (5,13). Ces différentes stations sont situées dans des régions montagneuses (roches marneuses, dolomites) et donc sous l'influence d'apports terrigènes plus élevés (neutralisation). Marín *et al.* (2001) a établi une tendance décroissante de $- 0,022$ unitépH.an⁻¹ dans les stations EMEP françaises entre 1986 et 1997. Grâce à cette étude menée sur la période 1990-2003, un taux de changement de $- 0,025$ unitépH.an⁻¹ a été obtenu. Notre résultat, confirmé par celui de Marín *et al.* (2001) montre le caractère particulier de l'évolution de l'acidité des précipitations en France par rapport aux autres pays.

Pour les dépôts, sur le plan national il s'établit un dépôt moyen de $9,20 \text{ mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ et un taux de changement moyen annuel de $+ 4,3\%.\text{an}^{-1}$ soit une augmentation de 48% sur la période 1990-2003. Herckes *et al.* (2002) donnent une valeur de dépôt moyen de $18,0 \text{ mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ pour une station des Vosges en 2000, valeur proche de celle que nous obtenons au Donon ($20,46 \text{ mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) en 2000. Ulrich *et al.* (2002) établissent un dépôt moyen en France de $10,2 \text{ mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ sur la période 1993-1998. En Italie du Nord, Balestrini *et al.* (2001) obtiennent un dépôt de $11,7 \text{ mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ sur la période 1991-1999, et en Finlande, Vuorenmaa (2004) avance un dépôt de $7,6 \text{ mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (PI = 517 mm) entre 1991 et 2000. Entre 1989 et 1998, Seto *et al.* trouvent un dépôt moyen de $33 \text{ mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ au Japon, région fortement soumise aux apports acides et à pluviométrie importante. En ce qui concerne les taux de changement, les diverses études relatent des taux décroissants, $- 3,0\%.\text{an}^{-1}$ et $- 2,98\%.\text{an}^{-1}$ au Japon (Seto *et al.*, 2002, 2004) sur la période 1989-1998, et, Gauger *et al.* (2003) obtiennent $- 44\%$ en Allemagne entre 1987 et 1995. Ces résultats sont inverses de ceux obtenus en France.

4.2. Le Potentiel Acidifiant

À partir des années 1970, les dépôts atmosphériques en soufre ont été désignés comme responsables du dépérissement de certaines forêts en Allemagne et en Scandinavie. Le lien avec les émissions venant des activités industrielles a été rapidement fait. Il est maintenant établi que les oxydes de soufre, les oxydes d'azote, l'ammoniac et le chlorure d'hydrogène rejetés dans l'environnement par les activités humaines jouent un rôle dans l'acidification des sols et eaux naturelles.

Ces substances, transportées dans l'atmosphère sur de longues distances, forment une pollution diffuse et transfrontière. Le lien entre rejets anthropiques et acidification des sols et des eaux se fait en plusieurs étapes, décrites au Chapitre I.

Simultanément à l'acidification qui a alors lieu, des réactions chimiques associent le sulfate, le nitrate et les ions chlorure avec les cations basiques (calcium, magnésium, potassium...). Tant qu'il y a des cations dans le milieu, ils limitent l'acidification. L'acidification est donc un apport d'acides dans une eau ou un sol, mais qui n'est pas proportionnelle à la quantité d'acide déposée. Elle est fortement conditionnée par la capacité de l'eau ou du sol à neutraliser les acides. Cette capacité à neutraliser les acides est composée d'un ou plusieurs systèmes tampons qui - en neutralisant les apports acides - empêchent le pH de diminuer (Dambrine *et al.*, 1998). Les apports atmosphériques de substances acidifiantes sur un écosystème ont pour effet d'induire une perte du pouvoir tampon des eaux de surface. A terme, une baisse significative du pH des eaux et une perte d'alcalinité sont observées (Dambrine *et al.*, 1993; Février *et al.*, 1999). L'acidification d'un écosystème implique que la part acidifiante soit supérieure à la part neutralisante. Elle a des conséquences pour le milieu naturel. Les dommages environnementaux provoqués par les précipitations résultent principalement de son caractère acide mais les ions ont aussi des effets spécifiques sur les bâtiments, la végétation, les sols et les eaux de surface.

Le dépôt acide (AD) est défini comme $AD = [H^+] + [NH_4^+] - [NO_3^-]$. Cette définition indique que le pH des précipitations n'est pas nécessairement une mesure correcte de l'effet acidifiant de la précipitation. **Par conséquent, il est inadéquat d'évaluer les effets des retombées humides sur les écosystèmes par simple mesure des ions H^+ dans les précipitations.**

4.2.1. Définition d'un Potentiel Acidifiant

Diverses approches ont été employées pour définir le caractère chimique ou « le potentiel Acidifiant (AP) » des précipitations. Nous définissons le Potentiel Acidifiant comme la quantité d'ions H^+ délivrée à un système aquatique ou terrestre.

La détermination d'un Potentiel Acidifiant est importante afin de caractériser et estimer l'impact des précipitations et des dépôts acides sur certains écosystèmes mais aussi afin de quantifier l'impact des politiques de réduction des émissions sur les écosystèmes, soit, évaluer les améliorations de l'environnement et la pertinence des programmes de contrôles pour s'assurer que les programmes de contrôle des pluies acides français et européen protègent réellement les écosystèmes. Ce potentiel sera particulièrement utile comme paramètre d'entrée à des modèles de simulation, de diagnostics mais aussi à des modèles prédictifs utilisant des scénarii divers de réduction d'émissions de SO₂ par exemple. De plus, il est possible de voir, « au travers » de cet indice, l'évolution de la part acidifiante (PA) et celle de la part neutralisante (PN) séparément.

4.2.2. Le Potentiel Acidifiant dans la littérature

Reuss (1975) a proposé que l'équation (1) pourrait être plus appropriée que de simples mesures directes des ions H⁺ pour caractériser l'impact des précipitations sur certains écosystèmes. Les effets de l'acidification des sols sont plus convenablement considérés si nous prenons en compte l'excès en acide, noté e :

$$(1) \quad e = 2 [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-] - 2 [\text{Ca}^{2+}] - 2 [\text{Mg}^{2+}] - [\text{Na}^+] - [\text{K}^+] - [\text{NH}_4^+]$$

Cette équation, basée sur l'électroneutralité considère la totalité des ions majeurs présents dans les précipitations. Les concentrations sont exprimées en eq.L⁻¹. HCO₃⁻ est généralement négligeable dans le dépôt atmosphérique moyen si nous exceptons les zones méditerranéennes fortement influencées par les dépôts sahariens.

Dans la littérature, l'équation (2) décrit l'effet acidifiant de la précipitation considérée, tenant compte des ions majeurs excepté les composés azotés. Brydges *et al.* (1989) ont défini le Potentiel Acidifiant comme,

$$(2) \quad \text{AP}_1 = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$$

Reuss et Johnson (1986) ont montré que la production nette d'ions H⁺ dans le cycle naturel de l'azote était nulle si nous considérons qu'il n'y a aucun apport de NO₃⁻ par lessivage et de source d'azote atmosphérique. Le bilan de l'effet acidifiant de HNO₃, (NH₄)₂SO₄ et NH₄NO₃ est nul. De plus, le couple Cl⁻/Na⁺ est neutre et les ions potassium sont considérés comme négligeables du fait de leurs faibles concentrations au sein des précipitations. Les composés azotés sont captés par le système sol/végétation alors la quantité d'ions H⁺ dans la précipitation qui doit finalement être neutralisée est définie par AP₁ (Figure V-4.6). NH₄⁺ participe certes à la neutralisation dans la précipitation mais va contribuer à l'acidification dans le sol.

Les réactions chimiques (lors du dépôt) dans les écosystèmes reconstituent l’équilibre des ions H⁺. La Figure V-4.6 représente les diverses interactions entre les écosystèmes afin d’aboutir à la notion de Potentiel Acidifiant. Dans cette situation, l’effet d’acidification de la précipitation est provoqué par la présence de l’ion sulfate non équilibré avec les deux principaux ions alcalins Ca²⁺ et Mg²⁺, cations considérés comme les plus importants neutralisant les ions SO₄²⁻. Dans les régions sous influence marine, une fraction substantielle du SO₄²⁻ mesuré est due à la présence d’aérosols marins. Il est dans les habitudes d’employer un Potentiel Acidifiant corrigé de la fraction marine (nss-AP₁) donné par Brydges *et al.* (1989) :

$$\text{nss-AP}_1 = \underbrace{[\text{nss-SO}_4^{2-}]}_{\substack{\text{Part acidifiante} \\ \text{(PA)}}} - \underbrace{[\text{nss-Ca}^{2+} + \text{nss-Mg}^{2+}]}_{\substack{\text{Part neutralisante} \\ \text{(PN)}}} \quad (3)$$

Majoritairement et quasi unanimement cette formulation est utilisée dans la littérature scientifique. Pour chaque station du dispositif MERA le Potentiel Acidifiant corrigé (nss-AP₁) et non corrigé (AP₁) de la fraction marine, selon la formulation de Brydges *et al.* (1989), vont être déterminés afin de faire une comparaison avec les valeurs trouvées dans la littérature. Les résultats ainsi obtenus sont récapitulés en Annexe 25 (Tableaux 25-1 et 25-2) et sur la Figure V-4.7 où sont représentés uniquement les potentiels corrigés de la fraction marine obtenus à partir des données de concentrations et dépositions.

4.2.2.1. A l’échelle Nationale

Sur la période 1990-2003, une valeur moyenne du **potentiel acidifiant** corrigé de la fraction marine (nss-AP₁) de $+ 3,26 \pm 14,52 \mu\text{eq.L}^{-1}$ (Annexe 25, Tableau 25-1) est obtenue et de $+ 8,35 \pm 21,55 \text{ meq.m}^2.\text{an}^{-1}$ concernant les dépositions (Annexe 25, Tableau 25-2). Le taux de changement annuel national est de $- 0,84 \pm 0,92 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (Annexe 25, Tableau 25-4), la capacité de neutralisation des stations du dispositif MERA devient de plus en plus grande sur la période 1990-2003. A partir des valeurs de dépôts humides, on obtient un taux annuel de $- 0,36 \pm 0,30 \text{ meq.m}^2.\text{an}^{-1}$ (Annexe 25, Tableau 25-4) sur la période 1990-2003. **La part acidifiante** présente un taux annuel moyen de $- 1,56 \pm 1,27 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ et de $- 0,39 \pm 0,50 \text{ meq.m}^2.\text{an}^{-1}$ (Annexe 25, Tableau 25-4). **La part neutralisante** présente un taux annuel moyen de $- 1,02 \pm 1,46 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ et de $- 0,06 \pm 0,54 \text{ meq.m}^2.\text{an}^{-1}$ (Annexe 25, Tableau 25-4). Le ratio moyen entre la part neutralisante et acidifiante en France est de $1,04 \pm 0,51$ sur la période 1990-2003 (Annexe 25, Tableau 25-3) donc les parts neutralisante et acidifiante sont en équilibre. Le ratio moyen entre le potentiel nss-AP₁ et les concentrations en ions nss-SO₄²⁻ est de $0,08 \pm 0,44$ soit 8%.

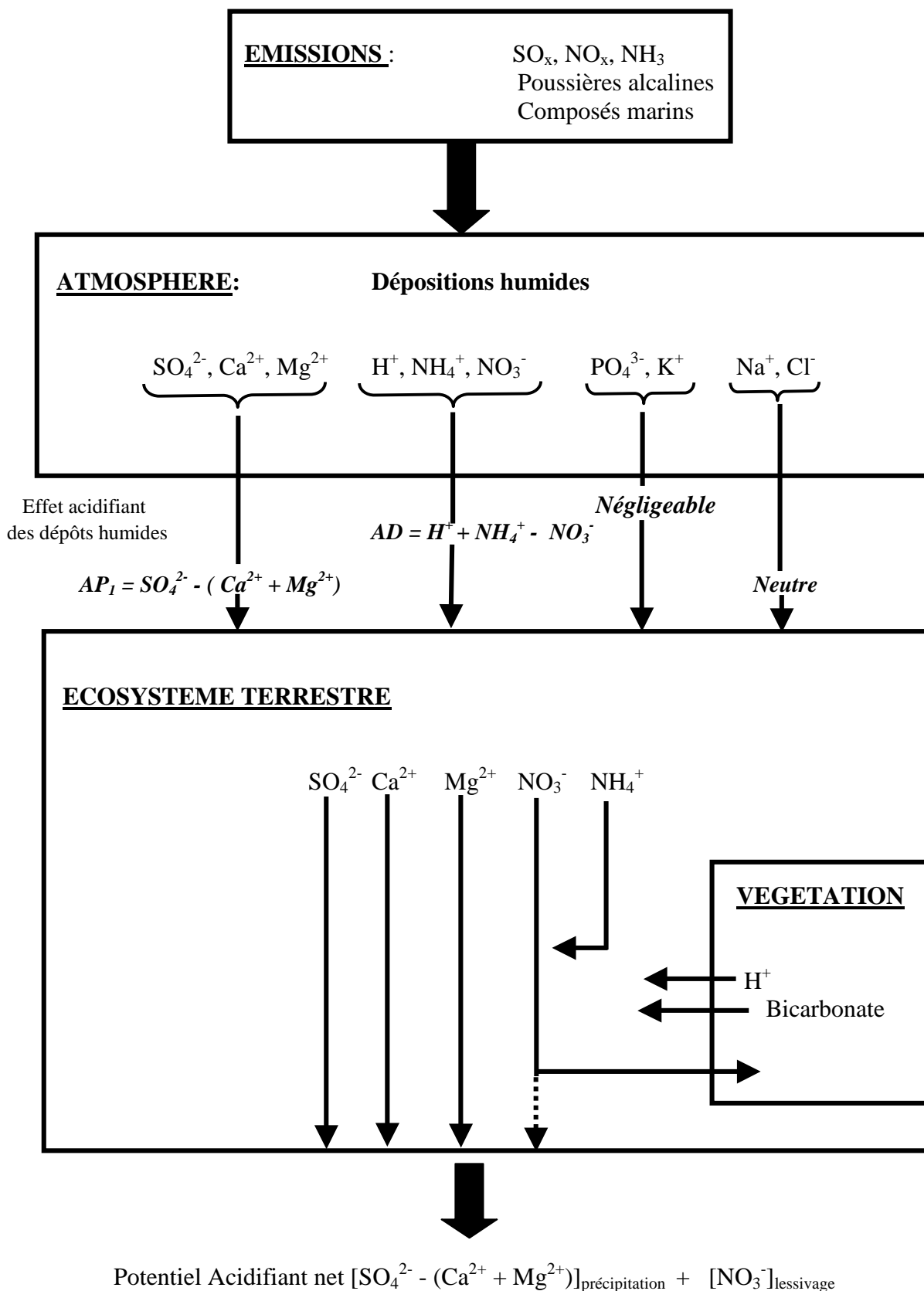


Figure V-4.6 : Représentation du Potentiel Acidifiant et des diverses interactions agissant au sein des écosystèmes (Brydges *et al.*, 1989).

4.2.2.2. A l'échelle Régionale

4.2.2.2.1. Potentiels Acidifiants moyens régionaux en France

L'examen du Tableau 25-1 en Annexe 25 et la Figure V-4.7 montre que les valeurs maximales du potentiel acidifiant sont rencontrées dans la moitié Nord en France, à Brotonne (+ 15,91 $\mu\text{eq.L}^{-1}$), au Donon (+ 12,71 $\mu\text{eq.L}^{-1}$) et à Revin (+ 12,63 $\mu\text{eq.L}^{-1}$) alors que le potentiel minimum est observé à la station du Casset (- 23,73 $\mu\text{eq.L}^{-1}$), dans l'extrême Sud-est du territoire (Tableau 25-1).

Au sein du territoire, la distribution des potentiels semble homogène. Les régions du Nord sont exposées à l'influence des sources provenant d'Europe de l'Est et des pays du Nord-ouest de l'Europe : Royaume-Uni, Benelux, Allemagne, Pays du nord ... (Chapitres V-1, V-2 et Annexe 5). Ces régions sont soumises à des flux continentaux et semi-continentaux donc elles peuvent être exposées aux émissions polluantes émanant d'Europe centrale (Plaisance *et al.*, 1996 ; Charron *et al.*, 1999). L'urbanisation et les activités industrielles dans les pays situés au Nord (Angleterre, Belgique, Allemagne) sont également à l'origine de ces valeurs élevées de potentiels. Pour la station d'altitude du Casset, présentant le potentiel acidifiant le plus faible, l'ion Ca^{2+} (Chapitre V-3.1) provenant essentiellement du carbonate de calcium CaCO_3 (Loye-Pilot et Morelli, 1988), le carbonate de sodium Na_2CO_3 , les poussières terrigènes alcalines provenant de l'érosion des roches marneuses et dolomites ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$) (Fillion *et al.*, 1995) forment une part neutralisante supérieure à la part acidifiante. De plus, cette région est peu exposée aux flux de composés acidifiants anthropiques provenant de régions émettrices et elle est sous l'influence Méditerranéenne (apports calciques).

Il en ressort globalement un **gradient Sud-Nord positif des potentiels acidifiants**. La capacité de neutralisation suit ce gradient : faible capacité de neutralisation pour les stations du Nord et de plus en plus grande lorsqu'on se dirige vers le bassin Méditerranéen.

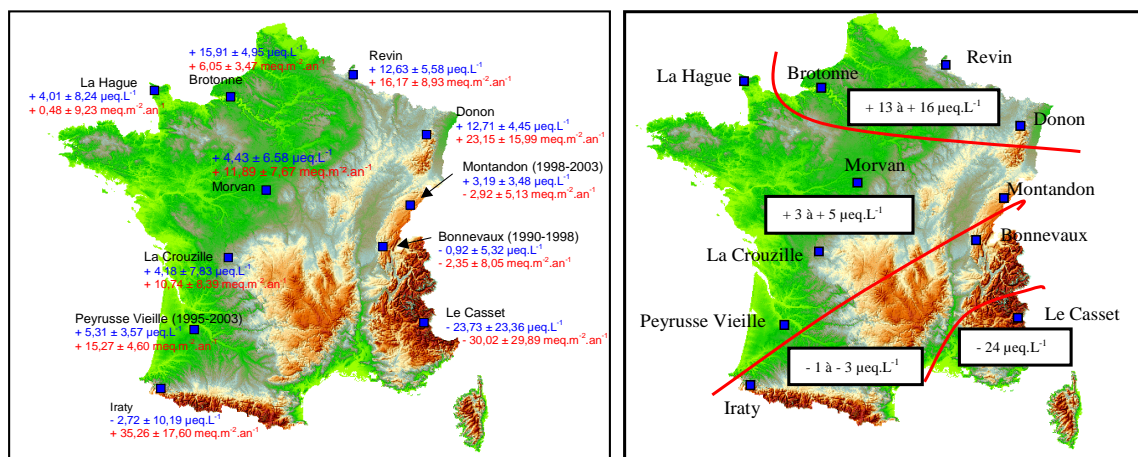


Figure V-4.7 : Distribution spatiale des valeurs nss-AP₁ déterminés selon la formulation de Brydges *et al.* (1989) sur la période 1990-2003 calculées à partir des concentrations et dépositions, corrigées de la fraction marine, pour chaque station du dispositif MERA.

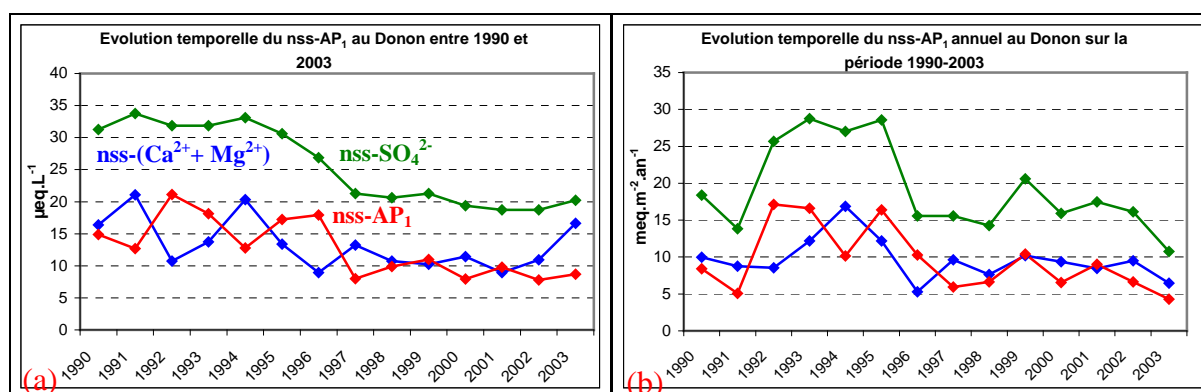
Concernant les potentiels obtenus à partir des données de déposition, aucune distribution significative cohérente n'est observée. Les valeurs varient de $-30,02 \text{ meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ pour la station du Casset à $+35,26 \text{ meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ pour la station d'Iraty (Figure V-4.7, Annexe 25-2).

Si on s'intéresse aux ratios entre la part neutralisante (PN) et acidifiante (PA) récapitulés en Annexe 25 (Tableau 25-3), nous constatons que la station du Donon présente un ratio très faible (0,18) alors que la station du Casset présente un ratio égal à 2,13. Les deux ratios les plus élevés sont trouvés pour les stations de haute altitude, Le Casset et Iraty (ratio de 1,23) dans le Sud de la France. Plus globalement les ratios de la moitié Nord du territoire sont inférieurs à 1 alors que ceux des stations de la moitié Sud sont supérieurs à 1.

4.2.2.2.2. Evolution temporelle du Potentiel Acidifiant

La Figure V-4.8 représente l'évolution temporelle des valeurs du AP_1 calculées sur la période 1990-2003 au Donon. Ces observations sont communes à la plupart des stations du dispositif MERA.

Concernant les potentiels calculés à partir des concentrations, une diminution nette de la part acidifiante est observée. La part neutralisante diminue de façon progressive mais de façon moins distincte par rapport à la part acidifiante car, celle-ci est plus dépendante des conditions climatiques et météorologiques (origine des masses d'air en particulier). Le potentiel acidifiant diminue progressivement et les valeurs plus ou moins élevées des parts acidifiante, neutralisante et du potentiel acidifiant sont à mettre en parallèle avec les épiphénomènes (1992, 1996, 1997 et 2003) observés et traités au cours des chapitres V-1 à V-3.



Figures V-4.8 : Evolution temporelle des valeurs du nss-AP_1 moyen annuel au Donon sur la période 1990-2003 calculées à partir des concentrations (a) et des dépositions (b).

En ce qui concerne les potentiels calculés à partir des dépositions, nous constatons une diminution moins nette mais progressive des parts acidifiante (PA), neutralisante (PN) et du potentiel acidifiant car ces valeurs sont dépendantes de la pluviométrie qui est un paramètre très variable au cours du temps et ne présentant pas de tendance significative. L'évolution temporelle des valeurs de potentiels calculés à partir des valeurs de dépôts humides est à mettre en parallèle avec celle des dépositions en ions majeurs (Chapitre V).

4.2.2.1.3. Les tendances observées

La détection et l'estimation des tendances au sein de la série chronologique des potentiels acidifiants calculés ont été effectuées grâce au test de Mann-Kendall couplé à la méthode de Sen afin d'estimer le taux de changement annuel. Les résultats ainsi obtenus sont récapitulés en Annexe 25 (Tableau 25-4).

Les taux de changement annuels obtenus ne présentent aucune distribution spatiale significative et cohérente. En ce qui concerne les taux de changement des **potentiels acidifiants** calculés à partir des concentrations corrigées de la fraction marine, nous observons que deux stations, Morvan et La Hague, présentent une tendance croissante alors qu'une diminution plus ou moins significative est observée dans les autres stations. Ainsi, le taux de changement annuel (Annexe 25, Tableau 25-4) varie de $-3,09 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ au Casset à $+0,58 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ pour la station de La Hague. Les deux taux négatifs les plus élevés sont obtenus pour les stations de haute altitude (Iraty, Le Casset).

La part acidifiante présente des taux de changement annuels (Annexe 25, Tableau 25-4) variant de $-3,14 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (Iraty) à $+0,35 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (Montandon). Les concentrations en sulfates non marins dans les précipitations (Chapitre V-1) augmentent de $+2,4\%.\text{an}^{-1}$ à Montandon entre 1998 et 2003 et diminuent de $-3,5\%.\text{an}^{-1}$ à Iraty sur la période 1990-2003 et présente un taux de réduction des plus important sur la période. **La part neutralisante** présente des taux de changement annuels variant de $-3,44 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (Brotonne) à $+2,11 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (Le Casset).

Seule la station du Casset présente un taux croissant, ceci devant être mis en parallèle avec les concentrations dans les précipitations en ions nss- Ca^{2+} (Chapitre V-3) qui augmentent de $+10,7\%.\text{an}^{-1}$ entre 1990 et 2003 et de $+5,0\%.\text{an}^{-1}$ pour nss- Mg^{2+} . Les taux obtenus pour la part acidifiante dans chacune des stations sont supérieurs à ceux obtenus pour la part neutralisante.

Concernant les taux de changement des **potentiels acidifiants**, les taux de changement annuels (Annexe 25, Tableau 25-4) varient de $-1,02 \text{meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ à Revin à $+0,18 \text{meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ à Iraty. Les taux de changement sont positifs dans les stations du quart Nord-ouest alors qu'ils sont négatifs dans toutes les autres stations du dispositif. **La part acidifiante** (Annexe 25, Tableau 25-4) présente des taux de changement annuels variant de $-1,38 \text{meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Revin) à $+0,06 \text{meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Brotonne) et **la part neutralisante** présente des taux de changement annuels variant de $-1,31 \text{meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Bonnevaux) à $+0,77 \text{meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Le Casset). Ces tendances sont cohérentes avec celles obtenues pour les dépositions en sulfates et ions alcalins (Chapitres V-1 et V-3).

4.2.2.3. A l'échelle continentale

Une comparaison des divers potentiels acidifiants trouvés dans la littérature et calculés selon la méthode de Brydges *et al.*, avec ceux obtenus lors de notre étude, a été réalisée. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau V-4.6.

Il apparaît que la valeur moyenne du potentiel acidifiant obtenue lors de cette étude est semblable à celle obtenue par Gimeno *et al.* (2001) en Espagne, en ce qui concerne les potentiels calculés à partir des données de concentrations dans les précipitations.

Tableau V-4.6 : Tableau récapitulatif des potentiels acidifiants obtenus dans divers pays selon la méthode définie par Brydges *et al.* (1989).

*nb st	Pays	Auteurs	Potentiels en $\mu\text{eq.L}^{-1}$			Potentiels en $\text{meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$		
			AP ₁ moyen	nss-AP ₁ moyen	Tendance ($\mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$)	AP ₁ moyen	nss-AP ₁ moyen	Tendance ($\text{meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)
4	Espagne (1991-1994)	Gimeno <i>et al.</i> , 2001	- 4,47	+ 4,81	aucune			
19	Finlande (1991-2000)	Vuorenmaa <i>et al.</i> , 2004					+ 13,6 ± 3	- 0,98
18	Canada (1985)	Brydges <i>et al.</i> , 1989	+ 20,5 ± 15	+ 18,01 ± 5		+ 22,8 ± 11	+ 23,04 ± 18	
5	Est Canada (1981-1993)	Summers <i>et al.</i> , 1995			- 0,71 ± 0,5			- 0,73 ± 0,5
5	Est Canada (1987-1993)	Summers <i>et al.</i> , 1995						+ 0,14 ± 0,5
11	France (1990-2003)	Cette étude, 2005	- 3,41 ± 23,4	+ 3,26 ± 14,5	- 0,84 ± 0,92	- 11,51 ± 25,5	+ 8,35 ± 21,5	- 0,36 ± 0,30

* nb st : nombre de stations.

Concernant les potentiels obtenus à partir des données de dépositions, les résultats sont très peu semblables. Le test de Mann-Kendall indique un taux de changement moyen annuel en France de $- 0,84 \pm 0,92 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ sur la période 1990-2003 et dans l'Est Canadien, Summers *et al.* (1995) ont obtenu $- 0,71 \pm 0,5 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ sur la période 1981-1993.

Concernant les taux de changement obtenus à partir des dépositions humides, Vuorenmaa *et al.* (2004) ont obtenu un taux de $- 0,98 \text{meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ entre 1991 et 2000 en Finlande et Summers *et al.* (1995) obtiennent $- 0,70 \pm 0,5 \text{meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ sur la période 1981-1993 dans l'Est Canadien. Sur le plan national, en France, un taux annuel moyen de $- 0,36 \pm 0,30 \text{meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ a été calculé sur la période 1990-2003.

Gimeno *et al.* (2001) ont mené une étude montrant l'impact des politiques de réductions des émissions de SO₂ sur l'effet des pluies acides sur les écosystèmes. Cette étude a été menée dans des stations EMEP en Europe et dans 40 stations de l'Est des Etats-Unis sur la période 1993-1997. Ils n'observent aucune tendance statistiquement significative pour les valeurs du Potentiel Acidifiant, calculées selon la méthode de Brydges *et al.*, non corrigées de la fraction marine (AP₁).

Les valeurs des potentiels obtenues par Gimeno *et al.* sont récapitulées dans les Tableaux V-4.7 et V-4.8 afin de les comparer avec ceux obtenus en France pour les 11 stations MERA (Cette étude, 2005). Afin de pouvoir faire cette comparaison, nous avons travaillé dans les mêmes unités (mmol.L⁻¹) et sur la période 1993-1997.

Au travers du Tableau V-4.8, nous pouvons voir que les valeurs des potentiels acidifiants sont très différentes d'un pays à l'autre. Il faut tenir compte de la densité des stations prises en compte dans le calcul de ces potentiels acidifiants moyens. En France, un potentiel acidifiant moyen de $- 0,012 \pm 0,012$ mmol.L⁻¹ a été obtenu. Cette valeur est intermédiaire avec celles obtenues en Angleterre ($- 0,006 \pm 0,012$ mmol.L⁻¹), en Autriche ($- 0,027 \pm 0,018$ mmol.L⁻¹) et en Espagne par Gimeno *et al.* (2001).

Tableau IV-4.7 : Potentiels Acidifiants obtenus selon la formulation de Brydges *et al.*, non corrigés de la fraction marine (AP₁) dans différents pays par Gimeno *et al.* (2001) et en France (Cette étude, 2005) entre 1993 et 1997.

	Allemagne	Angleterre	Autriche	Espagne	Est USA	Finlande
Nombre de stations	7	5	3	4	40	3
Moyenne (mmol.L ⁻¹)	+ 0,004	- 0,006	- 0,027	- 0,046	+ 0,019	+ 0,004
Ecart type	± 0,001	± 0,012	± 0,018	± 0,027	± 0,005	± 0
	Italie	Norvège	Suède	Suisse	France (Cette étude)	
Nombre de stations	1	6	4	1	11	
Moyenne (mmol.L ⁻¹)	+ 0,006	+ 0,002	+ 0,006	+ 0,002	- 0,012	
Ecart type		± 0,001	± 0,002		± 0,012	

En Europe de l'Ouest, il apparaît clairement un gradient positif Sud-Nord des potentiels acidifiants et donc un gradient positif Nord-Sud de la capacité de neutralisation des précipitations. Au cours du Chapitre V et par les Annexes 6 à 8, il a été montré que les émissions et les teneurs en SO₂ sont plus importantes dans le Nord de l'Europe (Benelux, Royaume-Uni, Mer du Nord) et que les concentrations en sulfates dans les précipitations suivent la même distribution. Les émissions et concentrations en ions alcalins, et en particuliers Ca²⁺, présentent un gradient Nord-Sud positif et des teneurs élevées sont enregistrées dans les régions méditerranéennes, sous apports calciques d'origine Saharienne importants. L'Annexe 13 montre que les teneurs en SO₄²⁻ sont importantes dans les régions telles que l'Angleterre et le Benelux alors celles en ions Ca²⁺ et Mg²⁺ sont plus importantes dans les régions du Sud de l'Europe (Annexe 8). De faibles teneurs en Ca²⁺ sont observées au Canada, en particulier, expliquant le potentiel élevé observé par Brydges *et al.* en 1985. Cette distribution des émissions et des teneurs dans les précipitations explique le gradient observé pour les potentiels et donc pour la capacité de neutralisation.

Le Tableau V-4.8 récapitule les potentiels acidifiants moyens (en mmol.L⁻¹) calculés pour chacune des stations du dispositif MERA entre 1993 et 1997 (Cette étude, 2005) afin de les comparer avec ceux obtenus par Gimeno *et al.* (2001).

Tableau V-4.8 : Potentiels Acidifiants obtenus selon la formulation de Brydges *et al.*, non corrigés de la fraction marine (AP₁) dans les stations du dispositif MERA sur la période 1993-1997.

Auteurs	Période	Moyennes en mmol.L ⁻¹ pour les stations MERA					
		Donon	Revin	Morvan	Montandon	Bonnevaux	La Hague
Cette étude, 2005	1993-1997	- 0,002	- 0,004	- 0,007	- 0,005	- 0,008	- 0,044
Gimeno <i>et al.</i> , 2001	1993-1997			+ 0,001			- 0,045
Auteurs	Période	Brotonne	Iraty	P.Vieille	La Crouzille	Le Casset	
Cette étude, 2005	1993-1997	- 0,008	- 0,014	- 0,011	- 0,009	- 0,019	
Gimeno <i>et al.</i> , 2001	1993-1997		- 0,029				

Il apparaît clairement (Tableau V-4.8) une cohérence des valeurs entre ces deux études. De plus, Gimeno *et al.* (2001) ont étudié les taux de changement annuels moyens en Europe et dans l'Est des Etats-Unis. Ils ont obtenu, en Europe un taux moyen de - 0,0036 mmol.L⁻¹.an⁻¹ et de - 0,006 mmol.L⁻¹.an⁻¹ dans l'Est des Etats-Unis. A titre de comparaison, lors de cette étude, le taux de changement moyen obtenu sur la période 1990-2003 est de - 0,0029 mmol.L⁻¹.an⁻¹, taux proche de celui obtenu en Europe par Gimeno *et al.* (2001).

4.2.3. Nouvelle détermination d'un Potentiel Acidifiant

Dans les régions sous influence océanique, comme c'est le cas en France, une fraction substantielle du calcium, magnésium, potassium, chlore ainsi que des ions sulfates mesurés dans les précipitations possède une origine marine. Il apparaîtra donc nécessaire de soustraire les parts de chacun de ces ions provenant des aérosols marins. Nous réécrivons l'équation (1) en équation (3) corrigée de la fraction marine (nss-e). On obtient donc en eq.L⁻¹, tout en raisonnant en terme de flux,

$$(3) \quad \text{nss-e} = [\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{nss-Cl}^-] - [\text{nss-Ca}^{2+}] - [\text{nss-Mg}^{2+}] - [\text{nss-K}^+] - [\text{NH}_4^+]$$

En équivalent et si l'on considère que le ratio Na⁺/Cl⁻ est un peu différent de celui de l'eau de mer car parfois Cl⁻ a une origine anthropique (apports d'ions Cl⁻ par les activités humaines : incinérations, décomposition de composés organochlorés, HCl gaz émis par les industries de papiers) et par les éruptions volcaniques (Johnson *et al.*, 1987)) alors, l'équation (3) corrigée de la fraction marine devient (4) :

$$(4) \quad \text{nss-AP} = [\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{nss-Cl}^-] - [\text{nss-Ca}^{2+} + \text{nss-Mg}^{2+} + \text{nss-K}^+ + \text{NH}_4^+]$$

Si l'on considère ce que les précipitations apporteront finalement au sol en terme de potentiel acidifiant, l'équation (5) est obtenue car NH₄⁺ participe certes à la neutralisation dans la précipitation mais va contribuer à l'acidification du sol. L'azote réduit sous forme d'ammoniac peut être nitrifié, c'est-à-dire oxydé et transformé en NO₂⁻ ou NO₃⁻. Cette réaction libère deux protons, ce qui a un effet acidifiant non négligeable pour le sol.

L'équation (5) est obtenue en raisonnant en terme de flux :

$$(5) \quad \text{nss-AP}_2 = \underbrace{[\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{nss-Cl}^-]}_{\text{Part acidifiante (PA)}} - \underbrace{[\text{nss-Ca}^{2+} + \text{nss-Mg}^{2+} + \text{nss-K}^+]}_{\text{Part neutralisante (PN)}}$$

4.2.3.1. A l'échelle Nationale

En moyennant les valeurs des 11 stations sur la période 1990-2003, la valeur moyenne du **potentiel acidifiant** corrigé de la fraction marine est de $+ 25,70 \pm 9,01 \mu\text{eq.L}^{-1}$ (Annexe 25, Tableau 25-1) calculé à partir des concentrations et de $+ 40,40 \pm 21,30 \text{ meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ à partir des dépositions (Annexe 25, Tableau 25-2).

Le taux de changement annuel national (Annexe 25, Tableau 25-5) est de $- 0,85 \pm 0,99 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$, la capacité de neutralisation des stations du dispositif MERA devient de plus en plus grande sur la période 1990-2003. A partir des valeurs de dépôts humides, un taux de changement annuel (Annexe 25, Tableau 25-5) de $- 0,31 \pm 1,38 \text{ meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus en première partie de chapitre. **La part acidifiante** présente un taux de changement annuel moyen de $- 0,94 \pm 1,14 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ et de $- 0,26 \pm 1,40 \text{ meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Annexe 25, Tableau 25-4). **La part neutralisante** présente un taux moyen de $- 0,22 \pm 1,03 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ et de $- 0,06 \pm 0,52 \text{ meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ sur la période 1990-2003 (Annexe 25, Tableau 25-4). Le ratio moyen entre la part acidifiante et neutralisante en France est de $0,57 \pm 0,28$ sur la période 1990-2003 (Annexe 25, Tableau 25-3) et le ratio moyen entre le potentiel nss-AP₂ et les concentrations en ions nss-SO₄²⁻ est de 0,78.

4.2.3.2. A l'échelle Régionale

4.2.3.2.1. Potentiels Acidifiants régionaux en France

A partir de l'équation (5), le potentiel acidifiant a été défini pour chacune des stations du dispositif MERA à partir des données moyennes annuelles de concentrations et dépositions sur la période 1990-2003. Ces résultats sont récapitulés en Annexe 25 (Tableaux 25-1 et 25-2) et sur la Figure V-4.9. Les valeurs maximales du potentiel acidifiant sont rencontrées dans la moitié Nord de la France, à Revin ($+ 60,54 \mu\text{eq.L}^{-1}$), au Donon ($+ 45,01 \mu\text{eq.L}^{-1}$) et à Brotonne ($+ 34,91 \mu\text{eq.L}^{-1}$) alors que le potentiel minimum est observé au Casset ($- 7,33 \mu\text{eq.L}^{-1}$). Au sein du territoire et dans la moitié Ouest, la distribution des potentiels est assez homogène variant de $+ 19,02 \mu\text{eq.L}^{-1}$ à $+ 20,94 \mu\text{eq.L}^{-1}$.

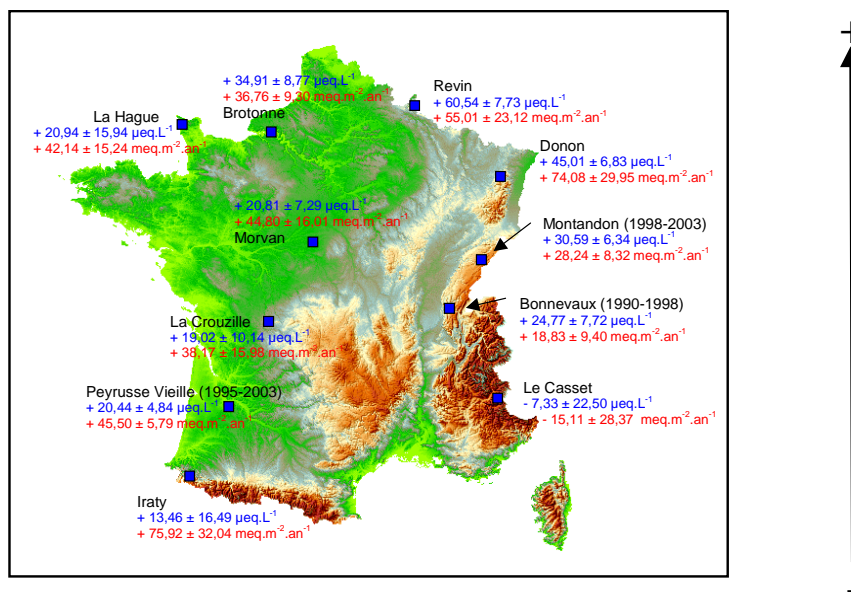


Figure V-4.9 : Distribution spatiale des valeurs du Potentiel Acidifiant nss-AP₂ sur la période 1990-2003 calculées à partir des concentrations et dépôts, corrigées de la fraction marine, pour chacune des stations MERA.

Les plus fortes valeurs sont attribuées aux régions fortement émettrices de SO₂ et présentant des émissions en NO_x plus modérées (Chapitres V-1, V-2 et Annexe 6). Les concentrations en composés acidifiants dans les précipitations sont maximales dans le quart Nord-est et minimales au Casset sur la période 1990-2003 (Chapitres V-1 et V-2) et inversement. La concentration en composés neutralisants dans les précipitations est maximale à la station du Casset et minimales dans le quart Nord-est. Les stations du sud de la France sont clairement plus exposées aux apports calciques d'origine saharienne. Sur la Figure V-4.9, un gradient Sud-Nord positif du potentiel acidifiant est observé, ce gradient est en accord avec celui que nous avons obtenu concernant les teneurs en ions calcium et potassium (Chapitre V-3). La capacité de neutralisation suit ce gradient : faible capacité de neutralisation pour les stations du Nord et de plus en plus grande lorsqu'on se dirige vers le bassin Méditerranéen.

Cette distribution des potentiels est cohérente avec celle mise en avant dans l'étude des pH, des concentrations en composés acidifiants et alcalins au cours du Chapitre V. Concernant les potentiels obtenus à partir des données de dépôts, aucune distribution significative et cohérente n'est observée. Les valeurs varient de - 15,11 ± 28,37 meq.m⁻².an⁻¹ pour la station de haute altitude du Casset à + 75,92 ± 32,04 meq.m⁻².an⁻¹ pour la station d'Iraty (Annexe 25, Tableau 25-2). Afin de confirmer la présence du gradient Sud-Nord, une étude des potentiels acidifiants nss-AP₂ a été effectuée à partir des données recueillies, au sein des stations RENECOFOR (hors couvert végétal) entre 1993 et 2003 (Figure V-4.10). Il apparaît un gradient, particulièrement « prononcé » dans l'Est de la France, semblable à celui observé à partir des données MERA.

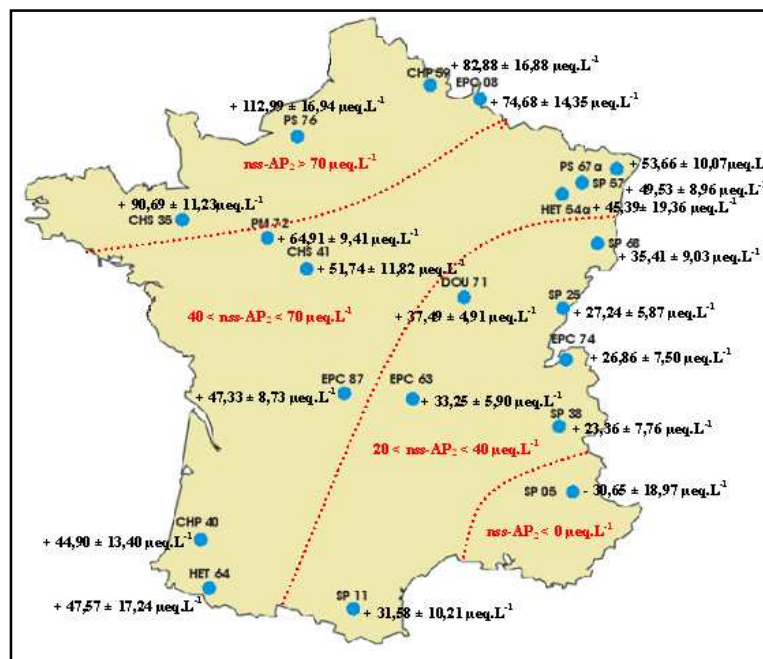


Figure V-4.10 : Distribution spatiale des valeurs du Potentiel Acidifiant nss-AP₂ sur la période 1993-2003 calculées à partir des concentrations, corrigées de la fraction marine, pour les stations RENECOFOR, hors couvert végétal.

Si l'on s'intéresse aux ratios entre la part neutralisante (PN) et acidifiante (PA) récapitulés en Annexe 25 (Tableau 25-3), il apparaît que les stations de la moitié Nord présentent un ratio inférieur à 1 (environ 0,32) alors que la station du Casset présente un ratio supérieur à 1 (ratio égal à 1,33). Les deux ratios les plus élevés sont trouvés pour les stations de haute altitude, Le Casset et Iraty (ratio de 0,72) dans le sud de la France. De même, si nous calculons le ratio entre nss-SO₄²⁻ et le potentiel acidifiant nss-AP₂ pour chaque station du dispositif MERA, ce ratio est supérieur à 1 dans les stations de la moitié Nord. En effet, un ratio de 1,31 est obtenu au Donon, de 1,16 à Revin et de 1,11 à Brotonne alors que le ratio minimum se rencontre dans les stations de haute altitude du Sud de la France.

4.2.3.2.2. Evolution temporelle du Potentiel Acidifiant

Sur la Figure V-4.11 est représentée l'évolution temporelle des valeurs du Potentiel Acidifiant corrigées de la fraction marine sur la période 1990-2003 au Donon. On observe une diminution nette de la part acidifiante alors que la part neutralisante diminue de façon moins distincte car celle-ci est plus dépendante des conditions climatiques. De même, nous observons une diminution progressive des potentiels calculés à partir des dépôts humides. L'évolution temporelle des potentiels acidifiants est à mettre en parallèle avec celle des concentrations et dépôts en ions majeurs (Chapitre V).

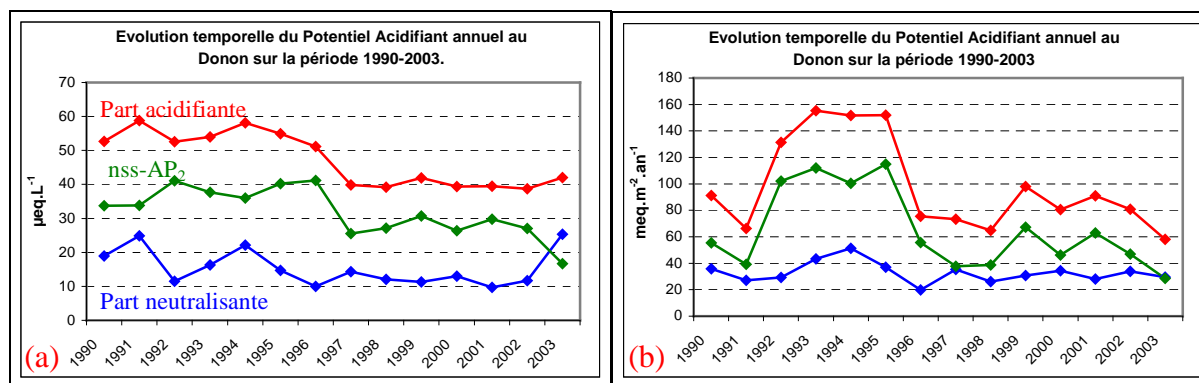


Figure V-4.11 : Evolution temporelle des valeurs du Potentiel Acidifiant nss-AP₂ annuel à partir des concentrations (a) et des dépositions (b) au Donon sur la période 1990-2003.

4.2.3.2.3. Tendances observées

La détection et l'estimation des tendances pour les potentiels acidifiants calculés ont été effectuées grâce au test de Mann-Kendall couplé à la méthode de Sen, afin d'estimer les taux de changement annuels. Les résultats obtenus sont récapitulés en Annexe 25 (Tableau 25-5). Aucune distribution spatiale significative et cohérente n'est observée pour les taux de changement annuels. En ce qui concerne les taux de changement des potentiels acidifiants calculés à partir des concentrations corrigées de la fraction marine, seule la station de Montandon présente une tendance croissante alors qu'une diminution plus ou moins significative est obtenue dans toutes les autres stations du dispositif.

A partir **des données de concentrations**, les taux de changement annuels (Annexe 25, Tableau 25-5) varient de $-2,89 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ au Casset à $+0,91 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ à Montandon sur la période 1998-2003. Les deux taux négatifs les plus forts sont trouvés pour les stations de haute altitude (Iraty et Le Casset). **La part acidifiante** (PA) présente des taux de changement annuels (Tableau 25-5) variant de $-2,98 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (La Hague) à $+1,54 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (Montandon). A Montandon, les concentrations dans les précipitations en nss-SO_4^{2-} (Chapitre V-1) augmentent de $2,4 \text{ \%.an}^{-1}$ entre 1998 et 2003 et $+8,7 \text{ \%.an}^{-1}$ pour les ions NO_3^- (Chapitre V-2) sur cette même période. A La Hague, les concentrations en nss-SO_4^{2-} diminuent de $-3,1 \text{ \%.an}^{-1}$ entre 1990 et 2003 et les ions NO_3^- diminuent de $-2,7 \text{ \%.an}^{-1}$.

La part neutralisante (PN) présente des taux de changement annuels variant de $-2,04 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (La Hague) à $+2,29 \mu\text{eq.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$ (Le Casset). Au Casset, les concentrations dans les précipitations en nss-Ca^{2+} (Chapitre V-3) augmentent de $+10,7 \text{ \%.an}^{-1}$, $+1,4 \text{ \%.an}^{-1}$ pour nss-K^+ et $+5,0 \text{ \%.an}^{-1}$ pour nss-Mg^{2+} entre 1990 et 2003. A l'inverse, La Hague présente les taux de réduction les plus importants pour les ions nss-Ca^{2+} et nss-K^+ . Les taux obtenus pour la part acidifiante dans chacune des stations sont supérieurs à ceux obtenus pour la part neutralisante.

A partir des **données de dépositions humides** (Annexe 25, Tableau 25-5), les taux de changement annuels varient de $-1,71 \text{ meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ à Bonnevaux à $+3,35 \text{ meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ à La Hague. **La part acidifiante** présente des taux de changement annuels (Annexe 25, Tableau 25-5) variant de $-2,09 \text{ meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Bonnevaux) à $+2,91 \text{ meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (La Hague). A Bonnevaux, les dépositions en nss-SO_4^{2-} (Chapitre V-3) diminuent de $6,2\%.\text{an}^{-1}$ entre 1990 et 1998 et de $-4,5\%.\text{an}^{-1}$ pour NO_3^- (Chapitre V-2). Ces taux négatifs sont les plus importants observés alors que ceux observés à La Hague sont non significatif statistiquement (NO_3^-) et faible ($-0,8\%.\text{an}^{-1}$ pour nss-SO_4^{2-}). **La part neutralisante** présente des taux de changement annuels variant de $-1,13 \text{ meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Bonnevaux) à $+0,86 \text{ meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Le Casset). Au Casset, les dépôts de nss-Ca^{2+} augmentent de $15,9\%.\text{an}^{-1}$, $+9,5\%.\text{an}^{-1}$ pour nss-K^+ et $+9,5\%.\text{an}^{-1}$ pour nss-Mg^{2+} entre 1990 et 2003 (Chapitre V-3).

4.2.3.2.4. Cycles saisonniers du Potentiel Acidifiant

Les potentiels acidifiants maximums sont observés au printemps et durant la période estivale. Ceci doit être mis en parallèle avec l'évolution temporelle des teneurs en ions sulfates, nitrates et des composés alcalins dans les précipitations. En effet, au cours du Chapitre V-3, il a été montré que les teneurs en Ca^{2+} et K^+ sont maximales en été. Durant cette période anticyclonique, les flux de secteur sud, provenant de méditerranée (Nord Afrique) sont prépondérants (Estienne et Godard, 1970). Ces flux apportent des quantités majeures de calcium provenant de poussières sahariennes ou d'érosion éolienne. Les concentrations maximales en ions sulfates et nitrates sont observées (Chapitre V-1) au printemps et durant la période estivale. Dès lors, il est évident que le potentiel acidifiant soit maximal au printemps et durant la période estivale.

4.2.4. Discussion

Au travers de cette étude, nous avons **redéfini** une formule de calcul du potentiel acidifiant pour chacune des stations du dispositif MERA afin de caractériser au mieux les retombées en zones rurales en France. La première formulation, dite de Brydges *et al.*, considère l'équilibre en les ions nss-SO_4^{2-} acidifiants et les ions nss-Ca^{2+} et nss-Mg^{2+} neutralisants, alors que celle déterminée dans notre étude, pour caractériser au mieux les retombées humides, considère les apports en ions NO_3^- et nss-Cl^- comme acidifiants et les ions nss-K^+ dans la part neutralisante (nss-AP_2).

Les résultats obtenus sont cohérents et très semblables avec l'une et l'autre de ces deux formulations. Puis après avoir déterminé ces potentiels acidifiants, grâce au test statistique de Mann Kendall couplé à la méthode de Sen, il a été possible de détecter et d'estimer les tendances au sein de la série de données.

La première des interrogations que l'on doit se poser, est de savoir laquelle des deux formulations il faut considérer pour caractériser au mieux les précipitations en France. À l'heure actuelle, le soufre est en passe de perdre sa position de principal acidifiant car la part relative attribuée aux composés azotés est en augmentation. En effet, le ratio $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ dans les précipitations est utilisé pour évaluer la contribution relative de l'acide sulfurique et nitrique dans l'acidité des précipitations (Takahashi *et al.*, 2000 ; Galloway *et al.*, 1982). Une augmentation significative du ratio indique que la contribution relative des nitrates, par rapport aux sulfates, dans les précipitations augmente de 51 % sur la période 1990-2003 en France (Chapitre V-2). De ce fait, il faut considérer l'apport en ions nitrates afin de déterminer au mieux le potentiel acidifiant.

De plus, une part des ions Cl^- a une origine anthropique et donc, ne pas considérer la fraction non marine des ions Cl^- engendre une erreur, même si celle-ci est infime. Il faut donc utiliser la seconde formulation (nss-AP_2) afin de caractériser au mieux les retombées atmosphériques en France. La Figure V-4.12 montre que la corrélation entre ces deux formulations est élevée ($R^2 = 0,97$).

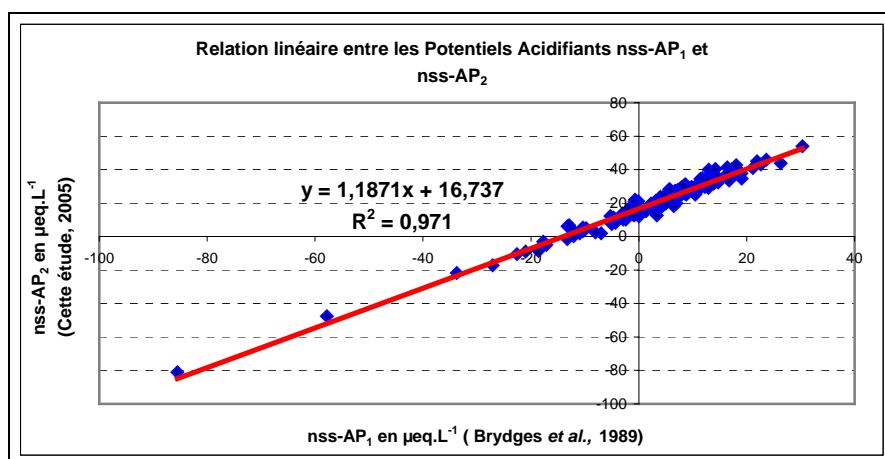


Figure V-4.12 : Relation linéaire entre les potentiels acidifiants calculés selon les deux méthodes définies dans cette étude sur la période 1990-2003 en France.

► Ce n'est pas l'acidité en tant que telle mais bien le Potentiel Acidifiant et les interactions entre composés qu'il y a lieu de prendre en compte *in fine* pour mesurer l'impact de la pollution transfrontière.

► Les résultats sont concluants pour le soufre dont la réduction des émissions semble avoir été suivie par une réduction de l'acidification d'écosystèmes à travers l'Europe. Toutefois, est-ce à cause de la persistance d'émissions de composés azotés ou à cause du pouvoir de rétention des sols que les problèmes d'acidification n'ont pas disparu ? Les modèles prédisent que ce problème persistera probablement dans certaines zones au moins pendant la ou les décennies à venir.

5. Récapitulatif des tendances nationales et des principales conclusions

Dans cette partie, les conclusions importantes seront mentionnées, ainsi que sous forme de tableaux, les valeurs de concentrations, dépositions humides, taux de changement moyens, taux de changement annuels moyens de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min99%, Max 99%) et les écarts types obtenus par les test de Mann-Kendall et Seasonal Kendall sur la période 1990-2003.

5.1. Evolution des concentrations en composés soufrés dans l'air ambiant

- Forte corrélation entre les teneurs en SO₂ et sulfates particulaires dans l'air ambiant (en moyenne nationale, R² = 0,75 ± 0,12).
- Concentrations les plus élevées : Nord – Nord-ouest.
- Concentration la plus faible : station d'altitude des Alpes.
- Concentrations homogènes à l'intérieur du territoire.
- Aucune distribution spatiale significative des concentrations en SO₂.
- Gradient positif « Sud-Nord » des concentrations en sulfates particulaires.
- Aucune distribution spatiale significative des taux de changement annuels.
- Gradient positif « Ouest-Est » des taux de réduction pour le SO₂.
- Aucune distribution spatiale des taux de réduction pour les sulfates particulaires.
- Au niveau national, nous avons :

	SO ₂						Sulfates particulaires					
	α	µgS.m ⁻³	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹	α	µgS.m ⁻³	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹
Moyenne	0,001	1,50 ± 1,3	- 6,4 ± 2,8	- 8,5 ± 2,4	- 2,8 ± 1,2	- 83 ± 21	0,001	0,87 ± 0,4	- 4,4 ± 2,3	- 6,3 ± 1,9	+ 0,5 ± 3,9	- 57 ± 20
Médiane	0,001	1,11 ± 1,1	- 6,1 ± 2,8			- 79 ± 21	0,01	0,76 ± 0,3	- 5,2 ± 1,8			- 63 ± 14
P.98	0,001	6,99 ± 6,8	- 7,8 ± 2,3			- 92 ± 18	0,001	3,42 ± 2,6	- 6,8 ± 1,1			- 81 ± 12

- Les niveaux moyens augmentent.
- Les valeurs maximales diminuent, les pics de SO₂ et sulfates particulaires deviennent inexistantes.
- Teneurs en SO₂ élevées en automne-hiver.
- Teneurs en sulfates particulaires maximales au printemps.
- Pour le SO₂, taux de changement saisonnier maximal en automne-hiver.
- Pour les sulfates particulaires, taux maximal au printemps.
- Les concentrations en SO₂ dans l'air ambiant diminuent plus fortement que les émissions de SO₂ (- 3,3 %an⁻¹). La combinaison des fortes réductions des émissions de SO₂ dans les pays limitrophes, les pays de l'Est (transport à longue distance) et en France en sont la principale explication.

- Diminution des P.98 fortement attribuée aux réductions en émissions de SO₂ alors que les valeurs médianes et moyennes sont moins sensibles aux changements d'émissions.
- Réductions liées en particulier aux réductions d'émissions de SO₂ dans les deux secteurs « Transformation d'énergie » et « Industries manufacturières ».
- Au niveau national, les taux de changement saisonniers moyens sont :

		SO ₂	Sulfates particulaires
Période d'étude		1990-2003	1990-2003
Nb de données		42610	41966
Hiver	μgS.m ⁻³	1,41 ± 0,94	0,72 ± 0,29
	% .an ⁻¹	- 5,8 ± 3,9 (α = 0,01)	- 3,7 ± 2,9 (α > 0,1)
	Min 99%	- 8,7 ± 0,8	- 7,5 ± 1,2
	Max 99%	+ 2,9 ± 3,6	+ 5,6 ± 3,1
Printemps	μgS.m ⁻³	1,12 ± 0,84	1,00 ± 0,26
	% .an ⁻¹	- 5,3 ± 3,2 (α = 0,01)	- 4,6 ± 3,6 (α = 0,01)
	Min 99%	- 9,1 ± 1,4	- 7,6 ± 1,4
	Max 99%	+ 0,7 ± 5,0	+ 0,8 ± 4,4
Eté	μgS.m ⁻³	1,19 ± 0,93	0,86 ± 0,21
	% .an ⁻¹	- 4,5 ± 3,2 (α = 0,05)	- 3,8 ± 1,4 (α = 0,05)
	Min 99%	- 8,7 ± 1,7	- 5,9 ± 1,1
	Max 99%	+ 4,2 ± 4,1	+ 2,9 ± 4,1
Automne	μgS.m ⁻³	1,83 ± 1,26	0,60 ± 0,21
	% .an ⁻¹	- 5,7 ± 2,7 (α = 0,01)	- 2,4 ± 2,3 (α = 0,01)
	Min 99%	- 9,7 ± 0,9	- 6,7 ± 1,3
	Max 99%	- 0,6 ± 3,7	+ 4,0 ± 4,7

5.2. Evolution des concentrations et dépositions humides en composés soufrés

- Concentrations les plus élevées : stations proches du littoral.
- Dépositions les plus élevées : stations proches du littoral et moitié Nord.
- Concentration et déposition la plus faible : station d'altitude des Alpes.
- Concentrations en SO₄²⁻ homogènes à l'intérieur du territoire.
- Gradient positif « Est-Ouest » et « altitudinal » des concentrations.
- Aucune distribution spatiale significative des dépositions.
- Aucune distribution spatiale significative des taux de changement annuels.
- Le nombre d'évènements ayant des teneurs extrêmes diminue.
- Depuis 1997, seuil de la concentration moyenne : 0,40-0,44 mgS/L (niveau moyen constant).
- Au niveau national, les taux de changement annuels moyens pour les concentrations sont :

	Concentrations en SO ₄ ²⁻						Concentrations en nss-SO ₄ ²⁻					
	α	mgS.L ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹	α	mgS.L ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹
Moyenne	0,001	0,50 ± 0,10	- 3,0 ± 1,6	- 4,8 ± 1,0	- 1,7 ± 3,7	- 40 ± 20	0,01	0,43 ± 0,10	- 3,3 ± 0,6	- 4,5 ± 1,0	- 1,4 ± 2,6	- 44 ± 6
Médiane	0,001	0,46 ± 0,12	- 3,4 ± 1,8			- 45 ± 20	0,01	0,39 ± 0,11	- 3,1 ± 0,6			- 41 ± 9
P.98	0,01	2,20 ± 0,50	- 4,5 ± 1,8			- 59 ± 18	0,01	1,94 ± 0,40	- 4,7 ± 0,7			- 62 ± 12

▫ Au niveau national, les taux de changement annuels moyens pour les dépositions sont :

Dépositions humides moyennes				
	SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	Pluviométrie	
α	> 0,1	> 0,1	α	> 0,1
mgS.m ⁻² .an ⁻¹	450 ± 100	431 ± 101	mm	1090 ± 214
% .an ⁻¹	- 2,2 ± 2,2	- 2,4 ± 1,2	% .an ⁻¹	+ 2,2 ± 5,0
Min 99%	- 4,2 ± 1,3	- 4,6 ± 1,6	Min 99%	- 1,3 ± 2,0
Max 99%	+ 6,7 ± 2,5	+ 3,3 ± 3,0	Max 99%	+ 7,8 ± 3,2
% .période ⁻¹	- 29 ± 18	- 31 ± 19	% .période ⁻¹	+ 22 ± 23

▫ Les réductions reflètent la diminution des émissions de SO₂ en particulier dans les deux secteurs « Transformation d'énergie » et « Industries manufacturières ».

▫ Diminution des P.98 fortement attribuée aux réductions en émissions de SO₂ alors que les valeurs médianes et moyennes sont moins sensibles aux changements d'émissions.

▫ SO₄²⁻ : composé acidifiant, ses concentrations sont associées aux faibles pH, bonne corrélation (R² = 0,70) entre les valeurs de pH et les concentrations en ions sulfates.

▫ Au niveau national, les taux de changement saisonniers moyens sont :

		nss-SO ₄ ²⁻		Pluviométrie
		Concentrations	Dépositions	
Période d'étude		1990-2003	1990-2003	1990-2003
Nb de données		20111	20111	20111
Hiver	Moyenne	0,51 ± 0,18 mgS.L ⁻¹	78 ± 36 mgS.m ⁻² .an ⁻¹	236 ± 81 mm
	% .an ⁻¹	- 4,5 ± 2,2 ($\alpha = 0,05$)	- 2,7 ± 3,6 ($\alpha > 0,1$)	+ 4,2 ± 5,7 ($\alpha = 0,05$)
	Min 99%	- 7,5 ± 0,8	- 6,8 ± 1,3	- 4,7 ± 1,8
	Max 99%	+ 1,0 ± 1,4	+ 5,9 ± 1,9	+ 11,3 ± 1,4
Printemps	Moyenne	0,62 ± 0,12 mgS.L ⁻¹	127 ± 42 mgS.m ⁻² .an ⁻¹	273 ± 108 mm
	% .an ⁻¹	- 2,4 ± 3,4 ($\alpha = 0,05$)	- 2,0 ± 3,7 ($\alpha > 0,1$)	+ 2,9 ± 3,7 ($\alpha > 0,1$)
	Min 99%	- 6,4 ± 1,1	- 6,1 ± 1,2	- 3,8 ± 1,4
	Max 99%	+ 1,7 ± 2,0	+ 5,4 ± 3,1	+ 8,5 ± 3,2
Eté	Moyenne	0,56 ± 0,15 mgS.L ⁻¹	118 ± 33 mgS.m ⁻² .an ⁻¹	271 ± 94 mm
	% .an ⁻¹	- 1,8 ± 2,9 ($\alpha = 0,05$)	- 1,9 ± 3,1 ($\alpha > 0,1$)	+ 2,4 ± 4,7 ($\alpha > 0,1$)
	Min 99%	- 6,0 ± 1,6	- 6,7 ± 1,1	- 5,0 ± 0,8
	Max 99%	+ 2,8 ± 2,7	+ 7,3 ± 2,0	+ 4,4 ± 1,8
Automne	Moyenne	0,32 ± 0,10 mgS.L ⁻¹	89 ± 33 mgS.m ⁻² .an ⁻¹	392 ± 105 mm
	% .an ⁻¹	- 2,2 ± 1,5 ($\alpha = 0,05$)	- 1,3 ± 3,9 ($\alpha > 0,1$)	+ 2,6 ± 4,6 ($\alpha = 0,05$)
	Min 99%	- 5,9 ± 1,3	- 6,1 ± 1,3	- 4,4 ± 1,5
	Max 99%	+ 1,4 ± 1,7	+ 4,9 ± 3,5	+ 8,7 ± 3,8

▫ Concentrations et dépositions en nss-SO₄²⁻ plus élevées au printemps.

▫ Taux de changement saisonnier maximal en hiver pour les dépositions et concentrations.

5.3. Evolution des concentrations et dépositions humides en composés azotés

5.3.1. Les ions NO₃⁻

▫ Concentrations et dépositions les plus élevées : Nord et Nord-est.

▫ Concentration et déposition la plus faible : station d'altitude des Alpes.

▫ Concentrations en NO₃⁻ homogènes dans le centre et le Sud-ouest.

▫ Aucune distribution spatiale significative des dépositions.

▫ Aucune distribution spatiale significative des taux de changement annuels.

▫ Au niveau national, les taux de changement annuels moyens sont :

	Concentrations en NO ₃ ⁻						Dépositions en NO ₃ ⁻								
	* α	mgN.L ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹	α	mgN.m ⁻² .an ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹			
Moyenne	0,05	0,29 ± 0,10	- 1,3 ± 2,4	- 2,9 ± 1,2	+ 1,9 ± 4,8	- 17 ± 20	> 0,1	267 ± 49	0 ± 2,8	- 3,1 ± 1,9	+ 8,8 ± 1,7	0 ± 25			
Médiane	> 0,1	0,27 ± 0,03	- 0,7 ± 1,2	Pluviométrie											
				α	mm	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹						
P.98	0,05	1,59 ± 0,50	- 3,6 ± 2,0							> 0,1	1090 ± 214	+ 2,2 ± 5,0	- 1,3 ± 2,0	+ 7,8 ± 3,2	+ 22 ± 23

▫ Depuis 1998, nous approchons une « valeur seuil » de la concentration moyenne : 0,25 mgN/L et de 0,30 mgN/L pour les P.50.

▫ La réduction des concentrations en NO₃⁻ est due principalement à la réduction des émissions de NO_x dans le « Transport routier ».

▫ Les valeurs et les taux de changement, des moyennes et P.98 sont plus sensibles aux émissions de NO_x et à leurs réductions par rapport aux P.50.

▫ L'importance relative des NO₃⁻ dans les précipitations augmente de 51 % en moyenne sur la période 1990-2003.

▫ Au niveau national, les taux de changement saisonniers moyens sont :

		NO ₃ ⁻			Pluviométrie
		Concentrations		Dépositions	
Période d'étude		1990-2003		1990-2003	1990-2003
Nb de données		20111		20111	20111
Hiver	Moyenne	0,36 ± 0,10 mgN.L ⁻¹		53 ± 25 mgN.m ⁻² .an ⁻¹	236 ± 81 mm
	% .an ⁻¹	- 3,6 ± 2,9 (α > 0,1)		+ 0,7 ± 4,9 (α > 0,1)	+ 4,2 ± 5,7 (α = 0,05)
	Min 99%	- 7,3 ± 1,1		- 5,7 ± 1,9	- 4,7 ± 1,8
	Max 99%	+ 4,8 ± 2,2		+ 8,2 ± 1,7	+ 11,3 ± 1,4
Printemps	Moyenne	0,41 ± 0,09 mgN.L ⁻¹		85 ± 31 mgN.m ⁻² .an ⁻¹	273 ± 108 mm
	% .an ⁻¹	+ 0,2 ± 5,0 (α > 0,1)		+ 0,2 ± 3,7 (α > 0,1)	+ 2,9 ± 3,7 (α > 0,1)
	Min 99%	- 5,0 ± 1,3		- 4,7 ± 1,9	- 3,8 ± 1,4
	Max 99%	+ 4,8 ± 2,1		+ 6,8 ± 1,9	+ 8,5 ± 3,2
Eté	Moyenne	0,39 ± 0,19 mgN.L ⁻¹		68 ± 21 mgN.m ⁻² .an ⁻¹	271 ± 94 mm
	% .an ⁻¹	+ 1,5 ± 4,2 (α > 0,1)		+ 1,8 ± 5,3 (α > 0,1)	+ 2,4 ± 4,7 (α > 0,1)
	Min 99%	- 4,8 ± 1,8		- 5,9 ± 1,7	- 5,0 ± 0,8
	Max 99%	+ 5,2 ± 1,6		+ 7,3 ± 2,4	+ 4,4 ± 1,8
Automne	Moyenne	0,22 ± 0,06 mgN.L ⁻¹		71 ± 26 mgN.m ⁻² .an ⁻¹	392 ± 105 mm
	% .an ⁻¹	- 1,2 ± 2,8 (α > 0,1)		+ 2,7 ± 4,8 (α > 0,1)	+ 2,6 ± 4,6 (α = 0,05)
	Min 99%	- 4,7 ± 2,1		- 4,6 ± 1,6	- 4,4 ± 1,5
	Max 99%	+ 5,0 ± 1,7		+ 6,4 ± 2,8	+ 8,7 ± 3,8

▫ Concentrations et dépositions en NO₃⁻ plus élevées au printemps.

▫ Pour les concentrations, taux maximal observé en été et taux minimal en hiver.

▫ Pour les dépositions, taux maximal observé en automne et minimal au printemps.

▫ NO₃⁻ : composé acidifiant et ses fortes concentrations sont associées aux faibles valeurs de pH.

5.3.2. Les ions NH₄⁺

▫ Concentration et déposition la plus forte : régions agricoles (Nord et ouest).

▫ Concentration et déposition la plus faible : station d'altitude des Alpes.

▫ Concentrations en NH₄⁺ homogènes dans le centre et le Sud-ouest.

▫ Au niveau national, les taux de changement annuels moyens sont :

	Concentrations en NH ₄ ⁺						Dépositions en NH ₄ ⁺					
	* α	mgN.L ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹	α	mgN.m ⁻² .an ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹
Moyenne	0,001	0,50 ± 0,20	- 5,4 ± 5,2	- 7,2 ± 1,4	- 1,1 ± 1,8	- 71 ± 28	0,001	479 ± 201	- 4,0 ± 4,1	- 6,9 ± 1,8	+ 3,2 ± 2,3	- 51 ± 25
Médiane	0,01	0,49 ± 0,29	- 5,7 ± 2,1			- 75 ± 12	Pluviométrie					
							α	mm	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹
P.98	0,01	2,26 ± 0,70	- 5,6 ± 3,2			- 73 ± 22	> 0,1	1090 ± 214	+ 2,2 ± 5,0	- 1,3 ± 2,0	+ 7,8 ± 3,2	+ 22 ± 23

▫ Distribution spatiale cohérente des concentrations et taux de changement annuels en France.

▫ NH₄⁺ communément corrélé aux ions SO₄²⁻ et NO₃⁻.

▫ Depuis 1997, seuil de la concentration moyenne : 0,35 mgN/L.

▫ Au niveau national, les taux de changement saisonniers moyens sont :

		NH ₄ ⁺			Pluviométrie
		Concentrations		Dépositions	
Période d'étude		1990-2003		1990-2003	
Nb de données		20111		20111	
Hiver	Moyenne	0,62 ± 0,21 mgN.L ⁻¹		92 ± 47 mgN.m ⁻² .an ⁻¹	236 ± 81 mm
	% .an ⁻¹	- 6,2 ± 1,0 (α = 0,01)		- 5,3 ± 3,2 (α > 0,1)	+ 4,2 ± 5,7 (α = 0,05)
	Min 99%	- 8,6 ± 0,7		- 7,9 ± 1,0	- 4,7 ± 1,8
	Max 99%	- 0,8 ± 1,9		+ 6,8 ± 3,1	+ 11,3 ± 1,4
Printemps	Moyenne	0,75 ± 0,19 mgN.L ⁻¹		155 ± 71 mgN.m ⁻² .an ⁻¹	273 ± 108 mm
	% .an ⁻¹	- 5,5 ± 1,0 (α = 0,01)		- 2,8 ± 4,9 (α > 0,1)	+ 2,9 ± 3,7 (α > 0,1)
	Min 99%	- 7,8 ± 0,6		- 7,3 ± 1,7	- 3,8 ± 1,4
	Max 99%	+ 1,5 ± 2,5		+ 4,4 ± 3,6	+ 8,5 ± 3,2
Eté	Moyenne	0,72 ± 0,29 mgN.L ⁻¹		142 ± 42 mgN.m ⁻² .an ⁻¹	271 ± 94 mm
	% .an ⁻¹	- 4,8 ± 2,9 (α = 0,05)		- 2,9 ± 4,4 (α > 0,1)	+ 2,4 ± 4,7 (α > 0,1)
	Min 99%	- 8,4 ± 1,1		- 7,9 ± 1,2	- 5,0 ± 0,8
	Max 99%	+ 2,3 ± 2,5		+ 6,1 ± 2,2	+ 4,4 ± 1,8
Automne	Moyenne	0,36 ± 0,12 mgN.L ⁻¹		91 ± 36 mgN.m ⁻² .an ⁻¹	392 ± 105 mm
	% .an ⁻¹	- 6,7 ± 1,4 (α = 0,01)		- 4,7 ± 3,5 (α = 0,05)	+ 2,6 ± 4,6 (α = 0,05)
	Min 99%	- 8,9 ± 1,0		- 8,7 ± 1,6	- 4,4 ± 1,5
	Max 99%	+ 0,5 ± 2,9		+ 4,5 ± 4,0	+ 8,7 ± 3,8

▫ Concentrations et dépositions en NH₄⁺ plus élevées au printemps et en été.

▫ Pour les concentrations, taux maximal observé en automne et taux minimal en été.

▫ Pour les dépositions, taux maximal observé en hiver et minimal au printemps.

5.4. Evolution des concentrations et dépositions humides des composés naturels

5.4.1. Les ions Ca²⁺

▫ Concentrations maximales au Sud et minimales dans le Nord-est : gradient positif N-S.

▫ Dépositions maximales dans stations de haute altitude (Sud) et minimales dans le Nord : gradient positif N-S.

▫ Pas de distribution significative des taux de changement annuels pour les concentrations et dépositions.

▫ Au niveau national, les taux de changement annuels moyens des concentrations sont :

	Concentrations en Ca ²⁺						Concentrations en nss-Ca ²⁺					
	* α	mg.L ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹	α	mg.L ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹
Moyenne	> 0,1	0,40 ± 0,10	- 1,5 ± 3,1	- 3,6 ± 1,5	+ 7,8 ± 4,7	- 23 ± 29	> 0,1	0,37 ± 0,10	- 1,9 ± 2,7	- 3,9 ± 1,4	+ 8,1 ± 5,9	- 24 ± 39
Médiane	> 0,1	0,26 ± 0,11	- 2,4 ± 1,8			- 30 ± 11	> 0,1	0,23 ± 0,10	- 1,0 ± 1,9			- 12 ± 9
P.98	> 0,1	3,38 ± 1,70	^b ns			ns	> 0,1	2,99 ± 1,60	+ 1,0 ± 2,9			+ 14 ± 19

▫ Au niveau national, les taux de changement annuels moyens des dépositions sont :

Dépositions humides moyennes				
	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	Pluviométrie	
* α	> 0,1	> 0,1	α	> 0,1
mg.m ⁻² .an ⁻¹	349 ± 94	346 ± 94	mm	1090 ± 214
% .an ⁻¹	+ 1,9 ± 4,1	+ 2,9 ± 1,5	% .an ⁻¹	+ 2,2 ± 5,0
Min 99%	- 3,1 ± 2,4	- 2,2 ± 1,8	Min 99%	- 1,3 ± 2,0
Max 99%	+ 10,8 ± 3,9	+ 7,9 ± 2,6	Max 99%	+ 7,8 ± 3,2
% .période ⁻¹	+ 27 ± 26	+ 27 ± 30	% .période ⁻¹	+ 22 ± 23

▫ Au niveau national, les taux de changement saisonniers moyens sont :

		nss-Ca ²⁺		Pluviométrie
		Concentrations	Dépositions	
Période d'étude		1990-2003	1990-2003	1990-2003
Nb de données		20111	20111	20111
Hiver	Moyenne	0,44 ± 0,23 mg.L ⁻¹	57 ± 27 mg.m ⁻² .an ⁻¹	236 ± 81 mm
	% .an ⁻¹	- 4,7 ± 3,2 (α = 0,05)	- 1,0 ± 4,5 (α > 0,1)	+ 4,2 ± 5,7 (α = 0,05)
	Min 99%	- 8,2 ± 0,2	- 7,0 ± 1,5	- 4,7 ± 1,8
	Max 99%	+ 7,3 ± 5,5	+ 8,9 ± 3,1	+ 11,3 ± 1,4
Printemps	Moyenne	0,57 ± 0,23 mg.L ⁻¹	115 ± 57 mg.m ⁻² .an ⁻¹	273 ± 108 mm
	% .an ⁻¹	+ 7,0 ± 7,8 (α > 0,1)	+ 6,8 ± 8,6 (α > 0,1)	+ 2,9 ± 3,7 (α > 0,1)
	Min 99%	- 5,0 ± 2,7	- 3,4 ± 5,2	- 3,8 ± 1,4
	Max 99%	+ 9,3 ± 5,2	+ 12,2 ± 4,9	+ 8,5 ± 3,2
Été	Moyenne	0,54 ± 0,23 mg.L ⁻¹	113 ± 52 mg.m ⁻² .an ⁻¹	271 ± 94 mm
	% .an ⁻¹	+ 0,9 ± 9,6 (α > 0,1)	- 0,3 ± 5,2 (α > 0,1)	+ 2,4 ± 4,7 (α > 0,1)
	Min 99%	- 6,0 ± 2,4	- 6,7 ± 1,6	- 5,0 ± 0,8
	Max 99%	+ 6,2 ± 3,7	+ 8,0 ± 1,2	+ 4,4 ± 1,8
Automne	Moyenne	0,26 ± 0,12 mg.L ⁻¹	70 ± 46 mg.m ⁻² .an ⁻¹	392 ± 105 mm
	% .an ⁻¹	- 0,8 ± 4,0 (α > 0,1)	+ 1,3 ± 5,5 (α > 0,1)	+ 2,6 ± 4,6 (α = 0,05)
	Min 99%	- 7,1 ± 1,9	- 5,9 ± 1,8	- 4,4 ± 1,5
	Max 99%	+ 7,0 ± 2,9	+ 9,2 ± 2,2	+ 8,7 ± 3,8

- Concentrations et dépositions en nss-Ca²⁺ plus élevées au printemps.
- Pour les concentrations et dépositions, taux maximal observé au printemps et taux minimal en hiver.
- Ca²⁺ caractérisent les masses d'air de secteur sud majoritaires en été.
- Diminution en Ca²⁺ : réduction des émissions de nss-Ca²⁺ par combustion des plantes (charbon).

5.4.2. Les ions Mg²⁺

- Concentrations maximales dans l'Ouest et minimales dans l'Est : gradient positif E-O.
- Dépositions maximales à l'Ouest (littoral Atlantique) et minimales dans l'Est : gradient positif E-O.
- Pas de distribution significative des taux de changement annuels pour les concentrations et dépositions.

▫ Au niveau national, les taux de changement annuels moyens sont :

	Concentrations en Mg^{2+}						Concentrations en nss- Mg^{2+}					
	* α	mg.L ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹	α	mg.L ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹
Moyenne	0,01	0,19 ± 0,10	- 3,9 ± 2,7	- 6,3 ± 1,5	- 1,0 ± 6,2	- 52 ± 26	0,001	0,06 ± 0,03	- 4,6 ± 2,2	- 7,4 ± 2,0	- 2,6 ± 6,8	- 63 ± 28
Médiane	0,05	0,12 ± 0,17	- 2,8 ± 1,5			- 33 ± 18	0,001	0,45 ± 0,20	- 3,5 ± 2,2			- 43 ± 22
P.98	0,01	1,02 ± 1,30	- 5,0 ± 2,1			- 64 ± 22	0,001	2,99 ± 1,60	- 5,4 ± 1,2			- 69 ± 12

▫ Au niveau national, les taux de changement annuels moyens des dépôts sont :

Dépôts humides moyennes				
	Mg^{2+}	nss- Mg^{2+}	Pluviométrie	
* α	> 0,1	= 0,01	α	> 0,1
mg.m ⁻² .an ⁻¹	139 ± 45	61 ± 25	mm	1090 ± 214
% .an ⁻¹	- 2,4 ± 4,6	- 4,2 ± 2,7	% .an ⁻¹	+ 2,2 ± 5,0
Min 99%	- 5,5 ± 1,9	- 6,3 ± 1,7	Min 99%	- 1,3 ± 2,0
Max 99%	+ 7,0 ± 2,3	+ 7,4 ± 4,2	Max 99%	+ 7,8 ± 3,2
% .période ⁻¹	- 31 ± 30	- 55 ± 30	% .période ⁻¹	+ 22 ± 23

▫ Au niveau national, les taux de changement saisonniers moyens sont :

		nss- Mg^{2+}		Pluviométrie
		Concentrations	Dépôts	
Période d'étude		1990-2003	1990-2003	1990-2003
Nb de données		20111	20111	20111
Hiver	Moyenne	0,09 ± 0,06 mg.L ⁻¹	14 ± 12 mg.m ⁻² .an ⁻¹	236 ± 81 mm
	% .an ⁻¹	- 3,6 ± 5,0 ($\alpha = 0,01$)	- 4,7 ± 3,8 ($\alpha > 0,1$)	+ 4,2 ± 5,7 ($\alpha = 0,05$)
	Min 99%	- 8,9 ± 0,8	- 8,3 ± 1,0	- 4,7 ± 1,8
	Max 99%	+ 1,4 ± 4,2	+ 6,3 ± 4,4	+ 11,3 ± 1,4
Printemps	Moyenne	0,06 ± 0,01 mg.L ⁻¹	13 ± 10 mg.m ⁻² .an ⁻¹	273 ± 108 mm
	% .an ⁻¹	+ 0,5 ± 5,0 ($\alpha > 0,1$)	+ 4,1 ± 5,8 ($\alpha > 0,1$)	+ 2,9 ± 3,7 ($\alpha > 0,1$)
	Min 99%	- 5,8 ± 2,8	- 5,2 ± 2,6	- 3,8 ± 1,4
	Max 99%	+ 7,8 ± 4,6	+ 9,3 ± 3,4	+ 8,5 ± 3,2
Été	Moyenne	0,06 ± 0,04 mg.L ⁻¹	13 ± 4 mg.m ⁻² .an ⁻¹	271 ± 94 mm
	% .an ⁻¹	- 1,3 ± 5,8 ($\alpha = 0,05$)	- 2,9 ± 4,7 ($\alpha > 0,1$)	+ 2,4 ± 4,7 ($\alpha > 0,1$)
	Min 99%	- 7,6 ± 1,6	- 8,0 ± 1,4	- 5,0 ± 0,8
	Max 99%	+ 4,3 ± 4,5	+ 8,0 ± 3,2	+ 4,4 ± 1,8
Automne	Moyenne	0,06 ± 0,03 mg.L ⁻¹	17 ± 10 mg.m ⁻² .an ⁻¹	392 ± 105 mm
	% .an ⁻¹	- 2,2 ± 4,8 ($\alpha > 0,1$)	- 3,3 ± 4,3 ($\alpha > 0,1$)	+ 2,6 ± 4,6 ($\alpha = 0,05$)
	Min 99%	- 7,4 ± 2,6	- 7,9 ± 1,5	- 4,4 ± 1,5
	Max 99%	+ 5,1 ± 4,9	+ 6,9 ± 3,8	+ 8,7 ± 3,8

- Concentrations en nss- Mg^{2+} plus élevées en hiver et dépôts maximales à l'automne.
- Pour les concentrations et dépôts, taux maximal observé au printemps et taux minimal en hiver.
- Mg^{2+} caractérisent les masses d'air de secteur Ouest majoritaires en hiver.

5.4.3. Les ions K^+

- Concentrations maximales au Sud et minimales dans le Nord-est : gradient positif N-S.
- Dépôts maximales à l'Ouest et minimales au Nord.
- Pas de distribution significative des taux de changement annuels pour les concentrations et dépôts.

▫ Au niveau national, les taux de changement annuels moyens sont :

	Concentrations en K ⁺						Concentrations en nss-K ⁺					
	* α	mg.L ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹	α	mg.L ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹
Moyenne	0,01	0,11 ± 0,10	- 3,3 ± 4,1	- 6,2 ± 2,1	+ 5,9 ± 5,9	- 42 ± 46	0,01	0,09 ± 0,04	- 3,3 ± 4,1	- 6,2 ± 2,1	+ 5,9 ± 5,9	- 42 ± 46
Médiane	> 0,1	0,06 ± 0,05	- 1,1 ± 8,2			- 20 ± 51	> 0,1	0,05 ± 0,04	- 1,1 ± 8,2			- 20 ± 51
P.98	> 0,1	0,76 ± 0,5	- 2,9 ± 5,2			- 35 ± 41	> 0,1	0,69 ± 0,20	- 2,9 ± 5,2			- 35 ± 41

▫ Au niveau national, les taux de changement annuels moyens des dépositions sont :

Dépositions humides moyennes			
K ⁺ et nss-K ⁺		Pluviométrie	
* α	> 0,1	α	> 0,1
mg.m ⁻² .an ⁻¹	81 ± 17 et 75 ± 13	mm	1090 ± 214
% .an ⁻¹	- 1,7 ± 8,0	% .an ⁻¹	+ 2,2 ± 5,0
Min 99%	- 4,9 ± 1,8	Min 99%	- 1,3 ± 2,0
Max 99%	+ 9,3 ± 7,5	Max 99%	+ 7,8 ± 3,2
% .période ⁻¹	- 22 ± 50	% .période ⁻¹	+ 22 ± 23

▫ Au niveau national, les taux de changement saisonniers moyens sont :

		nss-K ⁺		Pluviométrie
		Concentrations	Dépositions	
Période d'étude		1990-2003		1990-2003
Nb de données		20111		20111
Hiver	Moyenne	0,10 ± 0,09 mg.L ⁻¹	17 ± 16 mg.m ⁻² .an ⁻¹	236 ± 81 mm
	% .an ⁻¹	- 2,3 ± 4,2 (α = 0,01)	- 1,0 ± 6,4 (α > 0,1)	+ 4,2 ± 5,7 (α = 0,05)
	Min 99%	- 8,1 ± 1,5	- 7,2 ± 2,4	- 4,7 ± 1,8
	Max 99%	+ 7,8 ± 5,3	+ 7,0 ± 3,0	+ 11,3 ± 1,4
Printemps	Moyenne	0,10 ± 0,06 mg.L ⁻¹	18 ± 5 mg.m ⁻² .an ⁻¹	273 ± 108 mm
	% .an ⁻¹	+ 2,1 ± 4,8 (α > 0,1)	+ 4,2 ± 4,9 (α > 0,1)	+ 2,9 ± 3,7 (α > 0,1)
	Min 99%	- 4,4 ± 2,5	- 3,9 ± 2,5	- 3,8 ± 1,4
	Max 99%	+ 9,4 ± 1,6	+ 11,0 ± 2,8	+ 8,5 ± 3,2
Été	Moyenne	0,11 ± 0,10 mg.L ⁻¹	16 ± 5 mg.m ⁻² .an ⁻¹	271 ± 94 mm
	% .an ⁻¹	+ 9,0 ± 11,5 (α = 0,05)	+ 4,1 ± 6,5 (α > 0,1)	+ 2,4 ± 4,7 (α > 0,1)
	Min 99%	- 4,7 ± 3,6	- 5,7 ± 2,4	- 5,0 ± 0,8
	Max 99%	+ 13,7 ± 13,2	+ 11,0 ± 5,5	+ 4,4 ± 1,8
Automne	Moyenne	0,06 ± 0,04 mg.L ⁻¹	17 ± 10 mg.m ⁻² .an ⁻¹	392 ± 105 mm
	% .an ⁻¹	+ 2,8 ± 12,7 (α > 0,1)	+ 1,8 ± 6,2 (α > 0,1)	+ 2,6 ± 4,6 (α = 0,05)
	Min 99%	- 6,8 ± 2,3	- 7,2 ± 2,0	- 4,4 ± 1,5
	Max 99%	+ 10,0 ± 6,5	+ 10,3 ± 3,2	+ 8,7 ± 3,8

▫ Concentrations en nss-K⁺ plus élevées en été et dépositions maximales au printemps.

▫ Pour les concentrations, taux maximal observé en été et taux minimal en hiver.

▫ Pour les dépositions, taux maximal observé au printemps et taux minimal en hiver.

▫ K⁺ caractérisent les masses d'air de secteur sud majoritaires en été.

► Le territoire semble de moins en moins soumis aux régimes océaniques (flux d'ouest).

► La station du Casset semble de plus en plus influencée par les masses d'air de secteur sud/sud-est.

5.4.4. Les ions Na⁺ et Cl⁻

▫ Na⁺ et Cl⁻ : indicateurs de l'influence marine.

- Concentrations maximales dans le Nord-ouest et minimales dans l'Est : gradient positif E-O.
- Dépôts maximaux dans l'Ouest et minimaux dans l'Est : gradient longitudinal.
- Pour les concentrations : taux de changement importants dans les stations du littoral.
- Pour les dépôts : aucune distribution significative.
- La distribution et les tendances des concentrations en ions Na⁺ et Cl⁻ sont similaires à celles observées pour les ions Mg²⁺.
- Au niveau national, les taux de changement annuels moyens pour Na⁺ sont :

	Concentrations en Na ⁺						Dépôts en Na ⁺					
	* α	mg.L ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹	α	mg.m ⁻² .an ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹
Moyenne	0,05	1,15 ± 0,70	- 3,1 ± 4,3	- 6,6 ± 1,6	+ 9,4 ± 4,2	- 40 ± 32	0,01	838 ± 261	- 1,5 ± 6,9	- 5,2 ± 2,0	+ 12,4 ± 4,3	- 19 ± 30
Médiane	> 0,1	0,67 ± 1,29	- 1,1 ± 3,3				Pluviométrie					
							α	mm	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹
P.98	0,1	6,61 ± 10,09	- 4,2 ± 3,3				> 0,1	1090 ± 214	+ 2,2 ± 5,0	- 1,3 ± 2,0	+ 7,8 ± 3,2	+ 22 ± 23

- Au niveau national, les taux de changement annuels moyens pour les concentrations en Cl⁻ sont :

	Concentrations en Cl ⁻						Concentrations en nss-Cl ⁻					
	* α	mg.L ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹	α	mg.L ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹
Moyenne	0,01	2,06 ± 1,40	- 3,3 ± 3,5	- 6,9 ± 1,4	+ 8,1 ± 6,2	- 32 ± 20	0,01	0,87 ± 1,30	- 4,2 ± 2,1	- 6,5 ± 1,4	- 1,0 ± 4,0	- 55 ± 22
Médiane	> 0,1	1,14 ± 2,23	- 2,2 ± 1,5				0,01	0,82 ± 1,40	- 3,1 ± 2,1			
P.98	> 0,1	11,50 ± 19,50	- 4,2 ± 3,5				0,01	3,93 ± 6,50	- 4,9 ± 1,7			

- Au niveau national, les taux de changement annuels moyens pour les dépôts en Cl⁻ sont :

Dépôts humides moyennes				
	Cl ⁻	nss-Cl ⁻	Pluviométrie	
* α	0,1	> 0,1	α	> 0,1
mg.m ⁻² .an ⁻¹	1149 ± 427	440 ± 263	mm	1090 ± 214
% .an ⁻¹	+ 0,8 ± 4,1	- 2,1 ± 2,3	% .an ⁻¹	+ 2,2 ± 5,0
Min 99%	- 5,4 ± 2,0	- 8,5 ± 3,1	Min 99%	- 1,3 ± 2,0
Max 99%	+ 10,4 ± 7,8	+ 9,3 ± 9,9	Max 99%	+ 7,8 ± 3,2
% .période ⁻¹	+ 10 ± 22	- 21 ± 23	% .période ⁻¹	+ 22 ± 23

- Ces diminutions sont couplées aux conditions climatiques.
- Diminution des émissions anthropiques de Cl⁻ (incinérations, décomposition de composés organochlorés, HCl gaz émis par les industries de papiers) et par les éruptions volcaniques.
- Les ions Na⁺, Cl⁻ et Mg²⁺ sont caractéristiques des masses d'air de secteur ouest majoritaires en période hivernale.
- Le territoire semble de moins en moins soumis aux régimes océaniques (flux d'ouest).
- Concentrations et dépôts en Na⁺ plus élevés en hiver.
- Concentrations en nss-Cl⁻ plus élevés en hiver.

- Dépôts en nss-Cl⁻ plus élevés à l'automne.
- Pour les concentrations, taux maximal observé en été et taux minimal en automne.
- Pour les dépôts, taux maximal observé en hiver et taux minimal en automne.
- Au niveau national, les taux de changement saisonniers pour les ions Na⁺ moyens sont :

		Na ⁺		Pluviométrie
		Concentrations	Dépôts	
Période d'étude		1990-2003	1990-2003	1990-2003
Nb de données		20111	20111	20111
Hiver	Moyenne %an ⁻¹	1,61 ± 3,03 mg.L ⁻¹	289 ± 535 mg.m ⁻² .an ⁻¹	236 ± 81 mm
	Min 99%	- 1,0 ± 3,0 (α > 0,1)	+ 3,7 ± 5,7 (α > 0,1)	+ 4,2 ± 5,7 (α = 0,05)
	Max 99%	- 5,8 ± 1,2	- 5,9 ± 2,2	- 4,7 ± 1,8
Printemps	Moyenne %an ⁻¹	0,62 ± 0,12 mg.L ⁻¹	108 ± 131 mg.m ⁻² .an ⁻¹	273 ± 108 mm
	Min 99%	+ 0,5 ± 3,7 (α > 0,1)	+ 3,2 ± 5,4 (α > 0,1)	+ 2,9 ± 3,7 (α > 0,1)
	Max 99%	- 5,3 ± 1,7	- 4,7 ± 2,6	- 3,8 ± 1,4
Eté	Moyenne %an ⁻¹	0,55 ± 0,99 mg.L ⁻¹	90 ± 107 mg.m ⁻² .an ⁻¹	271 ± 94 mm
	Min 99%	+ 2,7 ± 8,9 (α = 0,05)	+ 0,8 ± 7,0 (α > 0,1)	+ 2,4 ± 4,7 (α > 0,1)
	Max 99%	- 3,9 ± 5,1	- 7,1 ± 1,6	- 5,0 ± 0,8
Automne	Moyenne %an ⁻¹	1,14 ± 1,89 mg.L ⁻¹	327 ± 551 mg.m ⁻² .an ⁻¹	392 ± 105 mm
	Min 99%	- 1,1 ± 3,1 (α > 0,1)	+ 0,6 ± 5,4 (α > 0,1)	+ 2,6 ± 4,6 (α = 0,05)
	Max 99%	- 5,9 ± 1,4	- 6,6 ± 1,5	- 4,4 ± 1,5
		+ 6,2 ± 1,3	+ 9,0 ± 2,6	+ 8,7 ± 3,8

- Au niveau national, les taux de changement saisonniers pour les ions Cl⁻ moyens sont :

		nss-Cl ⁻		Pluviométrie
		Concentrations	Dépôts	
Période d'étude		1990-2003	1990-2003	1990-2003
Nb de données		20111	20111	20111
Hiver	Moyenne %an ⁻¹	1,10 ± 1,71 mg.L ⁻¹	218 ± 318 mg.m ⁻² .an ⁻¹	236 ± 81 mm
	Min 99%	- 1,2 ± 5,2 (α > 0,1)	+ 3,6 ± 4,3 (α > 0,1)	+ 4,2 ± 5,7 (α = 0,05)
	Max 99%	- 7,2 ± 1,2	- 6,3 ± 1,3	- 4,7 ± 1,8
Printemps	Moyenne %an ⁻¹	0,44 ± 0,51 mg.L ⁻¹	82 ± 65 mg.m ⁻² .an ⁻¹	273 ± 108 mm
	Min 99%	- 0,5 ± 3,9 (α > 0,1)	+ 2,1 ± 5,5 (α > 0,1)	+ 2,9 ± 3,7 (α > 0,1)
	Max 99%	- 6,1 ± 1,7	- 5,9 ± 2,3	- 3,8 ± 1,4
Eté	Moyenne %an ⁻¹	0,42 ± 0,62 mg.L ⁻¹	73 ± 62 mg.m ⁻² .an ⁻¹	271 ± 94 mm
	Min 99%	- 2,8 ± 3,8 (α > 0,1)	- 0,7 ± 8,9 (α > 0,1)	+ 2,4 ± 4,7 (α > 0,1)
	Max 99%	- 7,3 ± 2,4	- 7,5 ± 1,4	- 5,0 ± 0,8
Automne	Moyenne %an ⁻¹	0,92 ± 1,15 mg.L ⁻¹	239 ± 293 mg.m ⁻² .an ⁻¹	392 ± 105 mm
	Min 99%	- 2,4 ± 3,7 (α > 0,1)	- 0,4 ± 5,8 (α > 0,1)	+ 2,6 ± 4,6 (α = 0,05)
	Max 99%	- 6,4 ± 1,5	- 6,7 ± 1,8	- 4,4 ± 1,5
		+ 6,4 ± 1,7	+ 10,8 ± 3,8	+ 8,7 ± 3,8

- Pour les concentrations, taux maximal observé au printemps et taux minimal en été.
- Pour les dépôts, taux maximal observé en hiver et taux minimal en été.
- Plus on s'éloigne de la côte ouest, plus le ratio Cl⁻/ Na⁺ est élevé, ceci traduisant plus d'apports anthropiques en ions Cl⁻ et moins d'influence océanique.

5.5. Evolution de l'acidité des précipitations

5.5.1. Evolution des concentrations dans les précipitations et dépôts humides en ions H⁺

- pH les plus acides : quart Nord-est.
- Dépôts en H⁺ maximales : quart Nord-est.
- Sites exposés aux flux océaniques : pH ~ 5,0.
- pH les moins acides : régions agricoles (ouest) et stations d'altitude du sud.
- Dépôts en H⁺ minimales : station d'altitude des Alpes.
- Gradient positif « Nord-Sud » des valeurs de pH.
- Aucune distribution spatiale significative des dépôts.
- Distribution « Est-Ouest » des taux de changement annuels.
- Aucune distribution spatiale significative des taux de changement annuels des dépôts.
- Au niveau national, les taux de changement annuels moyens sont :

	pH						Dépôts en H ⁺					
	* α	unitépH	unitpH. an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	unitpH. période ⁻¹	α	mg.m ⁻² .an ⁻¹	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹
Moyenne	0,001	5,07 ± 0,10	- 0,025 ± 0,02	- 0,03 ± 0,01	+ 0,03 ± 0,01	- 0,30 ± 0,20	0,001	9,02 ± 2,0	+ 4,3 ± 2,9	- 1,2 ± 2,5	+ 8,3 ± 2,8	+ 48 ± 30
Médiane	0,1	5,34 ± 0,16	- 0,02 ± 0,02			- 10,24 ± 0,21	Pluviométrie					
							α	mm	% .an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	% .période ⁻¹
P.98	> 0,1	6,55 ± 0,25	- 0,035 ± 0,03			- 0,48 ± 0,21	> 0,1	1090 ± 214	+ 2,2 ± 5,0	- 1,3 ± 2,0	+ 7,8 ± 3,2	+ 22 ± 23

- Seule la station du Casset présente un taux de changement positif : station de plus en plus influencée par les flux méditerranéens engendrant des apports calciques neutralisants.
- Le pH moyen a tendance à diminuer alors que le nombre d'échantillons très acides ne présente pas de tendance significative à l'augmentation.
- Le nombre d'échantillons présentant un pH compris entre 4,0 et 5,0 augmentent.
- L'événement 1996 semble avoir une influence à long terme.
- pH maximums en hiver.
- Dépôts H⁺ maximales à l'automne.
- Pour les pH, taux maximal observé au printemps et taux minimal à l'automne.
- Pour les dépôts, taux maximal observé en hiver et minimal au printemps.
- Le pH diminue alors que les émissions de composés acidifiants diminuent. Cette observation semble être corrélée à la diminution en cations basiques et NH₄⁺. Une explication supplémentaire de cette observation doit probablement provenir des aérosols acides (non mesurés) et à leurs tendances.

▫ Au niveau national, les taux de changement saisonniers moyens sont :

		H ⁺		Pluviométrie
		pH	Dépositions	
Période d'étude		1990-2003	1990-2003	1990-2003
Nb de données		20111	20111	20111
Hiver	Moyenne	5,27 ± 0,18	1,74 ± 0,91 mg.m ⁻² .an ⁻¹	236 ± 81 mm
	unitépH.an ⁻¹ et %an ⁻¹	- 0,018 ± 0,030	+ 6,9 ± 5,1	+ 4,2 ± 5,7
	Min 99%	- 0,10 ± 0,03	- 4,0 ± 4,1	- 4,7 ± 1,8
	Max 99%	+ 0,04 ± 0,02	+ 12,1 ± 3,7	+ 11,3 ± 1,4
Printemps	Moyenne	5,14 ± 0,18	2,28 ± 1,0 mg.m ⁻² .an ⁻¹	273 ± 108 mm
	unitépH.an ⁻¹ et %an ⁻¹	+ 0,022 ± 0,043	- 2,9 ± 3,8	+ 2,9 ± 3,7
	Min 99%	- 0,04 ± 0,02	- 7,3 ± 1,1	- 3,8 ± 1,4
	Max 99%	+ 0,07 ± 0,02	+ 8,5 ± 2,8	+ 8,5 ± 3,2
Été	Moyenne	5,18 ± 0,18	2,48 ± 1,14 mg.m ⁻² .an ⁻¹	271 ± 94 mm
	unitépH.an ⁻¹ et %an ⁻¹	- 0,014 ± 0,040	+ 3,3 ± 6,9	+ 2,4 ± 4,7
	Min 99%	- 0,07 ± 0,04	- 4,9 ± 3,4	- 5,0 ± 0,8
	Max 99%	+ 0,04 ± 0,03	+ 11,7 ± 5,8	+ 4,4 ± 1,8
Automne	Moyenne	5,22 ± 0,21	3,13 ± 1,65 mg.m ⁻² .an ⁻¹	392 ± 105 mm
	unitépH.an ⁻¹ et %an ⁻¹	- 0,035 ± 0,010	+ 5,7 ± 5,8	+ 2,6 ± 4,6
	Min 99%	- 0,09 ± 0,04	- 3,9 ± 2,0	- 4,4 ± 1,5
	Max 99%	+ 0,01 ± 0,02	+ 11,3 ± 2,6	+ 8,7 ± 3,8

5.5.2. Le Potentiel Acidifiant

- nss-AP₂ minimum : - 7,33 ± 22,50 µeq.L⁻¹ et - 15,11 ± 28,37 meq.m⁻².an⁻¹ au Casset.
- nss-AP₂ maximum : + 60,54 ± 7,73 µeq.L⁻¹ (Donon) et + 75,92 ± 32,04 meq.m⁻².an⁻¹ (Iraty).
- nss-AP₂ moyen national : + 25,70 ± 9,01 µeq.L⁻¹ et + 40,40 ± 21,30 meq.m⁻².an⁻¹.
- Gradient positif Sud-Nord des potentiels acidifiants en France et en Europe de l'Ouest.
- Faible capacité de neutralisation dans la moitié Nord.
- Capacité de neutralisation associée à la région méditerranéenne.
- Taux de changement annuels moyens : - 0,85 ± 0,99 µeq.L⁻¹.an⁻¹ et - 0,31 ± 1,38 meq.m⁻².an⁻¹.
- Pour la part acidifiante : - 0,94 ± 1,14 µeq.L⁻¹.an⁻¹ et - 0,26 ± 1,40 meq.m⁻².an⁻¹.
- Pour la part neutralisante : - 0,22 ± 1,03 µeq.L⁻¹.an⁻¹ et - 0,06 ± 0,52 meq.m⁻².an⁻¹.
- La capacité de neutralisation des stations MERA devient de plus en plus grande.
- Le ratio moyen entre la part acidifiante et neutralisante en France est de 0,57 ± 0,28 et le ratio moyen entre le potentiel nss-AP₂ et les concentrations en ions nss-SO₄²⁻ est de 0,78.

Partie II :
L'ozone et ses précurseurs

1. Evolution des précurseurs d’ozone en France sur la période 1990-2003

1.1. Les émissions de Composés Organiques Volatils Non Méthaniques

1.1.1. Les émissions nationales

Les émissions françaises en 2003 se chiffrent à 1400 kt de Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM) fournies par le CITEPA. Les données fournies, de 1980 à 2003, nous ont permis de calculer les tendances et taux de changement (Annexe 9, Tableau 9-1) des émissions de COVNM. Il apparaît une tendance décroissante significative seulement à partir du début des années 1990. Sur la période 1980-1990, le taux de changement est nul et il est de $-2,4\% \text{an}^{-1}$ ($\alpha = 0,001$) entre 1990 et 2003, ceci correspondant à une réduction de 42% des émissions de COVNM sur cette période.

Une part importante des COVNM provient du phénomène d’évaporation au cours de la fabrication et de la mise en œuvre de produits contenant des solvants. Les baisses les plus sensibles sur la période 1990-2003 (Annexe 9, Tableau 9-2) concernent les secteurs « Transformation d’énergie » (54%) et « Transport routier » (70%), passant de 1051 kt en 1990 à 333 kt en 2003 pour ce dernier secteur. Elles traduisent les progrès obtenus dans le stockage et la distribution des hydrocarbures ainsi que l’amélioration apportée à l’équipement des véhicules routiers depuis 1993 : les pots catalytiques installés sur les véhicules essence ou diesel sont un moyen de réduire les quantités de COV dans les gaz d’échappement. Les émissions dues au transport routier ne cessent de diminuer et sont mêmes inférieures à celles de l’industrie manufacturière (respectivement 25% et 29% des émissions totales chacun). La contribution des autres sources est relativement stable au cours du temps. De nouveaux progrès substantiels sont attendus dans les années à venir, ce qui favorisera l’atteinte des objectifs fixés pour 2010 dans le protocole de Göteborg et la directive sur les plafonds d’émissions nationaux (Annexe 9, Tableau 9-3) qui imposent globalement une réduction de 21% des émissions par rapport au niveau actuel, soit 1100 kt en 2010.

1.1.2. Les émissions en zone EMEP

Il a été possible de calculer les tendances et taux de changement des émissions de COVNM pour la zone EMEP grâce aux données des émissions obtenues auprès de l’EMEP. Ces résultats sont récapitulés en Annexe 9 (Tableaux 9-4 et 9-5). Sur la période 1980-1990, les COVNM augmentent de 5% alors que les émissions décroissent significativement de 31% ($\alpha = 0,001$) entre 1990 et 2003. Les tendances rencontrées en zone EMEP sont semblables à celles observées en France sur la même période, ceci étant dû à une politique gouvernementale aux mêmes lignes directrices sur la réduction des émissions de polluants suivies par les divers états membres de la zone européenne depuis le début des années 1980.

Les tendances décroissantes observées dans la zone EMEP sont compatibles avec les objectifs prévus pour 2010 dans le cadre du protocole de Göteborg (Annexe 9, Tableau 9-3). Le taux de réduction des COVNM en France est de 42% (Annexe 4) et se situe dans la moyenne de la zone EMEP. L’Allemagne, les Pays-Bas, la République Tchèque, la Suisse et le Royaume-Uni présentent les taux de réduction les plus importants (> 48%). Cette zone géographique correspond aux pays les plus « gros émetteurs » et dont les politiques gouvernementales mises en place depuis une dizaine d’années se manifestent plus fortement. A l’inverse le Portugal, la Norvège et la Grèce voient leurs émissions augmenter sur cette même période.

1.2. Les émissions d’oxydes d’azote

Les tendances des émissions de NO_x ont été traitées au cours du Chapitre V-2.1.1.1, s’y référer afin d’en connaître les résultats.

2. Evolution des concentrations en ozone dans l’air ambiant

Selon Kourtidis *et al.* (1997), les niveaux de fond naturels en ozone sont générés chimiquement dans la troposphère à partir des émissions bio-géogéniques et par échanges strato-troposphériques. Les niveaux de fond à l’échelle régionale sont les niveaux à grande échelle (1000*1000 Km²) produits par mélange des masses d’air provenant de l’intérieur et de l’extérieur de l’aire ainsi définie.

2.1. Etude des données annuelles

Dans cette étude, le test de Mann-Kendall a été appliqué aux données annuelles d’ozone (moyennes, P50, P98, Maxima horaires et Nombre de valeurs > 65µg/m³) afin d’obtenir les taux de changement annuels (%.an⁻¹) et sur la période (%.période⁻¹). Aucun taux de changement de la limite inférieure et supérieure de l’intervalle de confiance à 99% des moyennes annuelles n’a pu être obtenu du fait de périodes d’études inférieures à 10 ans.

2.1.1. A l’échelle Nationale

Afin de faire une comparaison avec les tendances calculées dans d’autres pays et pour voir à l’échelle nationale l’évolution des niveaux moyens en ozone, une moyenne des mesures effectuées au sein des neuf stations du dispositif a été effectuée.

2.1.1.1. Evolution des concentrations moyennes annuelles

La concentration moyenne (Annexe 10, Tableau 10-3) en ozone dans l’air ambiant sur la période 1995-2003 est de 68,1 ± 4,3 µg/m³, la médiane de 66,2 ± 3,2 µgS.m⁻³ (Annexe 10, Tableau 10-3) et le P.98 de 127 ± 10 µgS.m⁻³ (Annexe 10, Tableau 10-3).

La Figure V-6.1 représente l’évolution temporelle entre 1995 et 2003 des teneurs horaires à l’échelle nationale.

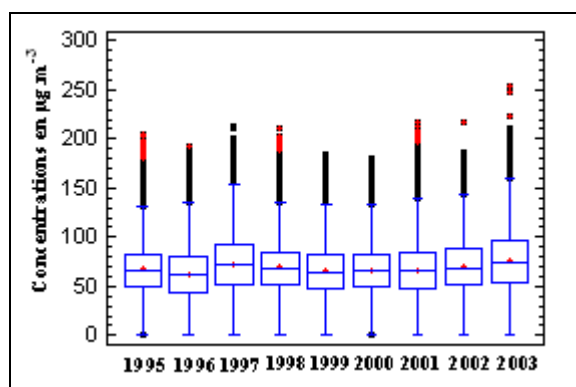


Figure V-6.1 : Evolution temporelle des concentrations horaires en ozone moyennées sur les stations MERA entre 1995 et 2003.

Aucune tendance claire n’apparaît par simple lecture de ce graphique. Les médianes proches des moyennes impliquent une répartition homogène des valeurs autour de la moyenne (années 1999, 2000, 2001 et 2002). La différence entre la valeur moyenne annuelle ($75,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et médiane ($70,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) enregistrée en 2003 s’explique par les fortes teneurs mesurées durant la période estivale ($254 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a été relevée au Donon en août 2003). Le caractère exceptionnel de ce phénomène est commun à tous les sites du territoire.

Les nombres de dépassements des seuils 65, 120, 180 et $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ des valeurs horaires, fixés dans les directives européennes 92/72/CE et 2002/3/CE, sont ramenés à une « station type », représentative des neuf stations, afin d’éviter le problème de densité de sites dans notre comparaison. Les principales caractéristiques statistiques de l’ozone en France sur la période 1995-2003 sont mentionnées sur la Figure V-6.2 et les maxima horaires ainsi que le nombre moyen de dépassements de la valeur horaire $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sont mentionnés sur la Figure V-6.3.

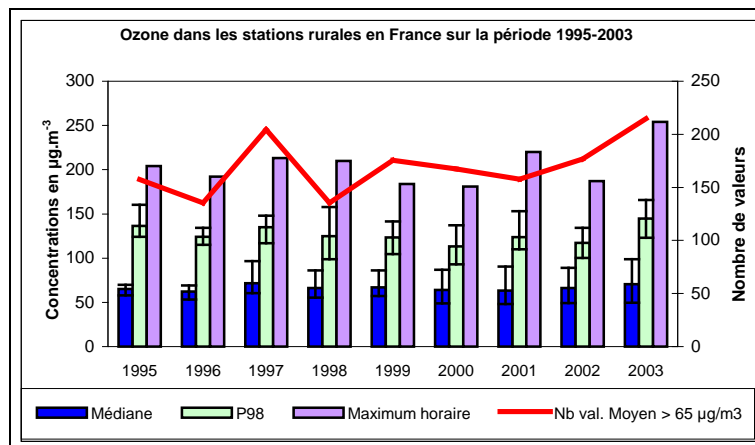


Figure V-6.2: Données annuelles moyennées sur les 9 stations pour l’ozone de 1995 à 2003.

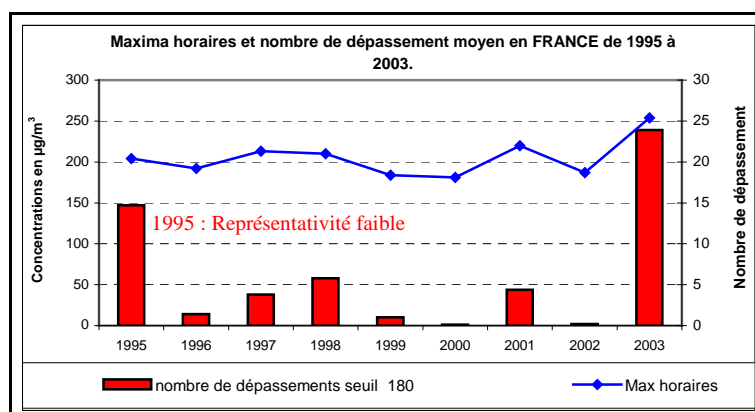


Figure V-6.3 : Maxima horaire et nombre de dépassements moyen de la valeur horaire $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en France sur la période 1995-2003.

2.1.1.2. Etude des taux de changements moyens annuels

Les concentrations moyennes en ozone sur la période 1995-2003 présentent une tendance croissante de $+ 0,6 \pm 1,4\% \cdot \text{an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-3), soit une augmentation de $+ 4,5 \pm 6\%$ (Annexe 10, Tableau 10-4). Les médianes présentent une tendance statistiquement croissante de $+ 0,5 \pm 2,8\% \cdot \text{an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-3) et les valeurs de P.98 présentent un taux de changement annuel de $- 1,0 \pm 2,4\% \cdot \text{an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-3). Un taux de $+ 0,9 \pm 2,3\% \cdot \text{an}^{-1}$ est obtenu pour les valeurs des maxima horaires, et, une tendance croissante de $+ 3,1 \pm 3,5\% \cdot \text{an}^{-1}$ pour le nombre de dépassements du seuil $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Directive 92/72/CE, moyenne journalière). Il semblerait donc que les niveaux moyens ainsi que les maxima en France augmentent. L'évolution des maxima et du nombre de dépassement des seuils sont dépendant de la météorologie, facteur prépondérant dans le déclenchement des pics d'ozone (Elichegaray *et al.*, 2002). Cette augmentation est visible sur les figures donnant l'évolution temporelle des concentrations moyennes mensuelles pour deux stations du dispositif (Annexe 20).

Suite à l'examen des résultats présentés en Annexes 10-3, 10-4 et 20, il se dégage **les remarques suivantes** :

- La concentration moyenne nationale et les taux de changement sont fortement influencés par les résultats des stations de haute altitude.
- Les tendances décroissantes des P.98 (Annexe 10, Tableau 10-3) ne semblent pas très corrélées aux caractéristiques des stations. La diminution des P.98 ($- 1,0 \pm 2,4\% \cdot \text{an}^{-1}$) peut être attribué aux réductions des émissions en NO_x et COVNM en Europe.
- Il est reconnu que les médianes sont moins sensibles aux variations des émissions de précurseurs par rapport aux P.98 (De Leeuw, 2000).
- La légère augmentation des valeurs médianes et moyennes pourrait en partie être expliquée par une diminution de la présence de NO , engendrant un faible effet de destruction de l'ozone, conséquence de la réduction des émissions de NO_x (Ordóñez *et al.*, 2005).
- Certaines années retiennent notre attention sur la période 1995-2003. En effet, suite à cette étude, les années 2000 et 2003 présentent des caractéristiques particulières dans toutes les stations du dispositif.
- Les séries chronologiques sont relativement récentes et les tendances observées sont dominées par les variations météorologiques.

Le Tableau V-6.1 récapitule les concentrations nationales, moyennées sur 9 sites MERA, en ozone et les taux de changement moyens.

Tableau V-6.1 : Récapitulatif des concentrations nationales en ozone ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), taux de changement moyens ($\%\cdot\text{an}^{-1}$ et $\%\cdot\text{période}^{-1}$) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des données annuelles des stations MERA sur la période 1995-2003.

	Ozone			
	^b α	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\%\cdot\text{an}^{-1}$	$\%\cdot\text{période}^{-1}$
Moyenne	> 0,1	68,1 ± 4,3	+ 0,6 ± 1,3	+ 4,5 ± 7,2
Médiane	> 0,1	66,2 ± 3,2	+ 0,5 ± 2,8	+ 4,0 ± 12,1
P.98	> 0,1	127 ± 10	- 1,0 ± 2,4	- 8,0 ± 10,2
Maxima horaires	> 0,1		+ 0,9 ± 2,3	+ 7,0 ± 9,4
^a Nb val > 65 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	> 0,1		+ 3,1 ± 3,5	+ 20,0 ± 24,2

^a Nb val : nombre valeurs, ^b α : niveau de signification

2.1.1.3. Evénements particuliers

2.1.1.3.1. L’année 2000 en France

Les valeurs des concentrations horaires en ozone ont présenté les caractéristiques suivantes :

- Une moyenne minimale avec 64,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,
- Une médiane minimale avec 63,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,
- Un percentile 98 minimum avec 113,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,
- Un nombre de dépassements du seuil 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ minimum (19,8),
- Un nombre de dépassements du seuil 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ minimum (0,1),
- Le plus petit maximum horaire enregistré au Donon avec 181 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,

D’après le bulletin Météo-France, l’été 2000 a été particulièrement maussade, avec une nébulosité importante, des pluies nombreuses (lavage de la colonne atmosphérique) et un faible ensoleillement pour la saison. Un régime dépressionnaire pluvieux, présent cette année là, s’est manifesté principalement dans le sud du territoire. Comme le montre l’Annexe 21, l’indice NAO est positif et l’Annexe 22 montre que la pluviométrie est supérieure aux normales dans le sud de la France. Un cumul annuel de 882 mm a été enregistré à Peyrusse Vieille et de 1652 mm à Iraty. De plus, les températures étaient légèrement inférieures aux normales saisonnières dans les stations du sud. L’anticyclone des Açores est resté au sud de l’Espagne amenant de fortes précipitations en France et dans le sud de l’Angleterre.

Les teneurs en COVNM précurseurs et NO_x en 2000 ont été minimales. Moins de précurseurs et des conditions météorologiques non favorables à l’activation de réactions photochimiques, essentiellement par défaut d’ensoleillement et de fortes températures, ont engendré des teneurs en ozone plus faibles.

2.1.1.3.2. L’année 2003 en France

Les valeurs des concentrations horaires en ozone ont présenté les caractéristiques suivantes :

- Une concentration moyenne maximale avec $75,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$,
- Une médiane maximale avec $70,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$,
- Un percentiles 98 maximum avec $144,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$,
- Un nombre de dépassements du seuil $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ maximum (214,6),
- Un nombre de dépassements du seuil $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ maximum (87,6),
- Un nombre de dépassements du seuil $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ maximum (23,9),
- Un nombre de dépassements du seuil $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ maximum (0,2),
- Le maximum horaire enregistré au Donon avec $254 \mu\text{g}/\text{m}^3$,

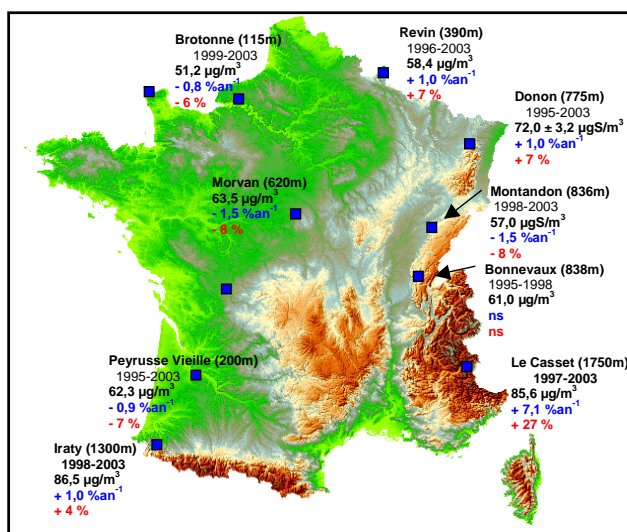
L’été 2003 a été caractérisé par une période anticyclonique chaude et « caniculaire » durant tout l’été. Nous notons un fort déficit pluvieux (pas de lavage de la colonne atmosphérique) et des températures élevées en journée comme durant les nuits. La période anticyclonique a persisté du mois de mai au mois de septembre. L’Annexe 22 montre que la température moyenne annuelle est bien supérieure à celle rencontrée les années précédentes. Les températures durant les mois d’été étaient bien supérieures aux normales saisonnières (températures élevées même de nuit) et le rayonnement solaire moyen annuel est supérieur aux années précédentes. Les mois d’été ont été secs, un déficit pluvieux a été enregistré au sein de toutes les stations : un cumul annuel de 735 mm enregistré à Peyrusse Vieille et 550 mm au Morvan. Les vents étaient faibles et, de ce fait, la dispersion atmosphérique est faible et les polluants précurseurs qui sont émis stagnent dans l’atmosphère. Donc toutes les conditions météorologiques favorables étaient réunies pour engendrer des concentrations en ozone élevées et des dépassements de seuil fréquents. De plus, les fortes températures ont engendré des émissions plus intenses en isoprène (précurseur biogénique majeur de l’ozone en zone rurale). Ceci sera développé dans la partie concernant les relations existantes entre Ozone, COVNM, composés carbonylés et NO_x (Chapitre II-V-3). La différence entre la valeur moyenne et la valeur médiane s’explique par le fait des teneurs très élevées qui ont été mesurées.

L’été 2003 ne constitue pas un record, par contre, la durée et l’étendue de l’épisode de pollution par l’ozone comparées aux périodes de pollution rencontrées au cours des douze dernières années, sont exceptionnelles (source ADEME/ASPA). La valeur de $296 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a été relevée à Eupen en Belgique et $254 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a été relevée au Donon en août 2003. La canicule de l’été 2003 a été accompagnée par des records de concentrations en ozone en Europe centrale. Au niveau national en 2003, la concentration annuelle en ozone est 11% plus élevée que les teneurs moyennes rencontrées sur la période 1995-2002. Ces caractéristiques ont déjà été observées durant l’année 1998 mais le phénomène a été de moins grande importance (concentration moyenne de $70,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$). L’été 1998 a été caractérisé par un régime anticyclonique et par un épisode de pollution photochimique de dimension Nord européenne mais ce phénomène a été beaucoup moins persistant dans le temps par rapport à 2003.

2.1.2. A l’échelle Régionale (Annexe 10)

En Annexe 19 est représentée l’évolution des données annuelles pour chacune des stations du dispositif MERA. Elle concerne les médianes, les maxima horaires, les Percentiles 98 ainsi que le nombre de dépassements du seuil $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$, fixé par la Directive 92/72/CE. D’autre part, la Figure 20-2, en Annexe 20, donne l’évolution temporelle des concentrations médianes en ozone et la Figure V-6.4 représente les tendances des concentrations médianes en ozone dans les différentes stations du dispositif MERA entre 1995 et 2003 avec l’altitude des stations mentionnée entre parenthèses.

Les concentrations annuelles moyennes minimales (Annexe 10, Tableau 10-3) sont observées dans la station de Brotonne (station de plaine) dans le quart Nord-ouest, avec une concentration moyenne de $51,7 \pm 3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (médiane : 51,2), alors que les valeurs maximales sont observées dans les deux stations d’altitude, Iraty (1300m) et Le Casset (1750m) avec une concentration moyenne de $90,3 \pm 3,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (médiane : 86,5) et de $90,1 \pm 7,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (médiane : 85,6) respectivement. Le niveau moyen en ozone augmente en moyenne de $+0,65\% \cdot \text{an}^{-1}$ dans les stations du quart Nord-est et de $+1,5$ à $+2,0\% \cdot \text{an}^{-1}$ dans les stations d’altitude alors que celui-ci tend à diminuer de -1 à $-1,5\% \cdot \text{an}^{-1}$ dans les autres stations du dispositif. Il existe un gradient altitudinal des taux de changement annuels moyens. L’évolution temporelle des niveaux de concentrations moyennes pour les deux stations d’altitude se différencie particulièrement des autres stations du dispositif. Il apparaît une différenciation entre les stations de plaine (Brotonne, Revin) et de moyenne montagne (Donon, Bonnevaux) avec les stations d’altitude (Iraty, Le Casset) détaillée dans les paragraphes suivants. Cette distinction entre les stations est de plus en plus marquée au cours des années (Annexe 20, Figure 20-2).



- Concentration médiane en ozone sur la période d’étude.
- Taux de changement en $\% \cdot \text{an}^{-1}$
- Taux de changement en $\% \text{ période}^{-1}$
- ns : tendance statistiquement non significative.

Figure V-6.4 : Tendances des concentrations médianes en ozone dans les différentes stations du dispositif MERA entre 1995 et 2003.

2.1.2.1. Les stations d’altitude (>1000m)

Les deux stations d’altitude, Le Casset (1750 m) et Iraty (1300 m), se différencient des autres stations du dispositif avec des teneurs moyennes plus élevées et des taux de changement croissants élevés. Dans ces stations, les concentrations mesurées sont quasi constantes sur une période de 24 heures tant en été qu’en hiver. Sachant qu’en altitude la convection orographique interdit la formation d’une couche stable au voisinage de la surface, la concentration d’ozone varie donc peu au cours de la journée, et est représentative de l’atmosphère libre.

Sur la période 1997-2003, la concentration moyenne dans les stations d’altitude est de $90,2 \pm 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Le test de Mann-Kendall établit une augmentation des concentrations moyennes de $+ 2,0 \text{ \%}.\text{an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-3) pour le Casset et de $+ 1,5 \text{ \%}.\text{an}^{-1}$ pour Iraty. Les concentrations médianes augmentent de $+ 7,1 \text{ \%}.\text{an}^{-1}$ pour Le Casset et de $+ 1,0 \text{ \%}.\text{an}^{-1}$ pour Iraty. De plus, des tendances croissantes sont observées concernant les valeurs des maxima journaliers ($+ 3,3 \text{ \%}.\text{an}^{-1}$ en moyenne) et du nombre de dépassements du seuil $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($+ 6,8 \text{ \%}.\text{an}^{-1}$ en moyenne). A noter qu’au Casset le taux de changement calculé à partir des médianes est de $+ 7,1 \text{ \%}.\text{an}^{-1}$, sur la période 1997-200, alors que celui obtenu à partir des concentrations moyennes annuelles est de $+ 2,0 \text{ \%}.\text{an}^{-1}$, ceci démontrant une l’élévation du niveau moyen.

Ces observations montrent qu’il existe une typologie des stations d’altitude pour l’ozone dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Niveaux moyens annuels élevés ($70\text{-}80 \mu\text{g}/\text{m}^3$),
- Concentrations maximales la nuit,
- Valeurs médianes annuelles élevées,
- Nombre de dépassements du seuil $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ maximum,
- Nombre de dépassements du seuil $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ minimum,
- Distinction été/hiver peu marquée,

Les maxima horaires et les Percentiles 98 ne présentent pas de distinction particulière pour ces deux sites. Plusieurs explications sont possibles pour expliquer ces niveaux moyens élevés en ozone :

▫ En altitude, l’air pur favorise le maintien de l’ozone dont les niveaux moyens sont plus forts qu’en agglomération. Si l’ozone est « fabriqué » dans les vallées avec les gaz d’échappement et les rejets industriels, il remonte à la faveur du phénomène d’inversion des températures : le soleil réchauffe d’abord les flancs supérieurs des montagnes, si bien que le matin il fait plus froid en fond de vallée qu’en altitude. En altitude, l’ozone stagne pour former des « couches réservoir ».

▫ Les concentrations en ozone dépendent fortement de la dynamique de la couche limite et de la production photochimique. A ces altitudes, le rayonnement solaire est particulièrement efficace. En effet, le rayonnement UV moyen annuel (Annexe 22) à la station du Casset est de 130-170 mW/m² alors qu’il est de 98-110 mW/m² au Morvan et de 90-120 mW/m² à Peyrusse Vieille. De plus, la hauteur de la couche de mélange est maximale en journée en altitude et induit une dilution et une homogénéisation de l’ozone d’où des concentrations moyennes plus faibles en journée. Puis, la hauteur de la couche de mélange diminue et provoque un confinement, d’où des concentrations plus élevées la nuit.

▫ Les sites en altitude sont moins influencés par la destruction de l’ozone par les oxydes d’azote. En effet, les concentrations en NO, émis principalement par les transports routiers, sont faibles en montagne. Par ailleurs il y a des émissions de COV biogéniques, émis par la végétation, qui peuvent accroître la production d’ozone.

▫ Les concentrations plus élevées la nuit, peuvent s’expliquer par la chimie de nuit du radical NO₃[•]. Comme il a été vu en première partie de ce rapport, de nuit la concentration en radicaux OH[•] décroît rapidement et la chimie en phase gazeuse est régie via le radical NO₃[•]. Dans la partie V-3, on montrera que la chimie de l’isoprène et des monoterpènes, composés émis par les feuillus, avec le radical NO₃[•] engendre la formation d’ozone la nuit (Rosset *et al.*, 2000). Dans les stations d’altitude, il peut y avoir des concentrations élevées en isoprène de nuit par remontée des masses d’air et donc formation d’ozone.

▫ La dégradation de l’acétone (Chapitre V-II-3), présent en quantité importante de jour comme de nuit en zone rurale engendre la formation de radicaux OH[•] et HO₂[•]. Or ces radicaux font partie du principal cycle de production d’ozone troposphérique (Folkins *et al.*, 2000; Brühl *et al.*, 2000). La constante de vitesse globale de dégradation de l’acétone augmente avec l’altitude alors que la constante de disparition de l’acétone par réaction avec OH[•] diminue. Ceci pouvant expliquer les concentrations plus importantes dans les stations d’altitude de jour comme de nuit.

▫ Il est vraisemblable qu’une partie de l’ozone provienne de la stratosphère par intrusion au sein de la troposphère (Baumgartner *et al.*, 1996). Ce processus a été spécifié ultérieurement.

▫ L’effet de Föhn : ce phénomène engendre une légère augmentation de l’ozone (Figure V-6.5) en été dans les vallées alpines (Steinbacher *et al.*, 2004). La région de Milan et de la vallée du Pô sont des régions densément peuplées et fortement industrialisées caractérisées par des concentrations en polluants anthropiques et ozone des plus élevées en Europe (Prévôt *et al.*, 1997). En été l’air advecte de la vallée du Pô vers les Alpes. Ceci peut expliquer les fortes teneurs en ozone rencontrées au Casset provenant de la région de la vallée du Pô par l’effet de Föhn.

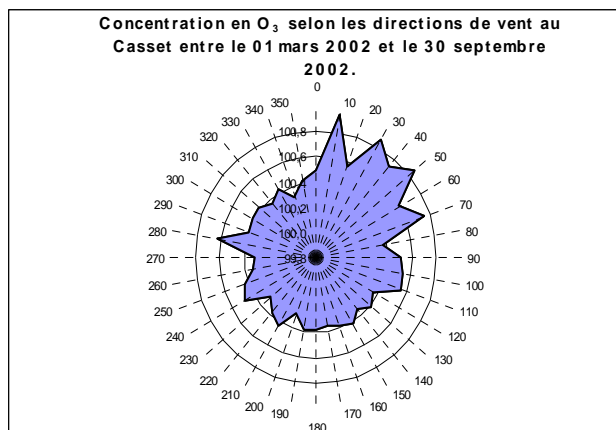


Figure V-6.5 : Concentrations en ozone au Casset selon les directions de vent.

2.1.2.2. Les stations de moyenne altitude et de plaine (<1000m)

Les concentrations diurnes en ozone affichent typiquement un pic en milieu d’après midi et des minima nocturnes. Le profil journalier, dit « en cloche », est le résultat des processus de convection verticale entre les couches d’inversion de température. Dans un très grand nombre de cas, le profil diurne « en cloche » de l’ozone peut s’interpréter exclusivement en terme de dynamique de la couche de mélange. La nuit, la première couche d’inversion est stable et peu épaisse (quelque dizaine de mètres) ; l’ozone emprisonné peut être rapidement consommé par divers processus biologiques ou physico-chimiques. Au cours de la journée, l’établissement progressif des processus de convection contribue au mélange des couches supérieures et à leur contenu ; la concentration en surface de l’ozone au cours de la journée augmente. En été, l’accroissement des mouvements convectifs ajouté à une production photochimique plus intense se traduit par une plus grande amplitude des variations diurnes de concentrations.

En plaine en revanche, par vent faible, nous observons systématiquement un profil en cloche qui doit être compris essentiellement comme une modulation en négatif du niveau de fond par les pièges d’ozone au sol. L’augmentation de la concentration au cours de la journée traduit le recyclage au sol du contenu de la couche intermédiaire, du fait de l’établissement de la convection diurne. L’existence d’un vent fort contribue à mélanger l’atmosphère et à empêcher la formation d’une inversion nocturne à faible altitude : le profil se rapproche de celui d’un sommet, avec en cours de journée une concentration maximale voisine de la concentration moyenne en ozone dans la région. La station du Donon présente un profil intermédiaire entre ceux dites d’altitude et ceux des stations dites de plaine ou moyenne montagne. En hiver, les niveaux des concentrations sont quasi constants. En été, le profil de variation des concentrations relevées au Donon est celui des stations dites de plaine.

Sur la période 1995-2003, la concentration moyenne dans les sept stations de moyenne altitude et de plaine est de $62,0 \pm 7,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Annexe 10, Tableau 10-3). Avec le test de Mann-Kendall, nous obtenons un taux moyen de $-0,48 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ à partir des concentrations moyennes, de $+0,45 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ à partir des valeurs médianes et de $+0,56 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ à partir des P.98 (Annexe 10, Tableau 10-3). Il faut néanmoins noter que dans les stations du quart Nord-est, le niveau moyen en ozone augmente de $+0,65 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$. Cette zone est exposée aux masses d’air continentales chargées en précurseurs d’ozone (Charron *et al.*, 2000) issues des zones urbaines et industrielles du Nord (Royaume-Uni, Benelux et Allemagne). Par contre le niveau moyen tend à diminuer de -1 à $-1,5 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ dans les autres stations du dispositif MERA (Annexe 10, Tableau 10-3).

Des tendances croissantes sont observées concernant les valeurs des maxima ($+1,25 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$) et seules les stations de Brotonne et de Revin enregistrent une tendance décroissante des maxima. Au Morvan, une tendance nulle des maxima est obtenue. De même que pour les maxima, les taux de changement du nombre de dépassement du seuil $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (moyenne journalière) sont négatifs pour les stations de Brotonne et du Morvan alors qu’ils sont positifs dans les autres stations du dispositif avec un taux moyen de $+1,37 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$.

2.1.3. A l’échelle continentale

2.1.3.1. Tendances observées dans diverses stations rurales

La comparaison des résultats (Tableau V-6.2) trouvés dans notre étude avec des données d’autres pays se heurte au problème de la densité de sites très différent d’un pays à l’autre. Ceci peut diminuer le taux de fiabilité de nos comparaisons. De même, la durée de l’étude est rarement la même donc, pour palier ce problème, nous comparerons entre eux les taux de changement annuels ($\text{\%} \cdot \text{an}^{-1}$).

Dans notre étude, nous avons montré que les niveaux moyens en ozone présentaient sur le plan national un taux de changement annuel de $+0,6 \pm 1,3 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ sur la période 1995-2003 avec une différenciation suivant l’altitude et la zone géographique. La situation en France est en accord avec les tendances observées dans d’autres pays sur une période similaire à la notre. C’est notamment le cas pour les sites du Canada, d’Allemagne, d’Irlande (Mace Head) de Pologne et de Suisse. En Suisse, Brönnimann *et al.* (2002) observent une augmentation légère mais significative des concentrations moyennes en ozone pendant les années 90 alors que les émissions de NO_x et COV ont diminué fortement. De Leeuw *et al.* (2000) ont obtenu, par le test de Mann-Kendall au niveau de l’Union Européenne, un taux de $+7 \text{ \%}$ pour les valeurs médianes et de -5 \% pour les valeurs de P.98 sur la période 1994-1998. Au niveau français, ce sont des taux de $+4 \text{ \%}$ pour les valeurs médianes et de -8 \% pour les valeurs de P.98 qui ont été déterminés sur la période 1995-2003.

Tableau V-6.2: Taux de changement (%.an⁻¹) et écarts types pour les concentrations en O₃ dans l’air ambiant observés dans d’autres zones rurales (x) : nombre de stations et altitude)

Pays	Auteurs	Période d’étude	Tendances (%.an ⁻¹)
Afrique du Sud (1)	Oltmans <i>et al.</i> (1994)	1983-1995	+ 0,53 ± 0,34
Allemagne (Nord)	Arends <i>et al.</i> (1997)	1978-1991	+ 0,9 ± 0,3
Allemagne (12)	Zimmermann <i>et al.</i> (2003)	1992-2000	+ 0,9
Angleterre (5)	Gardner <i>et al.</i> (2000)	1994-1998	- 2,8
Australie (1) 104m	Oltmans <i>et al.</i> (1994)	1982-1995	+ 0,18 ± 0,14
Canada (1) 178m	Vingarzan <i>et al.</i> (2004)	1991-2000	+ 0,94 ± 0,74
Crète (1)	Gerasopoulos <i>et al.</i> (2005)	1997-2004	- 3,1
Danemark (1)	Roemer <i>et al.</i> (1996)	1986-1992	+ 4,7 ± 1,7
États-Unis	Logan <i>et al.</i> (1985)	1970-1981	+ 0,9 ± 1,2
Finlande (1)	Roemer <i>et al.</i> (1996)	1986-1992	- 0,8 ± 1,8
Irlande (Mace Head)	De Leeuw <i>et al.</i> (2000)	1990-1996	+ 0,2
Irlande (Mace Head)	Simmonds <i>et al.</i> (2004)	1987-2003	+ 1,5
Japon	Logan <i>et al.</i> (1985)	1969-1982	+ 1,3 ± 1,7
Japon (1) 76m	Oltmans <i>et al.</i> (1994)	1989-1997	+ 2,6 ± 2,0
Japon (17)	Seto <i>et al.</i> (2002)	1989-1998	+ 1,3
Norvège (2)	Roemer <i>et al.</i> (1996)	1986-1992	+ 0,1 ± 1,0
Pays-Bas (9)	Roemer <i>et al.</i> (1996)	1991-1994	- 2,16
Pologne	Jaroslawski <i>et al.</i> (2006)	1995-2005	+ 0,4 ± 0,4
Rép. Tchèque	Hunova <i>et al.</i> (2004)	1993-2001	+ 5,0
Suède (4)	Roemer <i>et al.</i> (1996)	1986-1992	- 1,7 ± 1,4
Suisse (1) 494m	Brönnimann <i>et al.</i> (2002)	1992-1998	+ 2,3 ± 1,5
Suisse (1) 1030m	Brönnimann <i>et al.</i> (2002)	1992-1998	+ 2,8 ± 1,9
Suisse (4)	Brönnimann <i>et al.</i> (2002)	1991-1999	+ 0,58 ± 0,3
Suisse (<1000m)	NABEL (2003)	1991-2002	+ 0,41
Suisse (>1000m)	NABEL (2003)	1991-2002	- 0,36
France (9)	Cette étude (2006)	1995-2003	+ 0,6 ± 1,3

Une augmentation des médianes a été observée dans des stations de haute altitude et dans certaines stations de plaine (Zanis *et al.*, 1999 ; Brönnimann *et al.*, 2000). Mais ces tendances ne sont pas significatives et différents processus peuvent en être la cause : chimie à grande échelle, transport, intrusions stratosphériques...

2.1.3.2. Tendances observées dans d’autres stations d’altitude

L’évolution des teneurs en ozone observée dans quelques autres stations d’altitude est représentée sur la Figure V-6.6. Ces données proviennent des stations suivantes : Pic du Midi (3000m, 1874-1909, 1982-1984), Zagspitze (3000m, 1977-1980), Arosa (1860m, 1951-1953), Mont Ventoux (1900m, 1938) et Pfander Mountain (1064m, 1940). Ce graphique est complété des données d’Iraty en rouge (1300m, 1998-2003) et du Casset en bleu (1750m, 1997-2003). Depuis la fin du XIX^{ième} siècle, une augmentation significative des teneurs en ozone dans les stations d’altitude est observée. Le taux de changement annuel est de l’ordre de + 1,0 %.an⁻¹ jusqu’au début des années 80 et de + 1,5 à + 2,0 %.an⁻¹ jusqu’à nos jours.

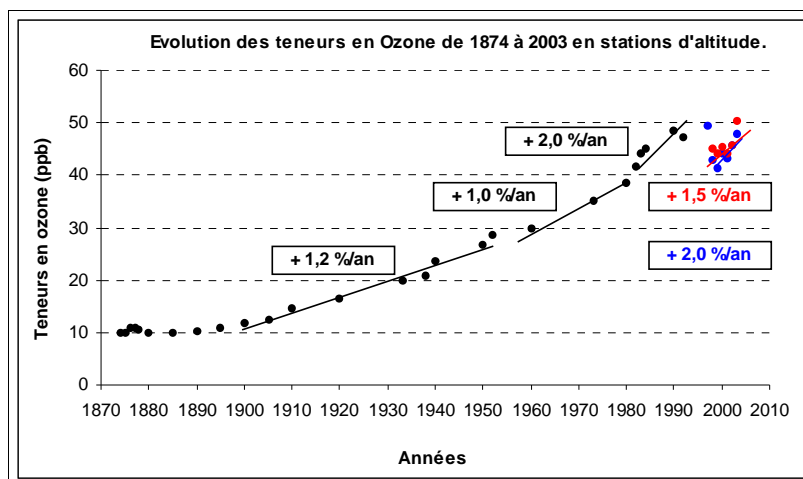


Figure V-6.6 : Evolution des concentrations en ozone de 1874 à 2003 en stations d’altitude

2.2. Etude des données saisonnières et mensuelles

Dans cette étude, le test saisonnier de Kendall a été appliqué aux moyennes saisonnières (Annexe 11) et mensuelles (Annexe 12) afin d’obtenir les taux de changement annuels (%.an⁻¹) sur la période 1995-2003.

2.2.1. Les cycles saisonniers

Les concentrations en ozone dépendent de facteurs météorologiques tels que le rayonnement solaire, l’humidité relative et la température. Ces paramètres ont un cycle saisonnier, de ce fait, l’ozone suit ce même cycle. L’évolution typique des concentrations mensuelles en ozone est représentée sur la Figure V-6.7 pour la station de Peyrusse Vieille.

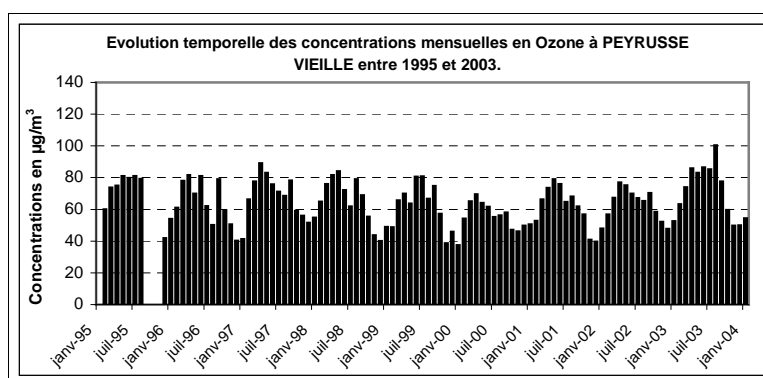


Figure V-6.7 : Evolution temporelle des concentrations mensuelles en ozone à P-Vieille de 1995 à 2003

La production d’ozone est plus faible en période hivernale en raison d’une baisse de l’activité photochimique. Cette distribution reflète la contribution des précurseurs naturels et anthropiques dans la formation de l’ozone par photochimie.

En été et surtout au printemps (Monks, 2000), les rapports de mélange de la vapeur d’eau augmentent la formation de radicaux OH^{*} donnant ainsi des concentrations plus élevées en ozone quand les concentrations en NO_x sont élevées. Les feux de biomasse peuvent aussi expliquer en partie les variabilités inter-annuelles des concentrations en CO qui sont plus importantes en période chaude, engendrant des quantités d’ozone plus abondantes dans l’hémisphère Nord (Tanimoto *et al.*, 2000 ; Forster *et al.*, 2001; Price *et al.*, 2003). Les séries temporelles d’ozone à Montsouris (France) sur la période 1876-1886 montre un maximum au printemps, caractéristique des cycles saisonniers de l’ozone (Volz *et al.*, 1988). **Trois explications** peuvent être apportées à cette observation :

1. Par intrusions stratosphériques fréquentes d’ozone au printemps (Levy *et al.*, 1985). Les foliations de la tropopause sont des ruptures de tropopause survenant fréquemment au printemps dans l’Hémisphère Nord. Elles sont le résultat d’une accélération brutale des vents au sein du courant jet, qui génère alors une aspiration d’air stratosphérique vers la troposphère. Une masse d’air stratosphérique chargée en ozone est donc injectée au sein de la troposphère. Ce processus initié à l’échelle synoptique amène au sol, « ponctuellement », de fortes concentrations en ozone. Ces dernières sont fréquemment observées à méso-échelle ou à échelle régionale. Quelques études ont suggéré que la variation annuelle de l’échange strato-troposphérique pourrait être le facteur principal contribuant au maximum observé au printemps. La littérature estime que les flux d’ozone entre la troposphère et la stratosphère varient largement de $1,8 \cdot 10^{32}$ à $10,34 \cdot 10^{32}$ molécules/jour (Ebel *et al.*, 1996) au printemps.

2. Liu *et al.* (1987) stipule que le temps de vie photochimique de l’ozone est long en hiver (environ 200 jours). L’ozone anthropogénique produit, s’accumule et contribue au maximum observé au printemps (Fenneteaux, 1999).

3. Les COV précurseurs de l’ozone, hors composés biogéniques, sont émis majoritairement durant les mois d’hiver. L’oxydation de ces composés, accumulés et transportés des agglomérations vers les zones rurales (Chapitre I), est maximale au printemps (augmentation du rayonnement solaire) car les conditions hygrométriques et de température sont optimales.

2.2.2. Etude des tendances saisonnières (Annexe 11)

Si l’on s’intéresse aux données saisonnières par stations (Annexe 11, tableau 11-3), sur la période 1995-2003, aucune distribution cohérente et significative des taux de changement n’est observé au sein du territoire. Il faut noter qu’en automne, les taux de changement sont homogènes et élevés dans la moitié Nord (- 6,6 % .an⁻¹ en moyenne). Les deux taux de changement annuels les plus élevés sont observés en automne au Casset (+ 6,1% .an⁻¹) et en été à Iraty (+ 5,4% .an⁻¹).

Le Tableau V-6.3, récapitule les concentrations moyennes, prenant en compte le résultats de l’ensemble des stations du dispositif MERA, ainsi que les taux de changement moyens par saison pour l’ozone. Les teneurs en ozone les plus élevées sont rencontrées au printemps alors que nous observons les teneurs minimales à l’automne (Annexe 11, Tableau 11-3).

Concernant les taux de changement annuels moyens (Annexe 11, Tableau 11-3), ils sont en baisse au printemps et en été et en hausse pour les deux autres saisons. En été, le principal mécanisme de production d’ozone s’effectue par photochimie, ceci suggère que la tendance négative est en accord et en relation avec la réduction des émissions de précurseurs d’ozone durant la période 1995-2003. La tendance croissante significative durant la période froide (Automne, Hiver) est probablement dû en partie au faible effet de destruction de l’ozone par NO, conséquence de la décroissance des émissions de NO_x au cours des années 90 (Ordóñez *et al.*, 2005). Cet effet est spécialement important dans les stations les plus exposées (Donon : + 1,41%.an⁻¹ (Hiver) et + 0,64%.an⁻¹ (Automne); Revin : + 2,38%.an⁻¹ (Hiver) et + 1,22%.an⁻¹ (Automne)) aux masses d’air provenant des régions émettrices (Benelux, Allemagne, Royaume-Uni, Pays du nord) (Chapitre V-2.3.1.1.2). Pour les NO_x, le taux de changement maximal (Annexe 11, tableau 11-22) est observé en hiver (- 7,1 %.an⁻¹). L’impact des politiques de réduction des émissions de NO_x est plus important en hiver (Chapitre V-2.2).

Tableau V-6.3 : Concentrations moyennes en Ozone, Taux de changement moyens et écarts types obtenus par le test Seasonal-Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1995-2003.

Concentrations moyennes saisonnières					
Période d’étude 1995-2003 (Nb de données : 524995)					
Hiver	$\mu\text{g.m}^{-3}$	63,1 ± 13,6	Été	$\mu\text{g.m}^{-3}$	75,3 ± 15,5
	% .an ⁻¹	+ 0,83 ± 1,0		% .an ⁻¹	- 0,36 ± 2,0
	Min % .an ⁻¹	- 1,84		Min % .an ⁻¹	- 2,51
	Max % .an ⁻¹	+ 2,38		Max % .an ⁻¹	+ 5,44
Printemps	$\mu\text{g.m}^{-3}$	81,0 ± 14,6	Automne	$\mu\text{g.m}^{-3}$	52,7 ± 14,3
	% .an ⁻¹	- 0,35 ± 1,6		% .an ⁻¹	+ 2,01 ± 0,9
	Min % .an ⁻¹	- 2,17		Min % .an ⁻¹	- 3,44
	Max % .an ⁻¹	+ 2,83		Max % .an ⁻¹	+ 6,15

Dans la bibliographie, nous avons répertorié cinq études (Tableau V-6.4) traitant des tendances saisonnières pour les concentrations moyennes en ozone en milieu rural. Les résultats sont assez disparates suivant les pays et les saisons sachant qu’en plus les périodes diffèrent notablement.

Tableau V-6.4 : Taux de changement saisonniers (%.an⁻¹) et écarts types observés pour les concentrations moyennes en ozone dans différentes stations rurales.

Tendances saisonnières en Ozone (%.an ⁻¹)					
Pays	Pologne (1 station)	40°N-50 °N	Mace Head (Irlande)	Crète (1 station)	Suisse (5 stations)
Période d’étude	1995-2005	1978-1991	1987-2003	1997-2004	1992-2002
Auteurs	Jaroslawski <i>et al.</i> , 2006	Reinsel <i>et al.</i> , 1994	Simmonds <i>et al.</i> , 2004	Gerasopoulos <i>et al.</i> , 2005	Ordóñez <i>et al.</i> , 2005
Hiver	+ 0,3 ± 1,6	- 0,43	+ 1,59	- 2,7	+ 2,6
Printemps	- 1,6 ± 1,3	- 0,42	+ 1,17	- 3,5	+ 1,3
Été	+ 1,7 ± 1,3	- 0,14	+ 1,23	- 3,4	- 0,1
Automne	+ 0,3 ± 1,6	ns	+ 1,89	- 2,6	+ 0,4

3. Relations entre Hydrocarbures Non Méthaniques (COVNM), Carbonylés, Oxydes d’azote, météorologie et Ozone

Même si les émissions de précurseurs de la pollution photochimique ont diminué en France (NO_x : $-2,8\%.\text{an}^{-1}$ et COVNM : $-3,8\%.\text{an}^{-1}$) et en Europe (NO_x : $-1,1\%.\text{an}^{-1}$ et COVNM : $-1,6\%.\text{an}^{-1}$) sur la période 1995-2003, une légère augmentation du niveau moyen en ozone est observée sur le plan national ($+0,6 \pm 1,3 \text{ \% an}^{-1}$). Les niveaux d’ozone peuvent demeurer au-dessus des seuils de vigilance, de 120 à 200 jours par an en zones rurales. Ceci met en avant une relation non linéaire entre les émissions de précurseurs et les concentrations d’ozone mesurées.

Afin d’étudier les relations entre l’ozone, les NO_x , les COVNM et la météorologie, nous avons choisi de considérer la station du Donon pour essayer d’expliquer et comprendre les tendances observées. Ces relations ont été étudiées par régression linéaire entre les teneurs mensuelles en COVNM, NO_x et O_3 . Les résultats sont récapitulés dans le Tableau V-7.1 et en Annexe 23 (seuls les $R^2 > 0,50$ sont mentionnés excepté pour les NO_x).

Tableau V-7.1 : Coefficients de corrélation entre teneurs logarithmiques mensuelles en ozone et divers COVNM, Carbonylés et NO_x

Log [O_3] = f(x)	Coefficients de détermination R^2
NO_x	0,34
Acétone	0,67
Acétylène	0,70
Benzène	0,64
Ethylène	0,75
Ethane	0,60
Formaldéhyde	0,65
Isoprène	0,72
Propane	0,50

3.1. Ozone et carbonylés

L’oxydation des COV non méthanique produit de l’ozone et des composés carbonylés. Les mesures en composés carbonylés sont effectuées à la station du Donon depuis 1994, à la station de Peyrusse Vieille depuis 2000 et à La Tardière depuis 2002. Du fait du caractère très récent des mesures au sein de ces deux dernières stations, nous nous intéresserons uniquement à la station du Donon. Le Tableau 10-23 (Annexe 10) donne la concentration moyenne des 14 composés mesurés. Ces composés représentent environ 97% de la composition volumique en carbonylés. Le terme « carbonylés restant » sera utilisé pour qualifier les composés carbonylés dont la concentration est proche ou égale à la limite de détection (concentrations annuelles inférieures à $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

La composition volumique de la masse d’air en composés carbonylés sur la période 1994-2003 au Donon est essentiellement donnée par : Acétone (43%), Formaldéhyde (22%), Acétaldéhyde (12%) et Ethylméthylcétone (9%), représentant donc 86% de l’ensemble des espèces. Une proportion de 85-95% est donnée pour des sites ruraux aux Etats-Unis et en Europe (Ciccioli *et al.*, 1999 ; Solberg *et al.*, 1996).

Si l’on étudie la corrélation qui existe entre les teneurs logarithmiques en ozone et en composés carbonylés, présentée en Annexe 26, sur la période 1997-2003, on obtient un coefficient de détermination R^2 de 0,70 pour le formaldéhyde et de 0,67 pour l’acétone. Ces deux résultats caractérisent bien le fait que l’acétone et le formaldéhyde, de part leur formation après oxydation de l’isoprène (Chapitre V-II-3.2), engendrent la formation d’O₃ par le biais du radical HO₂^{*}, produit conjointement. Donc, la formation de ces composés carbonylés a une influence indirecte sur la formation photochimique de l’ozone (Fehsenfeld *et al.*, 1992).

3.1.1. Tendances des principaux carbonylés

Sur la période 1994-2003, l’atmosphère du Donon totalise une concentration moyenne en composés carbonylés de $6,91 \pm 0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (médiane : $6,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Cette valeur est bien supérieure à celle observée en zones rurales en Norvège et en Grande Bretagne (Solberg *et al.*, 1996) avec une valeur proche de $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La tendance des niveaux moyens en carbonylés, calculée par le test de Mann-Kendall est de $-1,7 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-23).

3.1.1.1. L’acétone

L’acétone est l’un des composés oxygénés les plus abondants et il est le composé carbonylé majoritaire dans les trois stations du dispositif MERA. Fall (1999) montre qu’une source significative d’acétone en zone rurale provient du processus de décomposition de la végétation. Ceci expliquant le fait que ce composé soit présent en quantité importante et présent de jour comme de nuit. Les sources d’émission de l’acétone dans l’atmosphère sont très diverses (Singh *et al.*, 1994) : végétation terrestre (34,7%), échanges entre l’océan et l’atmosphère (28,3%), oxydation atmosphérique d’iso-alcanes (22%), oxydation atmosphérique de monoterpènes et de méthylbutenol (7,4%), feux de biomasse (4,6%), décomposition de plantes (2,1%) et utilisation de solvants et émissions automobiles (1,1%). L’acétone provient des émissions directes biogéniques et des émissions anthropiques primaires. L’acétone a une durée de vie longue (environ 1 mois) et peut être transporté sur de longues distances (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986). Le niveau moyen troposphérique sur la période 1994-2003 est de $2,95 \pm 0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ au Donon (médiane : $2,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Sur la période 1994-2003, une tendance décroissante significative des niveaux moyens en acétone (Annexe 10, Tableau 10-23) de $-3,8 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ est observée.

3.1.1.2. Le formaldéhyde

La concentration moyenne en formaldéhyde au Donon est de $1,53 \pm 0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur la période 1994-2003 (médiane : $1,34 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Au Donon, les niveaux mensuels moyens en formaldéhyde sont semblables à ceux rencontrés dans d’autres stations rurales durant la période 1994-2001 en Europe. Sur la période 1994-2003, une tendance croissante des niveaux moyens de $+ 3,6 \text{ \%}.\text{an}^{-1}$ est obtenue (Tableau 10-23). Cette augmentation est particulièrement visible et importante depuis 2001. Lee *et al.* (1995) montre que la décomposition photochimique du COV biogénique « isoprène » (Chapitre V-3.2.3) contribue à la formation de formaldéhyde. Par la suite, il sera montré que l’isoprène, augmentant au Donon, est en cohérence avec l’augmentation observée pour le formaldéhyde. Le formaldéhyde a une durée de vie de quelques jours, pouvant ainsi être transporté sur des distances de quelques kilomètres.

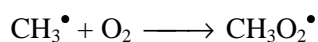
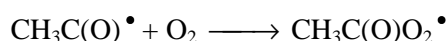
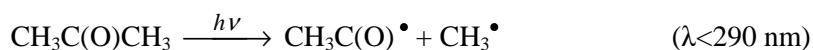
3.1.1.3. L’acétaldéhyde

Les concentrations moyennes en acétaldéhyde entre 1994 et 2003 sont de $0,86 \pm 0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (médiane : $0,81 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Au Donon, les niveaux moyens en acétaldéhyde sont semblables à ceux rencontrés dans d’autres stations rurales européennes. Sur la période 1994-2003, on obtient une tendance décroissante des niveaux moyens de $- 4,3 \text{ \%}.\text{an}^{-1}$ (Tableau 10-23).

▫ Des études menées aux Etats-Unis ont montré que l’acétaldéhyde et l’acétone pouvaient être formés à partir de la décomposition photochimique de composés émis par la végétation autres que l’isoprène tel le 2-méthyl-3-butène-2-ol mais aussi le 6-méthyl-5-heptène-2-one issu lui-même de la décomposition d’un monoterpène.

3.1.2. Contribution des Carbonylés dans la formation de l’ozone

L’acétone est l’un des composés oxygénés les plus abondants dans la troposphère et il est le composé carbonylé majoritaire dans nos trois stations. Dans la moyenne et haute troposphère, ce composé est photolysé sous l’action du rayonnement solaire suivant le mécanisme suivant :



Les effets du PAN sont importants sur la chimie des composés azotés et par voie de conséquence sur l’ozone. De plus, au cours du mécanisme de dégradation de l’acétone, des radicaux OH^\bullet et HO_2^\bullet sont produits. Or ces radicaux font partie du principal cycle de production d’ozone troposphérique (Folkins *et al.*, 2000; Brühl *et al.*, 2000) et sont les principaux oxydants de la troposphère.

3.2. Ozone et Composés Organiques Volatils Non Méthaniques

Les mesures des COVNM sont effectuées à la station du Donon depuis 1992, à Peyrusse Vieille depuis 1999 ainsi qu’à La Tardière depuis 2001. Du fait du caractère très récent des mesures au sein de ces deux dernières stations, nous nous intéresserons uniquement à la station du Donon et sur la période 1997-2003, période la plus complète en terme de données. Le Tableau 10-22 (Annexe 10) donne la concentration moyenne annuelle de 13 principaux COVNM, représentant environ 90% de la composition volumique en COVNM. Le terme « COV restant » sera utilisé pour les composés organiques volatils dont la concentration est proche ou égale à la limite de détection ($\text{LD} = 0,01$ ppb). Conventionnellement, la moyenne des valeurs $\text{LD}/2$ sera considérée afin d’effectuer les moyennes des composés dont les concentrations sont égales à la limite de détection. A l’image de l’interprétation de l’évolution des COV donnée par Lindskog *et al.*, (1995) et Solberg *et al.*, (1996), ces composés organiques volatils sont regroupés grâce à leur coefficient de corrélation :

- « **gaz naturel** » : éthane + propane, espèces fortement corrélées avec $R = 0,92$,
- « **vapeur essence** » : (n + iso) butanes + (n + iso) pentanes avec $R = 0,89$ entre les butanes et $R = 0,95$ entre les pentanes,
- « **Echappements** » : éthylène + acétylène + propène, composés liés aux véhicules à combustion, avec $R = 0,84-0,87$ entre l’éthylène et propène et entre éthylène et acétylène,
- **Les composés aromatiques** : corrélations significatives ($R = 0,85-0,95$) entre les différents composés aromatiques, benzène, toluène, xylènes et éthylbenzène,
- **L’isoprène** de source biogénique.

Du fait de l’existence d’une corrélation entre COV dans les groupes définis, Lindskog et Moldova suggèrent qu’il suffit de se restreindre à un unique composé par groupe pour l’analyse car ces COV ont un même comportement dans le temps. Les COVNM d’origine biogénique ou anthropique peuvent jouer un rôle essentiel dans les processus photochimiques de pollution de l’air se produisant dans la couche limite atmosphérique. En présence de concentrations élevées d’oxydes d’azote (NO_x) et sous des conditions météorologiques particulières (ciel dégagé, fort ensoleillement, température et pression atmosphérique élevées), ils sont susceptibles d’être à l’origine de la formation dans la troposphère de fortes concentrations d’ozone et de toute une série de polluants plus ou moins réactifs : peroxy acetyl nitrate ou PAN, aldéhydes, cétones, acides, particules.

Les principales émissions de COV anthropiques proviennent des combustions liées aux activités industrielles, aux transports, à la production d’énergie à partir des combustibles ... Les COV émis par la végétation comportent un large éventail de produits comprenant principalement des hydrocarbures, parmi lesquels l’isoprène et les monoterpènes sont considérés comme étant les plus abondants et les plus réactifs dans les processus photochimiques. A l’exception de ces derniers, tous les Autres Composés Organiques Volatils (ACOV) biogéniques comprennent des sesquiterpènes mais surtout des familles de composés oxygénés (aldéhydes, cétones, alcools, acides ...). Les estimations actuelles à l’échelle globale situent la source biogénique à environ 1150 Tg/an alors que la source anthropique serait 10 fois plus faible (Simon *et al.*, 2001). Les estimations biogéniques restent cependant très approximatives. La France, avec 140 000 km² environ de forêts, possède le potentiel émissif biogénique le plus important d’Europe hormis la Russie. Les valeurs des émissions annuelles à l’échelle nationale traduisent une émission isoprénique représentant environ 49% de l’émission totale du couvert forestier français, les émissions de monoterpènes et ACOV représentent sensiblement 37% et 14% respectivement (Simon *et al.*, 2001).

Cependant durant certaines périodes (juillet et août) et dans certaines régions (méditerranéennes); les émissions naturelles de COV peuvent largement dépasser les émissions de COV anthropiques. La conjonction de ces deux sources de COV peut conduire à un renforcement des phénomènes de pollution chimique et/ou photochimique. Ces processus peuvent dans certaines conditions jouer, au plan local ou régional, un rôle important dans les épisodes de pollution.

3.2.1. Tendances des concentrations moyennes en COVNM

Les taux de changement annuels de chaque famille de COVNM au Donon sur la période 1997-2003 sont mentionnés en Annexe 10 (Tableau 10-22). Sur la période 1997-2003, l’atmosphère du Donon contient en moyenne $6,46 \pm 2,5$ ppb de COVNM (médiane : 6,23 ppb). Le test de Mann-Kendall établit un taux de changement annuel des niveaux moyens en COVNM de $-2,4 \text{ \% an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-22).

3.2.1.1. Les alcanes

Sur la période 1997-2003, la teneur moyenne en alcanes au Donon est de 3,75 ppb (médiane : 3,86 ppb). La famille des alcanes est celle englobant le plus grand nombre de composés. Nous obtenons une tendance significative décroissante, entre 1997 et 2003, des niveaux moyens de $-2,9 \text{ \% an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-22).

3.2.1.1.1. L'éthane et propane

L'éthane est issu principalement de l'exploitation de gaz naturel et le propane est essentiellement dérivé des sources géogéniques comme l'éthane mais aussi des industries pétrochimiques (Klemp *et al.*, 1997). Entre 1997 et 2003, les teneurs moyennes en éthane et propane au Donon sont de $1,71 \pm 0,6$ ppb (médiane : 1,74 ppb) et de $0,67 \pm 0,1$ ppb (médiane : 0,14 ppb) respectivement. Le NABEL (2003) enregistre une teneur de 1,01 ppb en éthane et de 0,62 ppb en propane dans les stations suisses en 2002 alors que Roemer (1996) a déterminé en zones rurales aux Pays-Bas entre 1981 et 1991 une concentration moyenne de 3 ppb pour l'éthane et 1,1 ppb pour le propane. La concentration moyenne dans l'hémisphère Nord est de 5,4 ppb pour l'éthane et de 9 ppb pour le propane (Ciccioli *et al.*, 1999). Entre 1997 et 2003, les niveaux moyens en éthane augmentent au Donon de $+ 1,1 \text{ \% an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-22) et de $+ 1,1 \text{ \% an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-22) pour le propane. Roemer (1996) a obtenu un taux de changement moyen de $- 1,3 \text{ \% an}^{-1}$ pour l'éthane et de $- 1,2 \text{ \% an}^{-1}$ pour le propane dans des stations rurales aux Pays-Bas sur la période 1981-1991.

3.2.1.1.2. Les « vapeurs d'essence »

La teneur moyenne sur la période 1997-2003 au Donon en n-butane est de $0,39 \pm 0,1$ ppb (médiane : 0,33 ppb), $0,26 \pm 0,1$ ppb en iso-butane (médiane : 0,18 ppb), $0,11 \pm 0,1$ ppb en n-pentane (médiane : 0,11 ppb) et de $0,23 \pm 0,2$ ppb en iso-pentane (médiane : 0,18 ppb). En 2002, le NABEL (2003) enregistre une teneur moyenne de 0,30 ppb en n-butane, 0,16 ppb en iso-butane, 0,15 ppb en n-pentane et de 0,25 ppb en iso-pentane dans les stations rurales suisses. Roemer (1996) observe en zones rurales aux Pays-Bas entre 1981 et 1991, 0,90 ppb en n-butane, 0,40 ppb en iso-butane. Au Donon, sur la période 1997-2003, les taux de changement annuels obtenus sont $- 3,9 \text{ \% an}^{-1}$ pour le n-pentane, $- 5,3 \text{ \% an}^{-1}$ pour l'iso-pentane et $- 5,0 \text{ \% an}^{-1}$ pour le n-butane (Annexe 10, Tableau 10-22). Une tendance nulle pour l'iso-butane est observée. Derwent *et al.* (2003) ont donné un taux de changement moyen de $- 10,8 \text{ \% an}^{-1}$ pour le n-butane, $- 10,5 \text{ \% an}^{-1}$ pour l'iso-butane, $- 8,4 \text{ \% an}^{-1}$ pour le n-pentane et de $- 10,0 \text{ \% an}^{-1}$ pour l'iso-pentane dans des stations rurales en Angleterre (1990-2000). Roemer (1996) a obtenu un taux de changement moyen de $- 0,6 \text{ \% an}^{-1}$ pour le n-butane et $+ 0,8 \text{ \% an}^{-1}$ pour le iso-butane dans des stations rurales aux Pays-Bas entre 1981 et 1991.

3.2.1.2. Les alcènes

Sur la période 1997-2003, la teneur moyenne en alcènes est de 1,51 ppb (médiane : 1,26 ppb). La famille des alcènes englobe l'isoprène. Sur la période 1997-2003, les niveaux moyens en alcènes diminuent de $- 0,8 \text{ \% an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-22). Le niveau de signification de la famille des alcènes est le moins significatif du fait de l'évolution des teneurs en isoprène inverse de celle des autres alcènes composant cette famille.

3.2.1.2.1. L'éthylène

Sur la période 1997-2003, la teneur moyenne au Donon en éthylène est de $0,64 \pm 0,2$ ppb (médiane : 0,47 ppb). Ces teneurs sont supérieures aux teneurs moyennes observées par Ciccioli *et al.* (1999) en zone rurale dans l'hémisphère Nord avec 0,04-0,06 ppb mais inférieures aux teneurs observées en zones rurales aux Pays-bas sur la période 1981-1991 (Roemer, 1996) avec 2,40 ppb et en atmosphère urbaine des Etats-Unis (48-60 ppb). L'éthylène est caractéristique des échappements comme l'acétylène mais est aussi issu de sources naturelles tels que les plantes, sols et les océans (Ciccioli *et al.*, 1999). Sur la période 1997-2003, les niveaux moyens en éthylène diminuent au Donon de $-0,3 \text{ \% an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-22). Derwent *et al.* (2003) donnent un taux de changement moyen annuel de $-4,5 \text{ \% an}^{-1}$ dans des stations rurales anglaises sur la période 1990-2000 alors que Roemer (1996) a calculé une décroissance de $-2,7 \text{ \% an}^{-1}$ aux Pays-Bas entre 1981 et 1991.

3.2.1.2.2. L'isoprène

La teneur moyenne en isoprène au Donon est de $0,41 \pm 0,1$ ppb sur la période 1997-2003 (médiane : 0,22 ppb). En 2002, le NABEL (2003) enregistre une teneur moyenne de 0,03 ppb en isoprène dans les stations suisses. Au Donon, les niveaux moyens en isoprène augmentent entre 1997 et 2003 de $+1,7 \text{ \% an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-22).

3.2.1.3. Les alcynes

Sur la période 1997-2003, la teneur moyenne en alcynes est de 0,56 ppb (médiane : 0,51 ppb). La famille des alcynes englobe l'acétylène, le propyne et le but-1-yne. L'acétylène est considéré comme le traceur majeur du trafic automobile. Sur la période 1997-2003, les niveaux moyens en alcynes diminuent de $-3,1 \text{ \% an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-22). Il sera montré, par la suite, que cette forte diminution est en particulier due à la forte réduction des teneurs en acétylène dans l'air ambiant.

La teneur moyenne en acétylène au Donon est de $0,56 \pm 0,1$ ppb sur la période 1997-2003 (médiane : 0,49 ppb). Ces teneurs moyennes sont inférieures à celles observées par Roemer (1996) en zones rurales aux Pays-Bas entre 1981 et 1991 avec 1,20 ppb. L'acétylène est considéré comme le traceur majeur du trafic automobile. Sur la période 1997-2003, les niveaux moyens en acétylène diminuent au Donon de $-2,6 \text{ \% an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-22). Roemer (1996) donne un taux de changement moyen annuel de $-3,0 \text{ \% an}^{-1}$ dans des stations rurales aux Pays-Bas sur la période 1981-1991.

3.2.1.4. Les aromatiques

La teneur moyenne en aromatiques sur la période 1997-2003 au Donon est de 0,60 ppb (médiane : 0,33 ppb).

Cette famille est composée du benzène, de l'éthylbenzène, du toluène, du triméthylbenzène ainsi que des trois isomères du xylène, caractéristiques des essences pour moteurs. Entre 1997 et 2003, les niveaux moyens diminuent de $-4,4 \text{ \% an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-22).

3.2.1.4.1. Le benzène

Sur la période 1997-2003, la teneur moyenne en benzène au Donon est de $0,17 \pm 0,1$ ppb (médiane : 0,16 ppb). Par comparaison avec des mesures effectuées en Suisse en 2002 (NABEL, 2003) une teneur moyenne de 0,18 ppb de benzène est enregistrée. Le benzène est répertorié à la fois en tant que substance toxique et composé précurseur de l'ozone troposphérique. Sur la période 1997-2003, les niveaux moyens en benzène diminuent de $-3,2 \text{ \% an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-22) au Donon. Derwent *et al.* (2003) ont donné un taux de changement moyen de $-11,4 \text{ \% an}^{-1}$ dans des stations rurales en Angleterre sur la période 1990-2000. Le faible historique des mesures en benzène ne permet pas de voir significativement l'impact de la mesure réglementaire récente de la diminution du taux de benzène dans l'essence (1% en janvier 2001).

3.2.1.4.2. Le toluène

Concernant le toluène, sur la même période, la teneur moyenne au Donon est de $0,18 \pm 0,1$ ppb (médiane : 0,15 ppb). En 2002 (NABEL, 2003) une teneur moyenne de 0,26 ppb de toluène est mesurée dans les stations rurales suisses. Le toluène est répertorié comme traceur du trafic automobile. Entre 1997 et 2003, les niveaux moyens diminuent au Donon de $-4,7 \text{ \% an}^{-1}$ (Annexe 10, Tableau 10-22) alors que Derwent *et al.* (2003) donnent un taux de changement moyen annuel de $-8,6 \text{ \% an}^{-1}$ en Angleterre sur la période 1990-2000.

3.2.1.5. Bilan

▫ Les taux de changement négatifs les plus importants sont obtenus pour l'iso-pentane (-43%) et le n-butane (-40%) qui sont caractéristiques des « vapeurs d'essence ». Les composés aromatiques tels que le benzène (-24%) et le toluène (-36%) que l'on retrouve dans les essences à moteurs présentent des taux légèrement moins importants (Annexe 10, Tableau 10-22).

▫ Taux croissant pour l'éthane ($+6\%$) et le propane ($+7\%$) provenant de l'exploitation de gaz naturel, sources géogéniques.

▫ Taux croissant pour l'isoprène (13%), composé émis par la végétation et donc de source biogénique uniquement.

▫ Ces taux de changement et leur importance respective reflètent parfaitement la réduction des émissions de composés organiques volatils sur le plan national ainsi que la politique et le contrôle gouvernemental. Les émissions de COVNM en France ont diminué de 42% (Annexe 9, Tableau 9-1) sur la période 1990-2003 avec un taux de changement de - 2,4 % an⁻¹. Les baisses les plus sensibles (Annexe 9, Tableau 9-2) concernent les secteurs « Transformation d’énergie » et « Transport routier », elles traduisent les progrès obtenus dans le stockage et la distribution des hydrocarbures ainsi que l’équipement des véhicules routiers en pots catalytiques réduisant les quantités de COV dans les gaz d’échappement : ceci pouvant expliquer la forte réduction des teneurs en acétylène.

3.2.2. Contribution des COVNM dans la formation de l’ozone

Comme il a été vu précédemment, l’oxydation des COV conduit donc à une production d’ozone par le biais de la formation de radicaux. Les mécanismes d’oxydation des COV non méthaniques sont complexes et l’équation bilan peut s’écrire :



où m peut varier de 2 à 14 selon la nature de l’hydrocarbure.

Considérant les mesures effectuées au Donon sur la période 1997-2003, l’analyse de la corrélation avec l’ozone, à partir des concentrations logarithmiques, a montré que les coefficients de corrélation les plus élevés sont obtenus (Annexe 26 et Tableau V-7.1) avec l’acétylène, l’éthylène (caractéristiques des échappements), les deux composés d’origine géogénique (éthane et propane) et l’isoprène. En comparant les teneurs journalières en isoprène avec celles en ozone, le coefficient de détermination est significatif, $R^2 = 0,76$. Les composés caractéristiques des vapeurs d’essence ne présentent pas de corrélation significative avec les teneurs en ozone.

3.2.2.1. La chimie de l’isoprène

La production d’ozone en zones rurales peut être dominée par la chimie de l’isoprène (Lin *et al.*, 1991; Jobson *et al.*, 1994) et sa contribution dans la production d’ozone est supérieure à 13% (Biesenthal *et al.*, 1997). Si l’on se focalise sur l’isoprène, composé biogénique majeur impliqué dans de nombreuses problématiques environnementales, en particulier aux échelles locale et régionale, il participe à la production d’ozone troposphérique (Solmon *et al.*, 2004). Du fait de son caractère biogénique il sera possible d’évaluer la contribution des composés biogéniques dans la formation de l’ozone troposphérique. Selon Atkinson et Aschmann (1993) les réactions d’oxydation de l’isoprène peuvent s’effectuer de jour comme de nuit par les radicaux OH^\bullet (jour), NO_3^\bullet (nuit) et O_3 .

Ces réactions d’oxydation produisent du méthylvinylcétone, de la méthacroléine, des aldéhydes (formaldéhyde) et des radicaux HO_2^\bullet qui font partie du principal cycle de production d’ozone troposphérique, processus vus dans le Chapitre I (Folkins *et al.*, 2000 ; Brühl *et al.*, 2000).

L’acétone et le formaldéhyde, de part leur formation après oxydation de l’isoprène, engendrent la formation d’ O_3 par le biais du radical HO_2^\bullet , produit conjointement. Sur la période 1997-2003 au Donon, les tendances sont de $+ 1,7\% \text{an}^{-1}$ pour l’isoprène, $+ 2,0\% \text{an}^{-1}$ pour le formaldéhyde et de $+ 1,0\% \text{an}^{-1}$ pour l’ozone, ce qui est cohérent (Annexe 10, Tableau 10-22).

Un mécanisme possible de destruction de l’isoprène de nuit s’effectue via le radical NO_3^\bullet qui réagit rapidement (Atkinson, 1991). Ce radical est un oxydant majeur de nuit, il peut contribuer significativement à l’oxydation d’espèces hydrocarbonées pendant la nuit, en l’absence d’émissions de NO. Ceci est particulièrement vrai pour des composés insaturés comme l’isoprène et les terpènes. Dans les stations d’altitude, la couche de mélange est maximale en journée avec une certaine dilution et homogénéisation de l’isoprène occasionnant des concentrations moyennes plus faibles en journée. La nuit la hauteur de la couche de mélange diminue, d’où un confinement et des concentrations en isoprène plus élevées.

3.2.2.2. Relation Isoprène-Température-Ozone

Les émissions d’isoprène sont dépendantes de la température (Fehsenfeld *et al.*, 1992). En effet, les émissions d’isoprène augmentent avec la température. La Figure V-7.2 représente la relation exponentielle existante entre les concentrations logarithmiques journalières en isoprène et la température. Une forte corrélation entre les concentrations journalières en isoprène et les températures est obtenue.

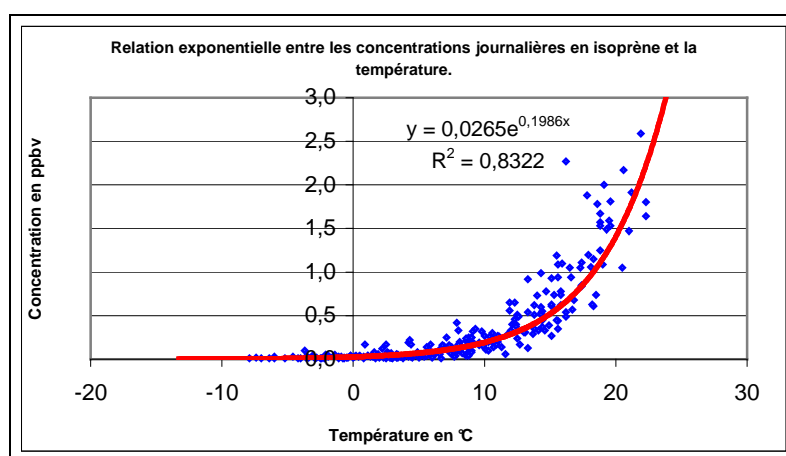


Figure V-7.2 : Relation entre les concentrations journalières en isoprène et la température au Donon entre 1999 et 2001.

Il existe donc bien une relation très significative entre les teneurs dans l’air en isoprène et les températures. La relation donnée ci-dessus indique qu’il existe une température moyenne journalière minimale d’environ 10°C à partir de laquelle il y a émission par les végétaux d’isoprène en quantité mesurable (> 0,01 ppb qui est la limite de détection). De même, il semble exister, une température seuil vers laquelle tendent les teneurs en isoprène quand la température augmente. Une corrélation existe entre l’isoprène et l’ozone et la corrélation obtenue entre la températures et l’isoprène est importante car une tendance croissante des températures moyennes est observée en France (Chapitre V-II-3.4) ce qui pourrait engendrer une hausse des émissions d’isoprène et donc une hausse des teneurs en ozone.

3.2.2.3. Contribution des autres COVNM dans la formation d’ozone

En différenciant les COV d’origine géogénique tels l’éthane, le propane et l’isoprène des COV d’origine anthropique, nous avons effectué, pour la station du Donon sur la période 1997-2003, une régression multiple afin d’établir une relation entre les teneurs en ozone et ces catégories de composés pour déterminer la contribution de chacun dans la formation de l’ozone troposphérique en zone rurale. Nous obtenons les relations suivantes :

- (1) $[O_3] = 68,95 + 7,75 [\text{composés bio-géogéniques}] - 2,38 [\text{composés anthropiques}]$
- (2) $[O_3] = 76,01 + 7,31 [\text{isoprène}] + 2,76 [\text{composés géogéniques}] - 1,77 [\text{composés anthropiques}]$
- (3) $[O_3] = 68,89 + 7,57 [\text{isoprène}] + 10,86 [\text{composés géogéniques}] + 2,13 [\text{vapeurs essence}] - 12,46 [\text{échappements}] - 3,53 [\text{composés anthropiques restant}]$

Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. $R^2 = 0,80$ pour l’équation (1), $R^2 = 0,82$ pour l’équation (2) et $R^2 = 0,89$ pour l’équation (3). Ce qui signifie que le modèle (1) explique 80% de la concentration en ozone.

Les composés bio-géogéniques contribuent majoritairement à la formation de l’ozone en zone rurale. En regardant l’évolution des teneurs en ozone et des différents COVNM sur la période 1997-2003 au Donon (Annexe 10, Tableau 10-22), le test de Mann-Kendall a établi des taux de changement annuels de + 1,1% an^{-1} pour l’éthane, + 1,1% an^{-1} pour le propane, + 1,7% an^{-1} pour l’isoprène et de + 1,0% an^{-1} pour l’ozone entre 1997 et 2003 (Chapitre V-II-3). Les teneurs en composés anthropiques (destruction d’ozone) diminuent sur cette même période.

3.3. Ozone et oxydes d’azote

Les courbes de régression, indiquées en Annexe 26, montre que le coefficient de corrélation entre les teneurs logarithmiques en ozone et celles en NO_x est de 0,34. En zones rurales, les teneurs en oxydes d’azote sont faibles et le rapport COV/NO_x joue un rôle prépondérant dans le processus de production et de destruction d’ozone. Plus le rapport est important, plus il y a production d’ozone (zone rurale). Pour le Donon et Peyrusse-Vieille, les tendances calculées sont indiquées dans le Tableau V-7.2 et montre la bonne concordance avec les variations observées en ozone.

Tableau V-7.2 : Tendances annuelles observées pour l’ozone au Donon et à Peyrusse-Vieille et tendances du ratio COV/NO_x dans ces deux stations.

	Donon (1997-2003)	Peyrusse Vieille (1999-2003)
Ozone	+ 1,0 % an ⁻¹	- 0,5 % an ⁻¹
COV/NO_x	1,82 à 1,60	1,27 à 1,38

Si nous calculons désormais ce ratio en fonction des saisons au Donon sur la période 1997-2003, tout en faisant un parallèle avec les tendances saisonnières obtenues pour l’ozone, on constate toujours cette bonne cohérence (Tableau V-7.3).

Tableau V-7.3 : Tendances saisonnières observées pour l’ozone au Donon et tendances du ratio COV/NO_x dans cette station.

	Donon (1997-2003)			
	Hiver	Printemps	Été	Automne
Ozone	+ 1,64 % an ⁻¹	+ 0,74 % an ⁻¹	+ 1,27 % an ⁻¹	+ 1,00 % an ⁻¹
COV/NO_x	1,11 à 0,64	0,94 à 0,86	1,93 à 0,98	1,50 à 1,02

Il a été montré précédemment l’effet probable des NO_x sur la production d’ozone. La tendance croissante de l’ozone durant la période froide doit être due au faible effet de destruction de l’ozone par NO, conséquence de la décroissance des émissions de NO_x au cours des années 90 (Ordóñez *et al.*, 2005). Cet effet est spécialement important dans les stations les plus exposées (Donon et Revin) aux masses d’air provenant des régions émettrices de NO_x (Benelux, Allemagne, Royaume-Uni, Pays du nord). Pour les NO_x, le taux maximal est observé en hiver (- 7,1 % .an⁻¹). L’impact des politiques de réduction des émissions de NO_x est plus fort en hiver, d’où une réduction maximale des teneurs en NO_x (Chapitre V-2.2) et une augmentation des teneurs en ozone par le faible effet de destruction de O₃ par NO.

3.4. Influence de la météorologie locale sur les concentrations en ozone

Si on considère les données horaires des concentrations en ozone et des paramètres météorologiques à la station du Donon pour l’année la plus complète 1999, la relation existante entre ces paramètres météorologiques et les concentrations en ozone peut être étudiée. Le Tableau V-7.4 présente la relation existante entre la température et les concentrations en ozone sur l’année, en hiver, en été et en journée sur la tranche horaire 8-20h au Donon en 1999. A partir des données annuelles horaires, on obtient :

Tableau V-7.4 : Relations linéaires existantes entre les paramètres météorologiques et les concentrations en ozone au Donon en 1999.

	$[O_3] = f(T)$	R	$T_{moyenne} (°C)$	$[O_3]_{moyenne} (\mu g \cdot m^{-3})$
Année	$Y = 1,3281x + 24,477$	0,69	7	79,8
Hiver	$Y = 0,6766x + 28,863$	0,40	2	59,9
Été	$Y = 1,4062x + 27,957$	0,56	14	95,8
Année 8-20h	$Y = 1,2631x + 29,131$	0,72	8	81,8
	$[O_3] = f(R')$	R	$R_v \text{ moyen } (mW/m^2)$	$[O_3]_{moyenne} (\mu g \cdot m^{-3})$
Année	$Y = 0,0989x + 27,668$	0,71	116	79,8
	$[O_3] = f(HR)$	R	$HR_{moyenne} (\%)$	$[O_3]_{moyenne} (\mu g \cdot m^{-3})$
Année	$Y = -0,5665x + 86,538$	0,66	86	79,8

R_y : rayonnement UV, T : température et HR : humidité relative.

Nous observons l’existence d’une corrélation entre la teneur en ozone, le rayonnement solaire, l’humidité relative et la température. La vitesse du vent peut aussi intervenir notamment dans les phénomènes de dilution et de concentrations en gaz polluants dans la masse d’air. Au Donon en 1999, les concentrations en ozone sont maximales pour une vitesse de vent $v \leq 4 \text{ ms}^{-1}$.

Les émissions biogéniques et de COV anthropiques augmentent avec la température, le cas de l’isoprène a été traité précédemment. De plus, l’augmentation de la décomposition thermique des PAN à températures élevées produit plus en ozone. Une corrélation positive et significative est obtenue entre le rayonnement et les concentrations d’ozone. La photolyse de NO_2 et d’autres composés comme l’ozone, les carbonyles et HONO mène à la formation de radicaux participant à la production d’ozone. En hiver, le mélange vertical, la destruction d’ozone par le NO et la déposition sèche engendrent des teneurs en ozone moins importantes. A l’automne et au printemps, les rapports de mélange de la vapeur d’eau augmentent la formation de radicaux OH^\bullet donnant des concentrations plus élevées en ozone quand les concentrations en NO_x sont élevées. Cependant, une faible humidité relative pourrait également être reliée à moins de nuages et donc plus de mélange vertical.

Afin de relier tous ces paramètres météorologiques avec les teneurs en ozone, une régression multiple a été effectuée à partir des données annuelles horaires.

Les équations de régression sont les suivantes :

$$1. [O_3]_{\text{année}} = (54,6 \pm 0,88) + (0,82 \pm 0,02).T - (0,27 \pm 0,01).HR + (0,003 \pm 0,001).R_y - (0,20 \pm 0,07).V$$

$$2. [O_3]_{\text{été}} = (67,44 \pm 1,85) + (1,17 \pm 0,06).T - (0,48 \pm 0,01).HR + (0,001 \pm 0,001).R_y - (0,14 \pm 0,13).V$$

$$3. [O_3]_{\text{hiver}} = (38,7 \pm 1,11) + (0,51 \pm 0,04).T - (0,08 \pm 0,01).HR + (0,004 \pm 0,001).R_y - (0,16 \pm 0,07).V$$

avec $[O_3]$ la concentration moyenne en ozone ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), T la température ($^{\circ}\text{C}$), HR l’humidité relative (%), R_y le rayonnement ($\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$) et V la vitesse du vent ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Le modèle (1) explique 52,2% de la concentration en ozone, l’équation (2) explique 58,3% et 58,5% pour l’équation (3). On observe de faibles contributions concernant le rayonnement qui aura peu d’influence sur les teneurs moyennes annuelles en ozone.

En appliquant les tests de Mann-Kendall et Seasonal Kendall aux données annuelles et saisonnières d’ozone et des trois principaux paramètres météorologiques au Donon sur la période 1997-2003, on obtient les tendances présentées dans les Tableaux V-7.5. Nous avons montré précédemment qu’il existait des corrélations entre les teneurs en ozone, T, R_y et HR. Lorsque T et R_y augmentent, les teneurs en ozone augmentent et lorsque HR augmente, les teneurs en ozone décroissent. A partir des données annuelles, les taux de changement annuels sont de $+0,70 \text{ \%}\cdot\text{an}^{-1}$ pour l’ozone, $+0,033 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{an}^{-1}$ pour T, $+0,57 \text{ \%}\cdot\text{an}^{-1}$ pour le rayonnement R_y alors que les valeurs d’Humidité Relative décroissent de $0,30 \text{ \%}\cdot\text{an}^{-1}$.

Tableaux V-7.5 : Tendances saisonnières observées pour l’ozone et différents paramètres météorologiques au Donon sur la période 1997-2003.

	Ozone ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					HR (%)				
	Année	Hiver	Printemps	Eté	Automne	Année	Hiver	Printemps	Eté	Automne
Moyenne	$75,2 \pm 3,2$	$64,3 \pm 5,2$	$90,3 \pm 4,1$	$90,6 \pm 11,6$	$55,2 \pm 2,4$	81 ± 3	84 ± 5	75 ± 4	78 ± 2	89 ± 3
%\cdot\text{an}^{-1}	+ 0,70	+ 1,41	+ 1,14	- 0,75	+ 0,64	- 0,30	- 0,85	- 0,10	0	+ 0,58

	T ($^{\circ}\text{C}$)					R_y (mW/m^2)				
	Année	Hiver	Printemps	Eté	Automne	Année	Hiver	Printemps	Eté	Automne
Moyenne	$7,7 \pm 0,7$	$1,2 \pm 1,1$	$8,7 \pm 3,6$	$14,8 \pm 1,2$	$5,8 \pm 3,5$	124 ± 23	71 ± 17	184 ± 35	189 ± 32	51 ± 18
%\cdot\text{an}^{-1}	+ 0,52	+ 8,33	+ 2,41	+ 0,88	- 1,21	+ 0,57	+ 2,33	- 1,13	+ 2,64	+ 2,40

Les changements climatiques, et en particulier l’augmentation de la température moyenne et de l’intensité du rayonnement, peuvent jouer un rôle considérable dans l’augmentation des teneurs en ozone. Il a été montré précédemment que les émissions d’isoprène étaient directement liées aux températures et qu’une augmentation des températures moyennes engendrerait une augmentation des émissions d’isoprène qui après oxydation produit une quantité non négligeable d’ozone.

4. Hypothèses sur les raisons des tendances observées

Derwent *et al.* (2004) ont utilisé un modèle 3D photochimique pour élucider les origines géographiques (stratosphère, Amérique du Nord, Asie et Europe) de l’ozone mesuré dans 21 stations en Europe en 1998 (incluant la station de Revin). Ainsi, nous avons pu calculer chaque contribution pour les teneurs mesurées à Revin.

4.1. Les changements des émissions de précurseurs

Les changements des émissions de précurseurs d’ozone affectent les niveaux moyens en ozone. L’augmentation des teneurs en méthane est responsable de l’augmentation des niveaux d’ozone troposphérique aux moyennes latitudes nord et cette augmentation est estimée à 3-4% sur les 25 dernières années (Fusco et Logan, 2003). Or en France, ces émissions sont de 2775 Kt en 2003 et une diminution de 13% de ces émissions est observée entre 1990 et 2003 mais de 0% entre 1990 et 1996 (CITEPA, 2005).

Les composés bio-géogéniques (éthane, propane et isoprène) contribuent majoritairement à la formation de l’ozone en zone rurale (Chapitre V-II-3.2.3.3.). Au Donon, les teneurs en ozone augmentent sur la période 1997-2003 et on observe une augmentation des teneurs uniquement pour l’isoprène et les deux composés géogéniques. Le test de Mann-Kendall établit des taux de changement annuels de + 1,1%an⁻¹ pour l’éthane, + 1,1%an⁻¹ pour le propane, + 1,7%an⁻¹ pour l’isoprène et de + 1,0%an⁻¹ pour l’ozone entre 1997 et 2003. L’acétone et le formaldéhyde, de part leur formation après oxydation de l’isoprène, engendrent la formation d’O₃ par le biais du radical HO₂[•], produit conjointement (Chapitre V-II-3.1.2.). Un coefficient de détermination de 0,70 a été obtenu entre les teneurs en O₃ et celles en formaldéhyde et de 0,67 entre l’O₃ et l’acétone. Sur la période 1997-2003 au Donon, les taux de changements sont de + 1,7%an⁻¹ pour l’isoprène, + 2,0%an⁻¹ pour le formaldéhyde et de + 1,0%an⁻¹ pour l’ozone.

En zone rurale, nous avons montré que c’est le rapport COV/NO_x qui détermine les conditions de production de l’ozone. La tendance croissante des teneurs en ozone durant la période froide doit être due à une moindre destruction de l’ozone par NO, conséquence de la décroissance des émissions de NO_x au cours des années 90 (Ordóñez *et al.*, 2005). Cette effet est spécialement important dans les stations les plus exposées (Donon et Revin) aux masses d’air provenant des régions émettrices de NO_x (Benelux, Allemagne, Royaume-Uni, Pays du nord).

4.2. Les échanges strato-troposphériques

L’influence des échanges strato-troposphériques est une cause possible du changement des niveaux moyens en ozone. Approximativement 10% de l’ozone troposphérique a une origine stratosphérique (Fusco et Logan, 2003). L’ozone d’origine stratosphérique représente 18% des teneurs mesurées dans les stations européennes et 20% de celles mesurées à Revin (Tableau V-7.6). Les fortes tendances positives observées dans les deux stations d’altitude (Iraty et le Casset) indiquent que les échanges entre la haute troposphère et la basse stratosphère ainsi que leurs changements doivent être cruciaux. La contribution stratosphérique est maximale au printemps et durant l’été, l’apport d’ozone stratosphérique est négligeable.

4.3. Le transport intercontinental

Le transport intercontinental apparaît être un facteur important pouvant expliquer les tendances observées (Fusco et Logan, 2003). Des études récentes (Derwent *et al.*, 1998) ont mis en avant que le transport intercontinental des polluants provenant d’Amérique du Nord et d’Asie engendrait un apport important d’ozone au sein des stations européennes et françaises (Tableau V-7.6). Par exemple, L’ozone produit en Amérique du Nord représente 20% des teneurs mesurées dans les stations européennes et 23% de celles mesurées à Revin. Donc, les transports inter-continentaux provenant d’Amérique du Nord et d’Asie combinés, sont une source importante de l’ozone mesuré en Europe comparé à la contribution de la stratosphère. Derwent *et al.* (2004) ont aussi étudié la sensibilité du modèle à des changements dans les émissions de NO_x et CO.

Sur la période 1990-2003, le test de Mann-Kendall a permis d’établir les tendances à la baisse des émissions de précurseurs d’ozone. Nous obtenons une décroissance des émissions de NO_x, COVNM et CO en Europe d’environ - 22%, - 31% et - 40% respectivement. En Amérique du Nord, les tendances sont de + 18% pour les NO_x, - 15% pour les COVNM et - 13% pour CO (Annexe 4) et en Asie, sur la période 1990-2000, Chan *et al.* (2004) ont observé une augmentation de 35% pour les NO_x, + 12% pour les COVNM et - 10% pour CO.

Tableau V-7.6: Contribution (%) selon l’origine géographique de l’ozone mesuré dans 21 stations européennes en 1998

	Ensemble des stations européennes	Revin
Strato-troposphérique	18	20
Europe	50	43
Amérique du Nord	20	23
Asie	11	12

Par exemple, la réduction des teneurs en ozone calculée à partir d’un scénario de diminution de 50% des émissions de NO_x en Amérique du Nord (Tableau V-7.6) varient de 10 à 25% dans les stations européennes et cette réduction est de 15% à Revin.

Tableau V-7.6 : Réduction des concentrations en ozone observée (%) due à une diminution de 50% en NO_x ou CO selon l’origine géographique en 1998

	- 50% de NO _x			- 50% de CO		
	Nord Amérique	Asie	Europe	Nord Amérique	Asie	Europe
Europe	- 10 à - 25	- 6 à - 20	- 7 à - 16	- 1,7 à - 3,0	- 1,8 à - 3,0	- 2,3 à - 3,2
Revin	- 15	- 14	- 12	- 2,1	- 2,0	- 2,9

A contrario, une augmentation de 50% des émissions de précurseurs (NO_x et CO) en Amérique du Nord engendrerait une augmentation des teneurs en ozone de + 21% dans les stations européennes et de + 20% à Revin. L’augmentation des teneurs en ozone due à une augmentation de 50% des émissions de précurseurs en Asie serait de 22% dans les stations européennes et de 23% à Revin.

Ces effets sont plus prononcés durant le printemps quand l’activité des fronts chauds est maximale et le transport venant de l’ouest prépondérant. Les sources intercontinentales influencent les différentes régions de l’Europe à échelles spatio-temporelles différentes et ces variations saisonnières peuvent aider à expliquer les différents cycles saisonniers de l’ozone observés en France et en Europe.

Sachant aussi que la contribution stratosphérique est maximale au printemps, les apports originaires d’Europe sont maxima en milieu d’été et le transport intercontinental provenant d’Amérique du Nord et d’Asie est maximal en fin d’été et à l’automne respectivement. L’augmentation des teneurs d’ozone observée à l’automne en France peut donc trouver son origine dans l’augmentation des émissions de précurseurs en Asie et en Amérique du Nord. De même, la baisse des émissions de précurseurs en Europe est en accord avec la réduction des teneurs en ozone en été où le principal mécanisme de production d’ozone s’effectue par photochimie.

4.4. Les changements climatiques

Il existe une corrélation entre la teneur en ozone, le rayonnement solaire, l’humidité relative et la température. A partir des données annuelles, le test de Mann-Kendall appliqué aux données du Donon établit un taux de changement annuel pour l’ozone de + 0,70 %.an⁻¹, les températures T croissent de 0,033 °C.an⁻¹, + 0,57 %.an⁻¹ pour le rayonnement R_y alors que les valeurs d’Humidité Relative décroissent de - 0,30 %.an⁻¹. Les changements climatiques, et en particulier l’augmentation de la température moyenne et de l’intensité du rayonnement, semblent donc jouer un rôle considérable dans l’augmentation des teneurs en ozone.

Ces hypothèses doivent être interprétées avec prudence car, sur la courte période considérée, les variations climatiques et changements inter-annuels doivent jouer un rôle important. Pour conclure nous pouvons dire qu’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 « cocktail » générant l’ozone n’agit pas de manière linéaire, ce qui peut aboutir à des situations paradoxales. Des baisses d’émissions de précurseurs peuvent s’accompagner d’une hausse des concentrations en 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 (Elichegaray *et al.*, 2002). Bien que la littérature scientifique fasse état d’une augmentation constante des concentrations en ozone troposphérique de fond depuis un siècle, il n’est pas encore possible, sur la base unique des séries chronologiques de concentrations en ozone relevées dans les réseaux de surveillance de la qualité de l’air 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.

CONCLUSIONS
et
PERSPECTIVES

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.

Mon travail de thèse a consisté à rechercher l'existence ou non de tendances statistiquement significatives de l'évolution des précurseurs d'ozone et des pluies acides, ainsi que de la chimie des précipitations et des teneurs moyennes en ozone en milieu rural. Cette étude a pu être réalisée à partir des 5.000.000 de données du dispositif MERA sur la période 1990-2003, comprenant des mesures d'ozone, de précipitations, de COVNM, de composés carbonylés, de dioxyde de soufre, de soufre particulaire, d'oxydes d'azote et de paramètres météorologiques. Deux tests statistiques ont été utilisés afin de détecter et d'estimer les tendances au sein de séries chronologiques. La procédure est basée sur le test non paramétrique de Mann-Kendall pour détecter l'éventuelle tendance et sur la méthode non paramétrique de Sen pour en estimer la magnitude. Ces deux tests ont été appliqués aux données annuelles, saisonnières et mensuelles pour la détection et l'estimation de tendances. Des taux de changement annuels, saisonniers et mensuels ont été obtenus avec un intervalle de confiance à 99%.

L'examen général de ces résultats préliminaires permet de dégager quelques éléments d'informations sur les tendances interannuelles ou sur la période de mesure. Les principaux résultats présentés ci-après concernent uniquement les concentrations moyennes nationales, intégrant les mesures de l'ensemble des sites MERA. Une comparaison avec les tendances observées dans les autres pays est présentée dans les Tableaux 1 à 3 sur les mêmes paramètres de mesures et a été traitée dans ce mémoire.

Sur la période 1990-2003, la concentration moyenne en **SO₂ dans l'air ambiant** est de $1,50 \pm 1,3 \mu\text{gS.m}^{-3}$ et celle en **sulfates particuliers** de $0,87 \pm 0,4 \mu\text{gS.m}^{-3}$. Ces concentrations moyennes présentent un taux de changement de $-6,4 \pm 2,8 \text{ \% an}^{-1}$ et de $-4,4 \pm 2,3 \text{ \% an}^{-1}$ pour le SO₂ et les sulfates particuliers respectivement. Les teneurs en SO₂ les plus élevées sont rencontrées durant les mois d'automne-hiver alors que c'est au printemps que nous avons observé les teneurs maximales en sulfates particuliers. L'impact des politiques de réduction des émissions de SO₂ anthropiques est plus fort en hiver. La réduction maximale des teneurs en SO₂ en hiver implique, après oxydation, une réduction maximale des teneurs en sulfates particuliers au printemps. Les concentrations en SO₂ dans l'air ambiant diminuent plus fortement que les émissions de SO₂ ($-3,3 \text{ \% an}^{-1}$).

La combinaison des fortes réductions des émissions de SO₂ dans les pays limitrophes, les pays de l'Est (transport à longue distance) et en France en sont la principale explication. Ces réductions d'émissions sont principalement à imputer aux secteurs « Transformation d'énergie » et « Industries manufacturières ».

La concentration moyenne en **NO_x dans l'air ambiant** à Peyrusse-Vieille, seule station étudiée dans cette étude, est de $13,70 \pm 3,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ sur la période 1996-2003. Ces concentrations moyennes annuelles diminuent de $- 6,3 \text{ \%}\cdot\text{an}^{-1}$. Les teneurs les plus élevées sont rencontrées en hiver et les minimales en été. L'impact des politiques de réduction des émissions de NO_x est plus fort en hiver où il y a une réduction maximale des teneurs en NO_x. Les teneurs en NO_x sont liées en particulier aux secteurs « Transports routiers » et « Industries manufacturières » qui montrent des taux de réduction sur la période 1990-2003 importants.

Le **pH moyen des précipitations** en France sur la période 1990-2003 est de $5,07 \pm 0,1$. Le dépôt moyen en H⁺ est de $9,02 \pm 2,0 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{an}$. Les valeurs de pH sur la période 1990-2003 présentent une tendance décroissante de $- 0,025 \pm 0,02 \text{ unitépH}\cdot\text{an}^{-1}$ et le nombre d'événement très acides décroît plus vite que le pH moyen. Sur la même période, les dépôts moyens en H⁺ présentent un taux de $+ 4,3 \pm 2,9 \text{ \%}\cdot\text{an}^{-1}$. L'année 1996 se démarque des autres années par son caractère acide, phénomène également relevé en Europe Centrale notamment. Les pH les plus acides sont rencontrés au printemps, coïncidant avec le maximum des espèces acides présentes dans l'atmosphère. Pour les pH moyens un taux croissant est observé au printemps, devant être mis en parallèle, avec un taux maximum croissant des ions nss-Ca²⁺. Le taux minimal, pour les pH, est observé à l'automne, en parallèle avec le taux décroissant maximum obtenu pour les ions NH₄⁺ et le taux décroissant des ions nss-Ca²⁺. Le pH diminue alors que les émissions de composés acidifiants diminuent. Cette observation semble être corrélée à la diminution en cations basiques et NH₄⁺. Une explication supplémentaire de cette observation doit probablement provenir des aérosols acides.

Sur la période 1990-2003, les concentrations moyennes nationales en **SO₄²⁻ et nss-SO₄²⁻ dans les précipitations** sont de $0,50 \pm 0,10 \text{ mgS}/\text{L}$ et de $0,43 \pm 0,10 \text{ mgS}/\text{L}$ respectivement avec des taux de changement de $- 3,0 \pm 1,6 \text{ \%}\cdot\text{an}^{-1}$ et $- 3,3 \pm 0,6 \text{ \%}\cdot\text{an}^{-1}$. Le dépôt moyen en SO₄²⁻ est de $450 \pm 100 \text{ mgS}/\text{m}^2/\text{an}$ et de $431 \pm 101 \text{ mgS}/\text{m}^2/\text{an}$ en nss-SO₄²⁻. Sur la même période, les dépôts moyens en SO₄²⁻ diminuent de $- 2,2 \pm 2,2\% \cdot \text{an}^{-1}$ et de $- 2,4 \pm 1,2\% \cdot \text{an}^{-1}$ pour nss-SO₄²⁻. Les concentrations en SO₂ ainsi que la réduction de ses émissions sont maximales en hiver, ceci pouvant expliquer la réduction maximale des teneurs en sulfates observée en hiver. Pour les dépositions, le taux décroissant est maximum en hiver même si la pluviométrie augmente. Les réductions reflètent la diminution des émissions de SO₂ en particulier dans les secteurs « Transformation d'énergie » et « Industries manufacturières ».

La concentration moyenne nationale en **NO₃⁻ dans les précipitations** est de $0,29 \pm 0,10$ mgN/L et le dépôt moyen en NO₃⁻ est de 267 ± 49 mgN/m²/an. Ces concentrations moyennes en NO₃⁻ présentent un taux de $- 1,3 \pm 2,4\% \cdot \text{an}^{-1}$ et de $0 \pm 2,8\% \cdot \text{an}^{-1}$ pour les dépôts moyens. Les émissions de NO_x ont diminué de 33% sur la période 1990-2003 et la réduction des concentrations en NO₃⁻ est due principalement à la réduction des émissions de NO_x dans le secteur « Transport routier ». L'importance relative des nitrates, par rapport aux sulfates, dans les précipitations augmente de 51 % en moyenne sur la période 1990-2003. Les concentrations et dépositions en NO₃⁻ les plus élevées sont rencontrées durant le printemps. Concernant les taux de changement annuels moyens pour les concentrations en NO₃⁻, le taux maximal est observé durant l'été et le taux minimal en hiver. Les réductions importantes en hiver sont à mettre en parallèle avec les concentrations maximales en NO_x et leurs taux de réduction maximums.

La concentration moyenne nationale en **NH₄⁺ dans les précipitations** est de $0,50 \pm 0,20$ mgN/L et le dépôt moyen sur la période 1990-2003 est de 479 ± 201 mgN/m²/an. Ces concentrations moyennes décroissent de $- 5,4 \pm 5,2 \% \cdot \text{an}^{-1}$ et $- 4,0 \pm 4,1\% \cdot \text{an}^{-1}$ pour les dépôts moyens. Les concentrations et dépositions en NH₄⁺ les plus élevées sont rencontrées au printemps et en été. Le taux de changement maximal est observé durant la période froide et le taux minimal en été où les émissions de NH₃ sont les plus importantes par volatilisation. Ces résultats ne sont pas en accord avec l'augmentation des émissions de NH₃ de 2% sur la même période mais, pour cet élément, à la fois le calcul des émissions est difficile à déterminer compte tenu du caractère diffus des émissions de NH₃ et la représentativité chimique (chaîne du froid non assurée, délai d'analyse, changement analytique...) laisse présager à des incertitudes plus élevées.

La notion de **Potentiel Acidifiant** a été introduite lors de cette thèse à partir des travaux existants de Brydges *et al.*. Une reformulation plus adéquate de ce potentiel acidifiant a été établie afin de mieux caractériser les précipitations dans chacune des stations du dispositif. La formulation, dite de Brydges *et al.*, considère l'équilibre en les ions nss-SO₄²⁻ acidifiants et les ions nss-Ca²⁺ et nss-Mg²⁺ neutralisants, alors que celle déterminée dans ce mémoire considère les apports en ions NO₃⁻ et nss-Cl⁻ comme acidifiants et les ions nss-K⁺ dans la part neutralisante. À l'heure actuelle, le soufre est en passe de perdre sa position de principal acidifiant car la part relative attribuée aux composés azotés est en augmentation, de ce fait, il faut considérer l'apport en ions nitrates. De plus, une part des ions Cl⁻ a une origine anthropique et donc, ne pas considérer la fraction non marine des ions Cl⁻ engendre une erreur.

Les résultats obtenus par cette nouvelle formulation, appliquée aux données des stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003, ont montré qu'un gradient positif Sud-Nord des potentiels acidifiants existait en France et en Europe de l'Ouest, soit une faible capacité de neutralisation dans la moitié Nord et une capacité de neutralisation associée à la région méditerranéenne.

Le taux de changement annuel moyen est de $-0,31 \pm 1,38 \text{ meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$. La part acidifiante décroît de $-0,26 \pm 1,40 \text{ meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ alors que la part neutralisante diminue $-0,06 \pm 0,52 \text{ meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$. La capacité de neutralisation des stations MERA devient donc de plus en plus grande. Nous pouvons ainsi estimer et évaluer les impacts des politiques gouvernementales de réduction des émissions et des programmes de contrôle pour s'assurer qu'ils protègent réellement les écosystèmes.

Ce potentiel sera particulièrement utile comme paramètre d'entrée à des modèles de simulation mais aussi prédictifs utilisant des scénarii divers de réduction d'émissions de SO_2 par exemple. De plus, il est possible de voir, « au travers » de cet indice, l'évolution de la part acidifiante et celle de la part neutralisante séparément. Les potentiels acidifiants pourront être par la suite comparés avec les cartes de charges critiques en composés acidifiants. Par cet indice on peut aussi quantifier l'impact des politiques de réduction des émissions sur les écosystèmes. Les résultats sont concluants pour le soufre dont la réduction des émissions semble avoir été suivie par une réduction de l'acidification d'écosystèmes à travers l'Europe.

► **Ce n'est pas l'acidité en tant que telle mais bien le Potentiel Acidifiant et les interactions entre composés qu'il y a lieu de prendre en compte *in fine* pour mesurer l'impact de la pollution transfrontière.**

L'analyse des tendances a ensuite été appliquée aux mesures d'**ozone** mesurées dans le dispositif MERA depuis 1998 dans neuf stations. Les résultats montrent pour les stations d'altitude ($>1000\text{m}$) une augmentation pour tous les paramètres de calcul choisis (concentrations moyennes, médianes, P.98, maxima journaliers et nombre de dépassements du seuil $65 \mu\text{g/m}^3$). Une augmentation des concentrations moyennes de $+0,65 \text{ \%an}^{-1}$ a été observée dans le Nord-Est, de $+1,5$ à $+2,0 \text{ \%an}^{-1}$ dans les stations d'altitude et une diminution de 1 à $1,5 \text{ \%an}^{-1}$ dans les autres stations. Les médianes sont moins sensibles aux changements en émissions de précurseurs et la réduction des P.98 doit être attribué aux réductions des émissions en NO_x et COVNM. Les concentrations sont maximales au printemps et plus particulièrement au mois de mai. Les taux croissants en période froide doivent être rapprochés au faible effet de destruction de l'ozone par NO. Les tendances décroissantes en période chaude, où la production par photochimie est omniprésente, sont en accord avec la réduction des émissions de précurseurs. 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 nous comparons avec d'autres sites en Europe comme à Mace Head (Irlande) une tendance à la hausse de $+1,5 \text{ \%an}^{-1}$ a été calculée entre 1987 et 2003.

Les séries chronologiques sont relativement récentes et les tendances observées sont dominées par les variations météorologiques. Au niveau national, il existe une relation non linéaire entre les émissions en précurseurs et les concentrations d'ozone mesurées. Les niveaux de fond en ozone sont associés aux émissions de précurseurs mais aussi à la photochimie à échelle locale, régionale, grande échelle et au transport transcontinental. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces tendances : les changements des émissions de précurseurs d'ozone, l'influence des échanges strato-troposphériques, le transport intercontinental, les changements climatiques, le rapport COV/NO_x, l'augmentation des émissions des composés bio-géogéniques (éthane, propane et isoprène), de l'acétone et du formaldéhyde, contribuant majoritairement à la formation de l'ozone en zone rurale. Le taux croissant des teneurs en O₃ durant la période froide doit être due au faible effet de destruction de l'ozone par NO, conséquence de la décroissante des émissions de NO_x au cours des années 90.

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. Si les émissions de précurseurs de la pollution photochimique ont diminué en France sur la période 1995-2003 : - 2,8%.an⁻¹ pour les NO_x et - 3,8%.an⁻¹ pour les COVNM et en Europe : - 1,1%.an⁻¹ pour les NO_x et - 1,6%.an⁻¹ pour les COVNM, nous observons une légère augmentation du niveau moyen en ozone sur le plan national (+ 0,6 ± 1,3 %.an⁻¹) 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. 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 depuis un siècle, il n'est pas encore possible, sur la base unique des séries chronologiques de concentrations d'ozone mesurées en réseaux d'en conclure que celles ci présentent significativement une tendance ascendante ou non. Il reste encore délicat de comprendre les évolutions de l'ozone de ces dernières années.

Le but ultime de l'étude des séries chronologiques est de pouvoir faire des prévisions à partir de données historiques. Etre capable de prévoir de façon optimale est utile et très important. La prévision est basée sur un modèle ajustant les observations historiques d'une série temporelle. Cette étude permettra de faire des prévisions subjectives par extrapolations linéaires grâce aux taux de changements annuels, saisonniers et mensuels.

Une **classification des stations** est une étape indispensable à toute stratégie de surveillance de la pollution atmosphérique, afin d'effectuer par la suite une spatialisation des niveaux de concentration en polluant.

L'étude menée à partir des données logarithmiques de concentrations moyennes pondérées du volume de pluie et de dépositions humides a permis de définir 3 classes distinctes et 2 stations isolées et de déterminer des profils chimiques des stations. L'ion H^+ domine les profils chimiques des stations du Nord, NH_4^+ domine les profils chimiques des stations de la moitié Ouest et l'ion Ca^{2+} domine les profils chimiques du pourtour méditerranéen. L'analyse factorielle a permis de déceler deux dominantes (marine et neutre) dans la composition chimique des précipitations sur la période 1990-2003. La composante marine semble donc influencer la composition des précipitations de l'ensemble des stations et son influence est maximale dans les stations proches du littoral et s'atténue lorsqu'on s'éloigne de la côte ouest. La composante neutre domine la composition chimique des précipitations des stations de l'est, du centre et d'altitude. La géostatistique (« kriging ») est un outil au service de la spatialisation des niveaux de concentration en polluant.

L'amélioration considérable de la surveillance de la Pollution Atmosphérique suscitée par la LAURE induit de facto un accroissement très important du volume de données et d'informations sur la qualité de l'air. Le maintien de cet effort à l'avenir se traduira par un allongement progressif des séries chronologiques. La population de données augmentant, il deviendra possible notamment de dégager des tendances d'évolution des concentrations de plus en plus significatives pour de nombreux polluants et en particulier l'ozone et de faire des prévisions avec une fiabilité de plus en plus grande. L'effet spécifique des mesures de réduction des émissions de composés précurseurs pourra ainsi être évalué.

Récapitulatif sur l'analyse de tendances en zones rurales observées depuis 1976 dans divers pays

Tableau 1 : Tendances des concentrations dans l'air.

PAYS	AUTEURS/ANNEE	CONCENTRATIONS DANS L'AIR							
		SO ₂	NO _x	NO	NO ₂	S _{part}	COV	NH ₃	O ₃
Allemagne	Low <i>et al.</i> (1990)- Fricke et Beilke (1993)- Schink <i>et al.</i> (1996)- Marín <i>et al.</i> (2001)- Gauger et Anshelm (2003)- Zimmermann <i>et al.</i> (2003).	↓	↓	↓	↓	↓			↑
Angleterre	Atkins et Lee (1995)-Gardner <i>et al.</i> (2000)- Marín <i>et al.</i> (2001)- Derwent <i>et al.</i> (2003)- Hayman <i>et al.</i> (2004)	↓	↓		↑	↓	↓		↓
Canada	Dillon <i>et al.</i> (1998)-Vingarzan <i>et al.</i> (2004).	↓	→						↑
Chine	Wang (1995).	↑	↑						
Danemark	Roemer (1996)-Hovmand et Kemp (1996)- Marín <i>et al.</i> (2001).								↑
Espagne	Avila (1996)- Rodriguez-Puebla <i>et al.</i> (1998)- Marín <i>et al.</i> (2001)-Mosmann (2004).					↓			↑
Etats-Unis	Angell et Korshover (1983)- Logan <i>et al.</i> (1985)- Dillon <i>et al.</i> (1988)- Dennis <i>et al.</i> (1990)- Lynch <i>et al.</i> (1995)- Fay <i>et al.</i> (1999)-Holland <i>et al.</i> (1999 et 2004)-Shannon <i>et al.</i> (1999)-Nilles et Conley (2001)- Kelly <i>et al.</i> (2002)-EPA- Lehmann <i>et al.</i> (2005).	↓	↓			↓	ns	↑	↑
France	Elichegaray <i>et al.</i> (2002)- Cette étude (2006)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑↑
Finlande	Roemer (1996) -Ukonmaanaho <i>et al.</i> (1998)- Marín <i>et al.</i> (2001)- Ruoho-Airola <i>et al.</i> (2003)- Vuorenmaa (2004).	↓			↓	↓		↓	↓
Irlande	De Leeuw <i>et al.</i> (2000)								↑
Japon	Logan <i>et al.</i> (1985)- Oltmans <i>et al.</i> (1994)- Fujita <i>et al.</i> (2001)-Seto <i>et al.</i> (2002).								↑
Lettonie	Ministère de l'Environnement et du Développement Régional.				↓	↓	ns		ns
Norvège	Roemer (1996)-Torseth <i>et al.</i> (1999)- Kvaalen <i>et al.</i> (2002).					↓			↑
Pays Bas	Erisman <i>et al.</i> (1989)-Ruijgrok et Römer (1992)-Roemer (1996).					↓			↓
République Tchèque	Hunová <i>et al.</i> (2004).	↓	↓				↓		↑
Suède	Roemer (1996) -Marín <i>et al.</i> (2001).								↓
Suisse	Logan <i>et al.</i> (1985)-Widmann <i>et al.</i> (1997)- Fuzzi (1997)-Brönnimann <i>et al.</i> (2000,2002)- Marín <i>et al.</i> (2001)-NABEL (2002).	↓	↓	↓			↓		↑
Turquie	Tayanç (2000).	↑							

- ↑ ↓ → : tendance à l'augmentation, diminution, constance à moyen terme.
- ns : tendance non significative.

Tableau 2 : Tendances pour les concentrations dans les précipitations.

Pays	Auteurs/Année	Concentrations dans les précipitations									
		pH	H ⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻
Allemagne	Fricke et Beilke (1993)- Schink <i>et al.</i> (1996)- Marín <i>et al.</i> (2001)- Gauger et Anshelm (2003).	↑	↓			↓					
Angleterre	Atkins et Lee (1995)- Raper <i>et al.</i> (1996)- Miller <i>et al.</i> (2000)-Marín <i>et al.</i> (2001)-Hayman <i>et al.</i> (2004).	↑	↓	↑	ns ↑↓	↓	↓			↓	↓
Autriche	Puxbaum <i>et al.</i> (1998)- Marín <i>et al.</i> (2001)	↑	↓	ns	ns	↓		ns	↓		↑
Canada	Dillon <i>et al.</i> (1998).	↑	↓		ns	↓					
Chine	Wang (1995).	↓									
Corée du Sud	Lee <i>et al.</i> (2001).	ns		↓	ns	↓			↓		
Danemark	Hovmand et Kemp (1996)- Marín <i>et al.</i> (2001).	↑	↓								
Espagne	Avila (1996)- Rodriguez-Puebla <i>et al.</i> (1998)- Marín <i>et al.</i> (2001)- Mosmann (2004).	↑	↓	ns	ns	↓					ns
Etats-Unis	Angell et Korshover (1983)- Dillon <i>et al.</i> (1988)- Dennis <i>et al.</i> (1990)- Lynch <i>et al.</i> (1995)- Fay <i>et al.</i> (1999)-Holland <i>et al.</i> (1999 et 2004)-Shannon <i>et al.</i> (1999)- Nilles et Conley (2001)- Kelly <i>et al.</i> (2002)-EPA- Lehmann <i>et al.</i> (2005).	↑	↓	ns	↓	↓	ns	↓	↓	↓	↓
France	Marín <i>et al.</i> (2001)- Cette étude (2006)	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Finlande	Ukonmaanaho <i>et al.</i> (1998)- Marín <i>et al.</i> (2001)- Ruoho-Airola <i>et al.</i> (2003)- Vuorenmaa (2004).	↑	↓	↓	↓	↓	ns	ns	ns	ns	ns
Inde	Safai <i>et al.</i> (2004).	↓			↑	↑			↓		
Italie	Balestrini <i>et al.</i> (2001)	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Japon	Fujita <i>et al.</i> (2001)-Seto <i>et al.</i> (2002).			↑	↑	↓			↓		
Lettonie	Ministère de l'Environnement et du Développement Régional.	ns	ns								
Norvège	Torseth <i>et al.</i> (1999)- Kvaalen <i>et al.</i> (2002).	↑	↓			↓	↓	↓	↓	↓	↓
Pays Bas	Erismann <i>et al.</i> (1989)-Ruijgrok et Römer (1992).	↑	↓		→	↓					
Portugal	Salcedo <i>et al.</i> (1999)-Marín <i>et al.</i> (2001).	↑	↓								
République Tchèque	Moldan <i>et al.</i> (1987)-Hunová <i>et al.</i> (2004).	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓↑	↓	↓
Suède	Leck <i>et al.</i> (1989)-Marín <i>et al.</i> (2001).	↑	↓			↓					
Suisse	Widmann <i>et al.</i> (1997)- Fuzzi et Wagenbach, (1997)- Marín <i>et al.</i> (2001), NABEL (2002).	↑	↓	↓	→	↓	↓				↓

- ↑ ↓ → : tendance à l'augmentation, diminution, constance à moyen terme.
- ns : tendance non significative.

Tableau 3 : Tendances pour les dépôts humides.

Pays	Auteurs/Année	Dépositions humides								
		H ⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻
Allemagne	Fricke et Beilke (1993)- Schink <i>et al.</i> (1996)- Marín <i>et al.</i> (2001)- Gauger et Anshelm (2003)- Zimmermann <i>et al.</i> (2003).	↓	↓	↓	↓	→ ↓	↓	↓	↓	↓ ↑
Angleterre	Miller <i>et al.</i> (2000)		↑	↑		↓			↓	↓
Autriche	Puxbaum <i>et al.</i> (1998)- Marín <i>et al.</i> (2001)	↓	ns	→	↓		ns	→		↑
Canada	Dillon <i>et al.</i> (1998)- Fenech (1998).			↑						
Danemark	Hovmand et Kemp (1996)- Marín <i>et al.</i> (2001).				↓					
Espagne	Avila (1996)- Rodriguez-Puebla <i>et al.</i> (1998)- Marín <i>et al.</i> (2001)- Mosmann (2004).		ns	ns	↓					
Etats-Unis	Angell et Korshover (1983)- Dillon <i>et al.</i> (1988)- Dennis <i>et al.</i> (1990)- Lynch <i>et al.</i> (1995)- Fay <i>et al.</i> (1999)-Holland <i>et al.</i> (1999 et 2004)-Shannon <i>et al.</i> (1999)-Bowen <i>et al.</i> (2001)- Nilles et Conley (2001)- Kelly <i>et al.</i> (2002)-EPA-Lehmann <i>et al.</i> (2005).	↓	↓	ns ↑	↓					
France	Cette étude (2006)	↑	↓	→	↓	↓	↓	↑	↓	↑
Finlande	Ukonmaanaho <i>et al.</i> (1998)- Marín <i>et al.</i> (2001)- Ruoho-Airola <i>et al.</i> (2003)- Vuorenmaa (2004).			↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Japon	Fujita <i>et al.</i> (2001)-Seto <i>et al.</i> (2004).	↓	↑	↑	↓			↑		
Lettonie	Ministère de l'Environnement et du Développement Régional.		↓	↓	↓	↓	↓	↓	ns	
Norvège	Torseth <i>et al.</i> (1998,1999)- Kvaalen <i>et al.</i> (2002).		↓	↓	↓					
Pays Bas	Erisman <i>et al.</i> (1989)-Ruijgrok et Römer (1992).	↓	↑	→	↓					
République Tchèque	Hunová <i>et al.</i> (2004).	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Suède	Leck <i>et al.</i> (1989)				↓					
Suisse	Widmann <i>et al.</i> (1997)- Fuzzi et Wagenbach, (1997)- Marín <i>et al.</i> (2001)- NABEL (2002).		ns	→	↓					

- ↑ ↓ → : tendance à l'augmentation, diminution, constance à moyen terme.
- ns : tendance non significative.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- A -

- ADEME Editions** « Les charges critiques en France, données et références ». Direction scientifique, Paris, 1997 (ISBN 2-86817-194-6).
- Affre C.**, « Méthodologie de la mesure (aéroportée et au sol) des flux turbulents. Application à l'ozone aux échelles locale et régionale ». Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse (1997).
- Ahn H.**, « Statistical modelling of total phosphorus concentrations measured in South Florida rainfall ». *Ecological Modelling* 116 (1999) 33-44.
- Aloisio S.**, Francisco J.S., « Complexes of hydroperoxy radical with formaldehyde, acetaldehyde and acetone ». *Journal of Physical Chemistry A* 104 (2000) 3211-3224.
- Amiotte Suchet P.**, Probst A., Probst J.L., « Influence of acid rain on CO₂ consumption by rock weathering: local and global scales ». *Water, Air and Soil Pollution* 85 (1995) 1563-1568.
- Aneja V.P.**, Kim D.S., Chameides W.L., « Trends and analysis of ambient NO, NO_y, CO and ozone concentrations in Raleigh, North Carolina ». *Chemosphere* 34 (1997) 611-623.
- Arends B.G.**, Ten Brink H.M., Waijers A., Baard J.H., « Trend analysis of sulphate aerosol in Europe ». Netherlands Energy Research Foundation Report ECN-R-94-010.
- Arends B.G.**, Baard J.H., Ten Brink H.M., « Trends in summer sulphate in Europe ». *Atmospheric Environment* 31 (1997) 4063-4072.
- Atkins D.H.F.**, Lee D.S., « Spatial and temporal variation of rural nitrogen dioxide concentrations across the United Kingdom ». *Atmospheric Environment* 29 (1995) 223-239.
- Atkinson R.**, « Kinetics and mechanisms of the gas phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions ». *Chemical Review* 86 (1986) 69-202.
- Atkinson R.**, « Kinetics and mechanisms of gas-phase reactions of the NO₃ radical with organic compounds ». *Journal of Geophysical Chemistry* 20 (1991) 459-507.
- Atkinson R.**, Aschmann S.M., « OH radical production from the gas-phase reactions of O₃ with a series of alkenes under atmospheric conditions ». *Environmental Sciences and Technology* 27 (1993) 1357-1363.
- Avila A.**, « Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in Northeastern Spain for the period 1983-1994 ». *Atmospheric Environment* 30 (1996) 1363-1373.
- Avila A.**, Alarcón M., « Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in N.E Spain ». *Atmospheric Environment* 33 (1999) 1663-1677.

- B -

- Balestrini R.**, Galli L., Tartari G., « Wet and dry atmospheric deposition at prealpine and alpine sites in northern Italy ». *Atmospheric Environment* 34 (2000) 1455-1470.
- Balestrini R.**, Tagliaferri A., « Atmospheric deposition and canopy exchange processes in alpine forest ecosystems (Northern Italy) ». *Atmospheric Environment* 35 (2001) 6421-6433.
- Bartnicki J.**, « Non linear effects in the source-receptor matrices computed with the EMEP eulerian acid deposition model ». Norwegian Meteorological Institute. Research Note n° 40. EMEP/MS-C-W (2000) (ISSN 0332-9879).

- Baumann K.**, Maurer H., Rau G., « The influence of South Foehn on the ozone distribution in the Alpine Rhine-Valley – results from the MAP field phase ». *Atmospheric Environment* 35 (2001) 6379-6390.
- Bélanger N.**, Côté B., Courchesne F., Fyles J.W., Warfvinge P., Hendershot W.H., « Simulation of soil chemistry and nutrient availability in a forested ecosystem of southern Quebec. Part II ». *Environmental Modelling & software* 17 (2002) 447-465.
- Benavent C.**, « Méthodes quantitatives pour la gestion : leçon n°5, les séries chronologiques ». IAE Lille (1999) 125-147.
- Berge E.**, « Transboundary Air Pollution in Europe ». Norwegian Meteorological Institute. Research Note n°48. EMEP/MSC-W (1997) (ISSN 0332-9879).
- Berresheim H.**, Wine P.H., Davis D.D., « Sulfur in the atmosphere ». *Composition, chemistry and climate of the Atmosphere* (1995) 251-307.
- Beverland I.J.**, Crowther J.M., Srinivas M.S.N., Heal M.R., « The influence of meteorology and atmospheric transport patterns on the chemical composition of rainfall in South-East England ». *Atmospheric Environment* 32 (1998) 1039-1048.
- Biesenthal T.A.**, Wu Q., Shepson P.B., Wiebe H.A., Anlauf K.G., Mackay G.I., « A study of relationships between isoprene, its oxidation products, and ozone, in the lower Fraser Valley, BC ». *Atmospheric Environment* 31 (1997) 2049-2058.
- Borbély-Kiss I.**, Kiss A.Z., Koltay E., Szabó G., Bozó L., « Saharan dust episodes in Hungarian aerosol : elemental signatures and transport trajectories ». *Aerosol Science* 35 (2004) 1205-1224.
- Borbon A.**, Coddeville P., Locoge N., Galloo J.C., « Characterising sources and sinks of rural VOC in eastern France ». *Chemosphere* 57 (2004) 931-942.
- Boulet G.**, Jacques G., « Programme d'échantillonnage des précipitations du Québec: sommaire des données de la qualité des eaux de précipitations 1991 ». Rapport PA-50, Ministère de l'Environnement du Québec, Sainte-Foy, Canada (1993).
- Bowen J.L.**, Valiela I., « Historical changes in atmospheric nitrogen deposition to Cape Cod, Massachusetts, USA ». *Atmospheric Environment* 35 (2001) 1039-1051.
- Box G.E.**, Jenkins G.M., « Time Series Analysis: Forecasting and Control ». Holden-Day, San Francisco, second edn. (1976).
- Brilinger D.R.**, « Time Series, Data Analysis and Theory ». Rinehart & Winston, New-York, 1981.
- Brönnimann S.**, « Early spring ozone episodes : occurrence and case study ». *Physics and Chemistry of the Earth* 24 (1999) 531-536.
- Brönnimann S.**, Schuepbach E., Zanis P., Buchmann B., Wanner H., « A Climatology of regional background ozone at different elevations in Switzerland (1992-1998) ». *Atmospheric Environment* 34 (2000) 5191-5198.
- Brönnimann S.**, Siegrist F.C., Eugster W., Cattin R., Sidle C., « Two case studies on the interaction of large scale transport, mesoscale photochemistry, and boundary layer processes on the lower tropospheric ozone dynamics in early spring ». *Annales Geophysical* 19 (2001) 469-486.
- Brönnimann S.**, Buchmann B., Wanner H., « Trends in near-surface ozone concentrations in Switzerland : the 1990s ». *Atmospheric Environment* 36 (2002) 2841-2852.
- Brühl C.**, Pöschl U., Crutzen P.J., Steil B., « Acetone and PAN in the upper troposphere: impact on ozone production from aircraft emissions ». *Atmospheric Environment* 34 (2000) 3931-3938.

- Brydges T.G.**, Summers P.W., « The Acidifying Potential of atmospheric deposition in Canada 1981-1993 ». *Water, Air and Soil Pollution* 43 (1989) 249-263.
- Buffoni L.**, Maugeri M., Nanni T., « Precipitation in Italy from 1833 to 1996 ». *Theoretical and Applied Climatology* 63 (1999) 33-40.
- Burn D.H.**, Cunderlik J.M., Pietroniro A., « Hydrological trends and variability in the Liard River Basin ». *Hydrological Sciences Journal* 49 (2004) 53-67.
- Butler T.J.**, Likens G.E., « The impact of changing regional emissions on precipitation chemistry in the eastern United States ». *Atmospheric Environment* 25 (1991) 305-315.
- Butler T.J.**, Likens G.E., Vermeylen F.M., Stunder B.J.B., « The relation between NO_x emissions and precipitation NO₃⁻ in the eastern USA ». *Atmospheric Environment* 37 (2003) 2093-2104.

- C -

- Cabon J.Y.**, « Chemical characteristics of precipitation at an Atlantic station ». *Water, Air and Soil Pollution* 111 (1999) 399-416.
- Calvert J.G.**, Stockwell W.R., « 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, Calvert J.G. (Ed.), Butterworth, Boston (1984) 1-62.
- Cape J.N.**, « Direct damage to vegetation caused by acid rain and polluted cloud : definition of critical levels for forest trees ». *Environmental Pollution* 82 (1993) 167-180.
- Carlier P.**, Hannachi H., Mouvier G., « The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere ». *Atmospheric Environment* 20 (1986) 2079-2099.
- Carslaw D.C.**, « On the changing seasonal cycles and trends of ozone at Mace Head, Ireland ». *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 5 (2005) 5987-6011.
- Chan C.Y.**, Chan L.Y., Harris J.M., « Urban and background ozone trend in 1984-1999 at subtropical Hong Kong, South China ». *Journal of ozone: Science & Engineering* 25 (2004) 513-522.
- Charlson R.J.**, Rodhe H., « Factors controlling the acidity of natural rainwater ». *Nature* 295 (1982) 683-685.
- Charlson R.J.**, Langner J., Rodhe H., Leovy C.B. and Warren S.G. « Perturbation of the Northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulphate aerosols ». *Tellus* 43AB (1991) 152-163.
- Charlson R.J.**, Plaisance H., Sauvage S., Coddeville P., Galloo J.C., Guillermo R., « Intercomparaison between three receptor-oriented models applied to acidic species in precipitation ». *The Science of the Total Environment* 223 (1998) 53-63.
- Charron A.**, Langner J., Rohde H., Leovy C.B., Warren S.G., « Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulphate aerosols ». *Tellus* 43AB (1991) 152-163.
- Charron A.**, « Caractérisation des retombées atmosphériques acides en zones rurales : Etude des relations sources-récepteur et des moyens de mesure adaptés ». Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne, 1999.
- Charron A.**, Coddeville P., Sirois A., « Détermination des régions sources à l'origine du sulfate particulaire mesuré en zones rurales ». Congrès Français sur les Aérosols – CFA – 2000.

- Charron A.**, Plaisance H., Sauvage S., Coddeville P., Galloo J.C., Guillermo R., « A study of the source-receptor relationships influencing the acidity of precipitation collected at a rural site in France ». *Atmospheric Environment* 34 (2000) 3665-3674.
- Charron A.**, Coddeville P., Sauvage S., Galloo J.C., Guillermo R., « Possible source areas and influential factors for sulphur compounds in Morvan, France ». *Atmospheric Environment* 35 (2001) 1387-1393.
- Chatfield C.**, « The analysis of time series: an introduction ». London: Chapman & Hall (1989) 42-43, 59-60.
- Chovin P.**, Roussel A., « Physico-chimie et physiopathologie des polluants atmosphériques ». Masson et cie Editeurs, Paris 1973.
- Ciccioli P.**, « VOCs and air pollution. In: Chemistry and analysis of Volatile Organic Compounds in the environment ». Ed. Bloemen H.J.Th. et Burn J. (1993) 92-165.
- CITEPA** « Emissions dans l'air en France, dernière mise à jour 22/06/2005 », <http://www.citepa.org/emissions/nationale/index.htm>
- Civerolo K.**, Rao S.T., « Space time analysis of precipitation-weighted sulfate concentrations over the eastern US ». *Atmospheric Environment* 35 (2001) 5657-5661.
- Compton J.E.**, Boone R.D., « Soil nitrogen transformations and the role of light fraction organic matter in forest soils ». *Soil Biology and Biochemistry* 34 (2002) 933-943.
- Crunaire S.**, « Développement d'un Spectromètre cw-CRDS et Application aux Mesures en Chambre de Simulation Atmosphérique ». Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 2005.
- Cuhadaroglu B.**, Demirci E., « Influence of some meteorological factors on air pollution in Trabzon city ». *Energy and Buildings* 25 (1997) 179-184.

- D -

- 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 ». Landmann G. & Bonneau M., eds., Springer, Berlin. (1995) 177-199.
- Dambrine E.**, Probst A., Party J.P., « Détermination des charges critiques de polluants atmosphériques pour les écosystèmes naturels, en particulier forestiers : bases théoriques, projet d'application au cas des Vosges ». *Pollution Atmosphérique* (juin 1993).
- Das R.**, Das S.N., Misra V.N., « Chemical composition of rainwater and dustfall at Bhubaneswar in the east coast of India ». *Atmospheric Environment* 39 (2005) 5908-5916.
- Da Silva V.D.P.**, « On climate variability in Northeast of Brazil ». *Journal of Arid Environments* 58 (2004) 575-596.
- Datar S.V.**, Mukhopadhyay B., Srivastava H.N., « Trends in background air pollution parameters over India ». *Atmospheric Environment* 30 (1996) 3677-3682.
- Davies H.C.**, Schuepbach E., « Episode of high ozone concentrations at the earth's surface resulting from transport down from the upper troposphere/lower stratosphere : a review and case studies ». *Atmospheric Environment* 28 (1994) 53-61.
- De Gaetano A.T.**, Doherty O.M., « Temporal, spatial and meteorological variations in hourly PM_{2.5} concentrations extremes in New-York City ». *Atmospheric Environment* 38 (2004) 1547-1558.

- De Leeuw F.A.A.M.**, « Trends in ground level ozone concentrations in the European Union ». *Environmental Science & Policy* 3 (2000) 189-199.
- Derwent R.G.**, Stevenson D.S., Collins W.J., Johnson C.E., « Intercontinental transport and the origins of the ozone observed at surface sites in Europe ». *Atmospheric Environment* 38 (2004) 1891-1901.
- Derwent R.G.**, « Photochemical ozone formation in North West Europe and its control ». *Atmospheric Environment* 37 (2003) 1983-1991.
- Derwent R.G.**, Simmonds P.G., Seuring S., Dimmer C., « Observation and interpretation of the seasonal cycles in the surface concentrations of ozone and carbon monoxide at Mace Head, Ireland from 1990 to 1994 ». *Atmospheric Environment* 32 (1998) 145-157.
- Dillon P.J.**, « In Ecological Effects of Acid Deposition ». National Swedish Environmental Protection Board, Report PM 1636 (1983) 901-905.
- Dillon P.J.**, Lulis M., Reid R., Yap D., « Ten-years trends in sulphate, nitrate and hydrogen deposition in Central Ontario ». *Atmospheric Environment* 22 (1988) 901-905.
- Domonkos P.**, Kysely J., Piotrowicz K., Petrovic P., Likso T., « Variability of extreme temperature events in South-Central Europe during the 20th century and its relationship with large scale circulation ». *International Journal of Climatology* 23 (2003) 987-1010.
- Domonkos P.**, Tar K., « Long term changes in observed temperature and precipitation series 1901-1998 from Hungary and their relations to larger scale changes ». *Theoretical and Applied Climatology* 75 (2003) 131-147.
- Doussin J.F.**, « Etudes cinétiques et mécanistiques des processus d'oxydation de composés organiques volatils d'importance troposphérique induits par le radical nitrate en atmosphère simulée ». Thèse de doctorat, Université Paris 7, Denis Diderot UFR Chimie, Paris (1998).
- Draaijers G.P.J.**, Van Leeuwen E.P., De Jong P.G.H., Erisman J.W., « Base cation deposition in Europe – Part II – Acid neutralisation capacity and contribution to forest nutrition ». *Atmospheric Environment* 31 (1997) 4159-4168.
- Droesbecke J.J.**, Fichet B., Tassi P., « Séries chronologiques : théorie et pratique des modèles ARIMA ». Economica, Paris, 1989.
- Duyzer J.**, « Dry deposition of nitrogen compounds to semi-natural ecosystems ». Thèse de Doctorat, Université de Utrecht, Pays Bas, 1995.

- E -

- Ebel A.**, « Stratosphere - Troposphere exchange and its impact on the structure of the lower atmosphere ». *Journal of Geomagnetism and Geoelectrics* 48 (1996) 135-144.
- Elichegaray C.**, Fangeat E., Colosio J., « La pollution photochimique en France : le climat de l'ozone en 2001 et sur la période 1991-2001. Bilan des dépassements du seuil d'information réglementaire ». *Pollution Atmosphérique* 176 (2002) 515-525.
- EMEP** « EMEP reports 1989-2005 from MSC-W ». <http://www.emep.int/publications.html>
- Enger J.J.**, Eriksson E., « Current data on the chemical composition of air and precipitation ». *Tellus* 7, (1955) 134-139.
- Environmental Protection Agency** « 1995 Compliance Results, acid Rain Program ». EPA 430/R 96-012. Office of Air and Radiation, Washington, D.C. (July 1996).

Estienne P., Godard A., « Climatologie ». Edition Armand Colin , Paris (1970).

Estonian Environment Information Center, « State of Environment in Estonia on the threshold of XXI century ». *Tallinn* (2001). ISBN 9985-881-18-4.

Ezat U., Dulac F., Lambert C., Kanakidou M., Mihailopoulos N., Kouvarakis G., « Dust and lead in rainwaters of Crete ». *Journal of Aerosol Science* 28 (1997) S579-S580.

- F -

Fall R., « Biogenic emissions of volatile organic compounds from higher plants ». Chapter 2, p.41-96. Reactive hydrocarbons in the atmosphere – Edited by C. Nicholas Hewitt – Academic Press, USA, London, 1999.

Fangmeier A., Hadwiger-Fangmeier A., Van der Eerden L., Jäger J., « Effects of atmospheric ammonia on vegetation ». *Environmental Pollution* 86 (1994) 43-82.

Farnum N.R., Stanton L.W., « Quantitative Forecasting Methods ». PWS-KENT Publishing Company, Boston, 1989.

Fehsenfeld F., Chameides W.L., Rodgers M.O., « Ozone precursor relationship in the ambient atmosphere ». *Journal of Geophysical Research* 97 (1992) 6037-6055.

Fehsenfeld F., Calvert J., Fall R., Goldan P., Guenther A.B., Hewitt C.N., Lamb B., Liu S., Trainer M., Westberg H., Zimmerman P., « Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry ». *Global Biogeochemistry Cycles* 6 (1992) 389-430.

Feidas H., Makrogiannis T., Bora-Senta E., « Trend analysis of air temperature time series in Greece and their relationship with circulation using surface and satellite data : 1955-2001 ». *Theoretical and Applied Climatology* 79 (2004) 185-208.

Feister U., Warmbt W., « Long term measurements of surface ozone in the German Democratic Republic ». *Journal of Atmospheric Chemistry* 5 (1987) 1-21.

Fenech G., « The Canadian acid rain strategy ». *Environmental Science and Policy* 1 (1998) 261-267.

Fenneteaux I., « Influence of continental sources on oceanic air composition at the eastern edge of the North Atlantic TOR 1992-1995 ». *Journal of Atmospheric Chemistry* 32 (1999) 233-280.

Fenton D.L., Purcell R.Y., Hrdina D., Knutson K.O., « The washout of combustion-generated hydrogen chloride ». *Atmospheric Environment* 14 (1980) 1055-1062.

Février C., Party J.P., Probst A., « Acidification des eaux de surface et charges critiques d'acidité : le cas du massif des Ardennes françaises ». Académie des Sciences, Paris. *Sciences de la Terre et des planètes* 328 (1999) 29-35.

Fillion N., Probst A., « Dissolved organic matter contribution to rain water, throughfall and soil solution chemistry ». *Analisis* 27 (1999) 409-413.

Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N., « Atmospheric chemistry – Fundamentals and experimental techniques ». Wiley, New York (1986).

Flament P., Noel S., Auger Y., Leman G., Puskaric E., Wartel M., « Les retombées atmosphériques sur le littoral Nord-Pas de Calais ». *Pollution Atmosphérique* (Octobre-Décembre 1984) 262-267.

Folkins I., Chatfield R., « Impact of acetone on ozone production and OH in the upper troposphere at high NO_x ». *Journal of Geophysical Research* 105 (2000) 11585-11599.

- Forster C.**, Wandinger U., Wotawa G., James P., Mattis I., Althausen D., Simmonds P., O'Doherty S., Jennings S.G., Kleefeld C., Schneider J., Trickl T., Kreipl S., Jäger H., Stohl A., « Transport of boreal forest fire emissions from Canada to Europe ». *Journal of Geophysical Research* 106 (2001) 22887-22906.
- Fowler D.**, « Acid Deposition Processes ». Report Number AS 04/06, Department for Environment, Food and Rural affairs and the Devolved Administrations (Mai 2004) 525-537.
- Fowler D.**, Smith R.I., Muller J.B.A., Hayman G., Vincent K.J., « Changes in the atmospheric deposition of acidifying compounds in the UK between 1986 and 2001 ». *Environmental Pollution* 137 (2005) 15-25.
- Fujihara M.**, Wakamatsu S., Yamaguchi K., Nakao M., Tatano T., Sagawa T., « Annual and seasonal variations in oxidant concentration in Matsue, Japan ». *Atmospheric Environment* 37 (2003) 2725-2733.
- Fujita S.I.**, Takahashi A., Weng J.H., Huang L.F., Kim H.K., Li C.K., Huang F.T.C., Jeng F.T., « Precipitation chemistry in East Asia ». *Atmospheric Environment* 34 (2000) 525-537.
- Fusco A.C.**, Logan J.A., « Analysis of 1970-1995 trends in tropospheric ozone at Northern Hemisphere midlatitudes with the GEOS-CHEM model ». *Journal of Geophysical Research* 108 (2003) ACH 4.1-ACH 4.25.

- G -

- Galloway J.N.**, Likens G.E., Keene W.C., Miller J.M. « The composition of precipitation in remote areas of the world ». *Journal of Geophysical Research* 87 (1982) 8771-8786.
- Gandino C.**, Leyendecker W., Sandroni S., « Northern foehn and ground level ozone at Ispra ». *Il Nuovo Cimento C13* (1990) 669-676.
- Gardner M.W.**, Dorling S.R., « Meteorologically adjusted trends in UK daily maximum surface ozone concentrations ». *Atmospheric Environment* 34 (2000) 171-176.
- Gauger Th.**, Anshelm F., « Air pollutants in Germany : long term trends in Deposition and Air Concentration ». Institute of Navigation, Stuttgart University, Germany (2003).
- Gatz D.F.**, Prospero J.M., « A large silicom-aluminium aerosol plume in Central Illinois : North African desert dust ? ». *Atmospheric Environment* 30 (1996) 3789-3799.
- Gerasopoulos E.**, Kouvarakis G., Vrekoussis M., Kanakidou M. « Ozone variability in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean based on 7-year observations ». *Journal of Geophysical Research* 110 (2005) D15309.
- Gierczak T.**, Gilles M.K, Bauerle S., Ravishankara A.R., « Photochemistry of acetone under tropospheric conditions ». *Chemical Physics* 231 (1998) 229-244.
- Gilbert R.O.**, « Statistical methods for environmental monitoring ». Pacific Northwest Laboratory, Van Nostrand Reinhold, New-York (1987) ISBN 0-442-23050-8.
- Gimeno L.**, Hernández E., « The Acidifying Potential of atmospheric wet deposition in Spain ». *Toxicological and Environmental Chemistry* 59 (1997) 209-217.
- Gimeno L.**, Marín E., Del Teso T., Bourhim S., « How effective has been the reduction of SO₂ emissions on the effect of acid rain on ecosystems ? ». *The Science of the Total Environment* 25 (2001) 63-70.
- Gordon G.E.**, « Receptor models ». *Environmental Science and Technology* 14 (1980) 792-800.
- Gourieroux C.**, Monfort A., « Séries temporelles et modèles dynamiques ». *Economica*, Paris, 1990.
- Graedel T.E.**, Farrow L.A., Weber T.A., « Urban kinetic chemical calculations with altered source conditions ». *Atmospheric Environment* 12 (1978) 1403-1412.

Grosjean D., « Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air ». *Environmental Science and Technology* 16 (1982).

Grosjean D., Swanson R.D., « Carbonyls in Los Angeles air: contribution of direct emissions and photochemistry ». *The Science of the Total Environment* 29 (1983) 65-85.

Guertzoni S., Molinaroli E., « Les poussières Sahariennes ». *Pour la Science* 247 (mai 1998).

- H -

Haagen-Smit A., « Chemistry and Physiology of Los Angeles smog ». *Industrial and Engineering Chemistry* 44 (1952) 1342-1346.

Haagen-Smit A., Bradley C., Fox M., « Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances ». *Industrial and Engineering Chemistry* 45 (1953) 2086-2089.

Haagen-Smit A., Fox M., « Photochemical ozone formation with hydrocarbons and automobile exhaust ». *Journal of Air Pollution and Control Association* 4 (1954) 105-109.

Hamed K.H., Rao A.R., « A modified Mann-Kendall trend test for autocorrelated data ». *Journal of Hydrology* 204 (1998) 182-196.

Hamilton R.S., Harrison R.M., « Highway pollution ». *Elsevier*, London (1991).

Harrison R.M., « Acid rain - Scientific and technical advances ». Perry R., Harrison R.M., Bell J.N.B. and Lester J.N. (editors, 1987), Selper Ltd, London.

Hannan E.J., « Multiple Time Series ». Wiley, New-York, 1970.

Hayman G., « Management and operation of the UK Acid Deposition Monitoring Network : data summary for 2003 ». AEAT/ENV/R/1818, Department for Environment, Food and Rural affairs and the Devolved Administrations (Sept. 2004).

Hautefeuille P., Chappuis J., « De la recherché des composes gazeux et de l'étude des quelques unes de leurs propriétés à l'aide du spectroscope ». *Compte rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 92 (1881) 80-83.

Hegg D.A., Hobbs P.V., « Oxidation of sulfur dioxide in aqueous systems with particular reference to the atmosphere ». *Atmospheric Environment* 12 (1978) 241-253.

Hein R., Crutzen P.J., Heimann M., « An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle ». *Global Biogeochemical Cycles* 11 (1997) 143.

Herckes P., Mirabel P., Wortham H., « Cloud water deposition at a high elevation site in the Vosges mountains (France) ». *The Science of the Total Environment* 296 (2002) 59-75.

Herut B., Starinsky A., Katz A., Rosenfeld D., « Relationship between the acidity and chemical composition of rainwater and climatological conditions along a transition zone between large deserts and Mediterranean climate, Israel ». *Atmospheric Environment* 34 (2000) 1281-1292.

Hettelingh J.P., Posch M., De Smet P.A.M, Downing R.J., « The use of critical loads in emission reduction agreements in Europe ». *Water, Air and Soil Pollution* 85 (1995) 2381-2388.

Hirsch R.M., Alexander R.B., Smith R.A., « Selection of methods for the detection and estimation of trends in water quality ». *Water Ressources Research* 27 (1991) 803-813.

Hoffmann M.R., Boyce S.D., « Catalytic autooxidation of aqueous sulfur dioxide in relationship to atmospheric systems ». *Environmental Science and Technology* 12 (1983) 147-153.

Holland D.M., Principe P.P., Sickles J.E., « Trends in atmospheric sulfur and nitrogen species in the Eastern United States for 1989-1995 ». *Atmospheric Environment* 33 (1999) 37-49.

Holland D.M., Caragea P., Smith R.L., « Regional trends in rural sulfur concentrations ». *Atmospheric Environment* 38 (2004) 1673-1684.

Hopke P.K., « The application of factor analysis to urban aerosol source resolution ». *Atmospheric Aerosol* (1981) 21-49.

Horstman D.H., Folinsbee L.J., « Ozone concentration and pulmonary response relationship for 6.6 hours exposures with five hours of moderate exercise to 0.008, 0.10, 0.12 ppm ». *The American Review of Respiratory Disease* 142 (1990) 1158-1163.

Hůnová I., Šantroch J., Ostatnická J., « Ambient air quality and deposition trends at rural stations in the Czech Republic during 1993-2001 ». *Atmospheric Environment* 38 (2004) 887-898.

- I -

IARC « Centre International de Recherche sur la Cancer ». <http://www.iarc.fr>

- J -

Jaecker A., Mirabel P., « Modélisation de la formation des aérosols liquides riches en sulfates et nitrates ». Rapport DEFORPA 2 (1986), Ministère de l'Environnement, Paris.

Jaroslawski J., Obnińska B., Bogucka M., « Surface ozone variability in Poland, 1995-2005 ». *Geophysical Research Abstracts* 8 (2006) 09040.

Jenkin M.E., Clemitshaw K.C., « Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer ». *Atmospheric Environment* 34 (2000) 2499-2527.

Jianhui B., Gengchen W., Mingxing W., « An empirical correlation between surface O₃ and its factors ». *Atmospheric Environment* 39 (2005) 4419-4423.

Jobson B.T., Wu Z., Hastie D.R., Niki H., Barrie L.A., « Seasonal trends of isoprene, C₂-C₅ alkanes, and acetylene at a remote Boreal Site in Canada ». *Journal of Geophysical Research* 99 (1994) 1589-1599.

Johnson C.A., Zobrist J., Sigg L., « Cases studies on the chemical composition of fogwater: the influence of local gaseous emissions ». *Atmospheric Environment* 21 (1987) 2365-2374.

Jones P.D., Jonsson T., Wheeler D. « Extension to the North Atlantic Oscillation using early instrumental pressure observations from Gibraltar and South-West Iceland » *International Journal of Climatology* 17 (1997) 1433-1450.

Jonson J.E., Simpson D., Fagerli H., Solberg S., « Can we explain the trends in European ozone levels ? ». *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 5 (2005) 5957-5985.

- K -

Kahya E., Kalayc S., « Trend analysis of streamflow in Turkey ». *Journal of Hydrology* 289 (2004) 128-144.

Kaiser H.F., « The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis ». *Psychometrika* 23 (1958) 187-200.

Kelly V.R., Lovett G.M., Weathers K.C., Likens G.E., « Trends in atmospheric concentration and deposition compared to regional and local pollutant emissions at a rural site in southeastern New-York, USA ». *Atmospheric Environment* 36 (2002) 1569-1575.

Kendall M.G. « Rank correlation methods ». Griffin, London (1975).

Kendall M.G., Stuart A., Ord J.K., « The Advanced Theory of Statistics ». Design and Analysis and Time Series. Macmillan, New-York, fourth edn., volume 3 (1983).

Kesselmeier J., Bode K., Gerlach C., Jork E.M., « Exchange of atmospheric formic and acetic acids with trees and crop plants under controlled chamber and purified air conditions ». *Atmospheric Environment* 32 (1998) 1765-1775.

Kleinman M.T., Phalen R., Mannix R., Azizian M., Walters R., « Influence of Fe and Mn ions on the incorporation of radioactive $^{35}\text{SO}_2$ by sulfate aerosols ». *Atmospheric Environment* 19 (1985) 607-620.

Klemp D., Kley D., Kramp F., Buers H.J., « Long term measurements of light hydrocarbons ($\text{C}_2\text{-C}_5$) at Schauinsland (Black Forest) ». *Journal of Atmospheric Chemistry* 28 (1997) 135-171.

Koçak K., Saylan L., Eitzinger J., « Nonlinear prediction of near-surface temperature via univariate and multivariate time series embedding ». *Ecological Modelling* 173 (2004) 1-7.

Kourtidis K., Ziomas I., Zerefos C., Balis D., Suppan P., Vasaras A., Kosmidis V., Kentarchos A., « On the background ozone values in Greece » (1997) In: Larsen, B., Versino B., Angeletti G. (Eds.), The oxidizing capacity of the troposphere, Proceedings of the 7th European symposium on the physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants. Venice, 2-4 Oct 1996.

Krueger B.J., Grassian V.H., Cowin J.P., Laskin A., « Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: the importance of particle mineralogy » *Atmospheric Environment* 38 (2004) 6253-6261.

Kuebler K., Van den Bergh H., Russell A.G., « Long term trends of primary and secondary pollutant concentrations in Switzerland and their response to emission controls and economic changes ». *Atmospheric Environment* 35 (2001) 1351-1363.

Kvaalen H., Solberg S., Clarke N., Torp T., Aamlid D., « Time series study of concentrations of SO_4^{2-} and H^+ in precipitation and soil waters in Norway ». *Environmental Pollution* 117 (2002) 215-224.

- L -

Lamarque J.F., Hess P.G., Gandrud B.W., Greenberg J.P., « Cross tropopause mass exchange flux and potential vorticity budget in a simulated tropopause fold ». *Journal of Atmospheric Science* 51 (1994) 2246-2269.

Lana X., Martinez M.D., Serra C., Burgueno A., « Spatial and temporal variability of the daily rainfall regime in Catalonia (Northeastern Spain), 1950-2000 ». *International Journal of Climatology* 24 (2004) 613-641.

Landmann G., « Dépérissement des forêts et pollution atmosphérique : ce que nous avons appris (programme DEFORPA 1984-1991) » *Pollution Atmosphérique* (Avril-juin 1991) 232-243.

Landmann G., Bonneau M. (éds.) « Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountains » *Springer Verlag (NY)* 51 (1995) 461p.

Laskin A., Wietsma T.W., Krueger B.J., Grassian V.H., « Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles with nitric acid: a combined CCSEM/EDX, ESEM, and ICP-MS study » *Journal of Geophysical Research* 110 (2005) D10208.

- Lazrus A.L.**, Cadle R.D., Gandrud B.W., Greenberg J.P., « Sulfur and halogen chemistry of the stratosphere and of volcanic eruption plumes ». *Journal Geophysical Research* 84 (1979) 7869-7875.
- Leck C.**, Rodhe H., « On the relation between anthropogenic SO₂ emissions and concentration of sulfate in air and precipitation ». *Atmospheric Environment* 23 (1989) 959-966.
- 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).
- Lee Y.N.**, Zhou X., Hallock K., « Atmospheric carbonyl compounds at a rural southeastern United States site ». *Journal of Geophysical Research* 100 (1995) 25933-25944.
- Lee D.S.**, Kingdon R.D., Pacyna J.M., Bouwman A.F., Tegen I., « Modelling base cations in Europe-sources, transport and deposition of calcium ». *Atmospheric Environment* 33 (1999) 2241-2256.
- Lehman J.**, Swinton K., Bortnick S., « Spatio-temporal characterization of tropospheric ozone across the Eastern United States ». *Atmospheric Environment* 38 (2004) 4357-4369.
- Lehmann C.M.B.**, Bowersox V.C., Larson S.M., « Spatial and temporal trends of precipitation chemistry in the United States, 1985-2002 ». *Environmental Pollution* 135 (2005) 347-361.
- Liepert B.**, « Regional climate diagnosis via measurements of the solar radiation ». PhD thesis (1996), University Muenchen (Germany).
- Lin X.**, Melo O.T., Hastie D.R., Shepson P.B., Niki H., Bottenheim J.W., « A case study of ozone production in a rural area of central Ontario ». *Atmospheric Environment* 26 (1991) 311-324.
- Lindskog A.**, Solberg S., Roemer M., « The distribution of NMHC in Europe: results from the eurotrac tor project ». *Water, Air and Soil Pollution* 85 (1995) 2027-2032.
- Liu S.**, Trainer M., Hastie D.R., Fehsenfeld F., Parrish D., Williams E., Fahey D., Hubler G., Murphy P., « Ozone production in the rural troposphere and the applications for regional and global ozone distributions ». *Journal of Geophysical Research* 92 (1987) 4191-4207.
- Lodge J.P.**, « An anecdotal history of air pollution ». Ed. John Wiley & sons, New-York, Volume 10 (1980) 1-37.
- Logan J.A.**, « Tropospheric ozone : seasonal behaviour, trends and anthropogenic influence ». *Journal of Geophysical Research* 90 (1985) 10463-10482.
- Logan J.A.**, 20 co-auteurs, « Trends in the vertical distribution of ozone: a comparison of two analyses of ozonesonde data ». *Journal of Geophysical Research* 104 (1999) 26373-26400.
- Loye-Pilot M.D.**, Martin J.M., Morelli J., « Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean ». *Nature* 321 (1986) 427-428.
- Lynch J.A.**, Grimm J.W., Bowersox V.C., « Trends in precipitation chemistry in the United States : a national perspective, 1980-1992 ». *Atmospheric Environment* 29 (1995) 1231-1246.

- M -

- Maahs H.G.**, « Measurements of the oxidation rate of sulfur (IV) by ozone in aqueous solution and their relevance to SO₂ conversion in nonurban tropospheric clouds ». *Atmospheric Environment* 17 (1983) 341-345.
- Makridakis S.**, Wheelwright S.C. et Hyndman R.J., « Forecasting: methods and applications ». Third Edition, John Wiley and Sons, Inc. ISBN 0-471-53233-9 (1998).

- Manahan S.E.**, « Environmental chemistry ». 6th/Ed. Lewis Publishers, Boca Raton, USA. ISBN 1-56670-088-4 (1994).
- Mann H.B.**, « Nonparametric tests against trend ». *Econometrica* 13 (1945) 245-259.
- Marenco A.**, « Variations of CO and O₃ in the troposphere : evidence of photochemistry ». *Atmospheric Environment* 20 (1986) 911-918.
- Marín E.**, Pérez-Amaral T., Rúa A., Hernández E., « The Evolution of the pH in Europe (1986-1997) using panel data ». *Chemosphere* 45 (2001) 329-337.
- Martin L.R.**, Damschen D.E., « Aqueous oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH ». *Atmospheric Environment* 15 (1981) 1615-1621.
- Massabuau J.C.**, Fritz B., Burtin B., « Mise en évidence de ruisseaux acides (pH<5) dans les Vosges ». *C.R. Académie des Sciences Paris* 305 , série III (1987) 121-124.
- Maupetit F.**, Delmas R.J., « Snow chemistry of high altitude glaciers in the French Alps ». *Tellus* 46 (1994) 304-324.
- Meetham A.R.**, « Natural removal of pollution from the atmosphere ». *Q.J.R. met. Soc.* 76 (1950) 359-371.
- Mégie G.**, Bonte J., Carlier P., Chavaudra J., Dizengremel P., Feugier A., Granier C., « Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère ». Académie des sciences, rapport N° 30, Lavoisier (1993).
- Meyrac V.**, « Observations sur les eaux de pluie, des neiges et de rosées ». *Compte Rendu* N° 34 (1852) 714-717.
- McDonnell W.F.**, Kherl H.R., « Respiratory response of humans exposed to low levels of ozone for 6.6 hours ». *Archives of Environmental Health* 46 (1991) 145-150.
- McKeen S.A.**, Liu S.C., Kiand C.S., « On the chemistry of stratospheric SO₂ following volcanic eruptions ». *Journal Geophysical Research* 89 (1984) 873-881.
- McKeen S.**, Liu S., « Hydrocarbon ratios and photochemical history of air masses ». *Geophysical Research Letter* 20 (1993) 2363-2366.
- Middleton P.**, « Sources of air pollutants ». *Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere* (1995) 88-119.
- Migliavacca D.**, Teixeira E.C., Pires M., Fachel J., « Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil ». *Atmospheric Environment* 38 (2004) 1641-1656.
- Milionis A.E.**, Davies T.D., « Box-Jenkins univariate modelling for climatological time series analysis: an application to the monthly activity of temperature inversions ». *International Journal of Climatology* 14 (1994) 569-579.
- Miller J.D.**, Kelly A., Milne F.W., « Changes in rainfall chemistry and airborne particulates during a period of major local industrial change ». *The Science of the Total Environment* 262 (2000) 137-145.
- Millero F.J.**, « The physical chemistry of sea water ». *Annual reviews of Earth and Planetary Science* 2 (1974) 101-150.
- Milões Z.**, « Atmospheric deposition of nitrogen compounds in the Czech Republic ». *Environmental Pollution* 102 (1998) 305-311.
- Mitchell J.M.**, Dzerdzevskii B., Flohn H., « Climate Change ». Technical Note N° 79, World Meteorological Organization (1966) 79 pp.

- Moldan B.**, Veselý M., Bartoňová A., « Chemical composition of atmospheric precipitation in Czechoslovakia, 1976-1984 – Monthly samples ». *Atmospheric Environment* 21 (1987) 2383-2395.
- Moncoulon D.**, Probst A., Party J.P., « Weathering, atmospheric deposition and vegetation uptake: role for ecosystem sensitivity to acid deposition and critical load ». *Comptes Rendus Geoscience* 336 (2004) 1417-1426.
- Monks P.S.**, « A review of the observations and origins of the spring ozone maximum ». *Atmospheric Environment* 34 (2000) 3545-3561.
- Montgomery S.**, « Foreword ». *Journal of Algebra* 133 (1990) 243.
- Morales J.A.**, « Atmospheric deposition of SO₄-S and (NH₄+NO₃)-N at two rural sites in the western Maracaibo lake basin, Venezuela ». *Atmospheric Environment* 32 (1998) 3051-3058.
- Mosmann V.**, Castro A., Fraile R., Dessens J., Sánchez J.L., « Detection of statistically significant trends in the summer precipitation of mainland Spain ». *Atmospheric Research* 70 (2004) 43-53.
- Munger J.W.**, « Chemistry of atmospheric precipitation in the north-central united states : influence of sulfate, nitrate, ammonia and calcareous soil particulates ». *Atmospheric Environment* 16 (1982) 1633-1645.

- N -

- Na K.**, Moon K.C., Kim Y.P., « Source contribution to aromatic VOC concentration and ozone formation potential in the atmosphere of Seoul ». *Atmospheric Environment* 39 (2005) 5517-5524.
- NABEL**, « La pollution de l'air 2002 ». Cahier de l'Environnement n°360, publié par l'OFEFP, Berne (2003).
- Négre P.**, Roy S., « Chemistry of rainwater in the Massif Central (France) : a strontium isotope and major element study ». *Applied Geochemistry* 13 (1998) 941-952.
- Nelsen R.B.**, Quesada-Molina J.J., Rodríguez-Lallena J.A., Ubeda-Flores M., « Kendall distribution functions ». *Statistics & Probability Letters* 65 (2003) 263-268.
- Nilles M.A.**, Gordon J.D, Schroder L.J., « The precision of wet atmospheric deposition data from national atmospheric deposition program/national trends network sites determined with collocated samplers ». *Atmospheric Environment* 28 (1994) 1121-1128.
- Nilles M.A.**, Conley B.E., « Changes in the chemistry of precipitation in the United States, 1981-1998 ». *Water, Air and Soil Pollution* 130 (2001) 409-414.
- Nilsson J.** (ed.), « Critical loads for sulphur and nitrogen ». Nordic Council of Ministers, Environmental Report 1986 II. (1986).
- Nordli P.O.**, Grimenes A.A., « The climate of Atmdalen ». *Hydrobiologia* 521 (2004) 7-20.
- NRC**, National Research Council, Report on « Rethinking the ozone problem in regional and urban pollution » (1991), <http://nationalacademies.org/nrc/>.

- O -

- Okita T.**, Hara H., Fukuzaki N., « Measurements of atmospheric SO₂ and SO₄²⁻, and determination of the wet scavenging coefficient of sulfate aerosols for the winter monsoon season over the sea of Japan ». *Atmospheric Environment* 30 (1996) 3733-3739.
- Oltmans S.J.**, « Surface ozone measurements from a global network ». *Atmospheric Environment* 28 (1994) 9-24.

Ordóñez C., Mathis H., Furger M., Henne S. « Changes of daily surface ozone maxima in Switzerland in all seasons from 1992 to 2002 and discussion of summer 2003. ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 5 (2005) 1187-1203.

- P -

Party J.P., Probst A., Dambrine E., Thomas A., « Critical loads of acidity to surface waters in the Vosges massif (North-East of France) ». *Water, Air and Soil Pollution* 85 (1995) 2407-2412.

Parrish D., Hahn C., Williams E., Norton R., Fehsenfeld F., « Indications of photochemical histories of Pacific air masses from measurements of atmospheric trace species at Point Arena, California ». *Journal Geophysical Research* 97 (1992) 15883-15901.

Peters N.E., Meyers T.P., Aulenbach B.T., « Status and trends in atmospheric deposition and emissions near Atlanta, Georgia, 1986-1999 ». *Atmospheric Environment* 36 (2002) 1577-1588.

Plaisance H., Coddeville P., Guillermo R., Roussel I., « Spatial variability and source identification of rural precipitation chemistry in France ». *The Science of the Total Environment* 180 (1996) 257-270.

Plaisance H., Coddeville P., Roussel I., Guillermo R., « A study of the source-receptor relationships influencing the acidity of precipitation collected at a rural site in France ». *Environmental Technology* 17 (1996) 977-986.

Plaisance H., « Etude de la composition chimique des précipitations en France à partir du réseau de MEsure des Retombées Atmosphériques MERA ». Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne, 1996.

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 (1997) 79-93.

Plaisance H., Coddeville P., Guillermo R., Roussel I., « Dynamic validation procedure for MERA and French WMO-GAW precipitation chemistry networks ». *Water, Air and Soil Pollution* 93 (1997) 267-284.

Plaisance H., Sauvage S., Coddeville P., Guillermo R., « A comparison of precipitation sensors used on the wet-only collectors ». *Environmental Monitoring and Assessment* 51 (1998) 657-671.

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 sources locations ». *Atmospheric Environment* 33 (1999) 2441-2458.

Pont V., « Caractérisation des épisodes de pollution chimique et photochimique avec les données des réseaux de surveillance ». Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse (2000).

Possanzini M., Di Palo V., Petricca M., « Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air ». *Atmospheric Environment* 30 (1996) 3757-3764.

Prevedouros K., Brorström-Lundén E., Halsall C.J., Jones K.C., Lee R.G.M., Sweetman A.J., « Seasonal and long-term trends in atmospheric PAH concentrations : evidence and implications ». *Environmental Pollution* 128 (2004) 17-27.

Prévôt A.S.H., Stoehelin J., Kok G.L., « The Milan photooxidant plume ». *Journal of Geophysical Research* 102 (1997) 23375-23388.

Prévôt A.S.H., Dommen J., Bäumle M., Furger M., « Diurnal variations of volatile organic compounds and local circulation systems in an Alpine Valley ». *Atmospheric Environment* 34 (2000) 1413-1423.

Price H.U., Jaffe D.A., Doskey P.V., McKendry I., Anderson T., « Vertical profiles of O₃, aerosols CO and NMHCs in the Northeast Pacific during the Trace-P and ACE-Asia experiments ». *Journal of Geophysical Research* 108 (2003) 8799 doi: 10.1029/2022JD002930.

Probst A., Fritz B., Ambroise B., Viville D., « Forest influence on the surface water chemistry of granitic basins receiving acid precipitation, in the Vosges massif, France ». *IAHS publication 167* (1987) 109-120.

Probst A., Dambrine E., Viville D., Fritz B., « Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges, France) ». *Journal of Hydrology 116* (1990) 101-124.

Probst A., Viville D., Fritz B., Ambroise B., Dambrine E., « Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition - The Strengbach catchment case study (Vosges Massif, France) ». *Water, Air and Soil Pollution 62* (1995) 337-347.

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* (1995) 39-59.

Probst A., Lelong F., Viville D., Durand P., Ambroise B., Fritz B., « Comparative hydrochemical behaviour and element budgets of the Aubure (Vosges Massif) and Mont-Lozère (Massif Central) Norway Spruce Forested Catchments » in G.M. Landmann and M. Bonneau (eds.), *Forest Decline and Air Pollution Effects in the French Mountains*. Springer, Berlin, Heidelberg, New-York. 461p. (1995) 203-225.

Pun B.K., Seigneur C., « Understanding particulate matter formation in the California San Joaquin Valley: conceptual model and data needs ». *Atmospheric Environment 33* (1999) 4865-4875.

Puxbaum H., Simeonov V., Kalina M.F., « Ten years trends (1984-1993) in the precipitation chemistry in central Austria ». *Atmospheric Environment 32* (1998) 193-202.

- Q -

- R -

Rajsic S., Otten P., Van Grieken R., « Chemical composition of rain water in Antwerp, Belgium ». *Environmental Technology 12* (1991) 257-261.

Raper D.W., Lee D.S., « Wet deposition at the sub-20 Km scale in a rural upland area of England ». *Atmospheric Environment 30* (1996) 1193-1207.

Rasinmäki J., « Modelling spatio-temporal environmental data ». *Environmental Modelling and Software 18* (2003) 877-886.

Reinsel G.C., Tiao G.C., Wuebbles D.J., Kerr J.B., Miller A.J., Nagatani R.N., Bishop L., Ying L.H., « Seasonal trend analysis of published ground-based and TOMS total ozone data through 1991 ». *Journal of Geophysical Research 99* (1994) 5449-5464.

Reuss J.O., EPA Ecological Research Series report number EPA 660/3-75-032, Corvallis Oregon (1975) 46 pages.

Riley J.P., Murray C.N., « The solubility of gases in distilled water and sea water ». *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts 18* (1971) 533-541.

Rimmelin P., Dumon J.C, Burdloff D., Maneux E., « Atmospheric deposits of dissolved inorganic nitrogen in the southwest of France ». *The Science of the Total Environment 226* (1999) 213-225.

Robinson E., « Sulphur emissions in Europe ». *Atmospheric Environment 13* (1979) 1063-1064.

- Rodà F.**, Avila A., Rodrigo A., « Nitrogen deposition in Mediterranean forests ». *Environmental Pollution* 118 (2002) 205-213.
- Rodhe H.**, Crutzen P., Vanderpol A., « Formation of sulfuric and nitric acid in the atmosphere during long-range transport ». *Tellus* 33 (1981) 132-141.
- Roemer M.**, Van den Hout D., « Emissions of NMHC and NO_x and global ozone production. In : Proceedings of the nineteenth NATO/CCMS ITM on air pollution modelling and its application » (eds. : H. van Dop and G. Kallos), September 29-October 4, 1991, at Ierapetra, Greece. Plenum Press, New York.
- Roemer M.**, « Trends of tropospheric ozone over Europe ». Thèse de Doctorat, Université de Utrecht, Pays Bas, 1996.
- Rolph G.D.**, Draxler R.R., De Pena R.G., « Modeling sulfur concentrations and depositions in the United States during ANATEX ». *Atmospheric Environment* 26 (1992) 73-93.
- Roustant M.**, « Etude sur la composition chimique des précipitations dans le massif du Morvan ». Mémoire de DEA, Université de Bourgogne (1992).
- Rudolph J.**, Johnen F., « Measurements of light atmospheric hydrocarbons over the Atlantic in regions of low biological activity ». *Journal Geophysical Research* 95 (1990) 20583-20591.
- Ruijgrok W.**, Römer F.G., « Aspects of wet, acidifying deposition in Arnhem : source regions, correlations and trends (1984-1991) ». *Atmospheric Environment* 27 (1993) 637-653.
- Ruoho-Airola T.**, Anttila P., Salmi T., « Airborne sulfur and nitrogen in Finland, trends and exposure in relation to air transport sector ». *Journal Environmental Monitoring* 6 (2004) 1-11.
- Ryerson T.B.**, Buhr M.P., « Emissions lifetimes and ozone formation in power plant plumes ». *Journal Geophysical Research* 103 (1998) 22569-22583.

- S -

- Sacre C.**, « La variabilité spatio-temporelle de la pollution atmosphérique urbaine ». Compte rendu de travaux, contrat ADEME n° 9504010. Service Aérodynamique et Environnement Climatique, Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, Nantes (1997).
- Safai P.D.**, Rao P.S.P., Momin G.A., Ali K., Chate D.M., Praveen P.S., « Chemical composition of precipitation during 1984-2002 at Pune, India ». *Atmospheric Environment* 38 (2004) 1705-1714.
- Sakurai T.**, Fujita S.I., « Analysis of atmospheric ammonia budget for the Kanto region, Japan ». *Atmospheric Environment* 36 (2002) 4201-4209.
- Salas L.J.**, Singh H.B., « Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the urban ambient air ». *Atmospheric Environment* 20 (1986) 1301-1304.
- Salcedo R.L.R.**, Alvim-Ferraz M.C.M., Alves C.A., Martins F.G., « Time series analysis of air pollution data ». *Atmospheric Environment* 33 (1999) 2361-2372.
- Salmi T.**, Määttä A., Ruoho-Airola T., Anttila P., Amnell T., « Detecting trends of annual values of atmospheric pollutants by the Mann-Kendall test and Sen's slope estimates. The Excel template application makesens ». Publications on air quality 31, Finnish Meteorological Institute, Helsinki (2002).
- Salmon L.**, Atkins D.H.F., Fisher E.M.R., Healy C., Law D.V., « Retrospective trend analysis of the content of UK air particulate material 1957-1974 ». *The Science of the Total Environment* 9 (1978) 161-200.

- Sanusi A.**, Wortham H., Millet M., Mirabel P., « Chemical composition of rainwater in Eastern France ». *Atmospheric Environment* 30 (1996) 59-71.
- Saxena V.K.**, Stogner R.E., Hendler A.H., De Felice T.P., Yeh R.J.Y., Lin N.H., « Monitoring the chemical climate of the Mt Mitchell State Park for evaluation of its impact on forest decline ». *Tellus* 41 (1989) 90-109.
- Schlink U.**, Herbarth O., Tetzlaff G., « A component time series model for SO₂ data : forecasting, interpretation and modification ». *Atmospheric Environment* 31 (1997) 1285-1295.
- Schneider D.J.**, Rose W.I., Coke L.R., « Early evolution of a stratospheric volcanic eruption cloud as observed with TOMS and AVHRR ». *Journal Geophysical Research* 104 (1999) 4037-4050.
- Schwartz S.E.**, « 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 (1984).
- Schwartz S.E.**, « Acid deposition : unraveling a regional phenomenon ». *Science* 243 (1989) 753-763.
- Seibert P.**, Feldmann H., Neininger B., « South Foehn and ozone in the Eastern Alps - Case study and climatological aspects ». *Atmospheric Environment* 34 (2000) 1379-1394.
- Seinfeld J.H.**, Pandis S.N. « Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change ». Ed., John Wiley, New-York (1996).
- Seleski Y.**, « Recent change in rainfall and rainy days in Ethiopia ». *International Journal of Climatology* 24 (2004) 973-983.
- Serrano A.**, Mateos V.L., García J.A., « Trend analysis of monthly precipitation over the Iberian Peninsula for the period 1921-1995 ». *Physics and Chemistry of the Earth* 24 (1999) 85-90.
- Sen P.K.**, « Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau ». *Journal of The American Statistical Association* 63 (1968) 1379-1389.
- Seto S.**, Nakamura A., Noguchi I., Ohizumi T., Fukuzaki N., Toyama S., Maeda M., Hayashi K., Hara H., « Annual and seasonal trends in chemical composition of precipitation in Japan during 1989-1998 ». *Atmospheric Environment* 36 (2002) 3505-3517.
- Seto S.**, Hara H., Sato M., Noguchi I., Tonooka Y., « Annual and seasonal trends of wet deposition in Japan ». *Atmospheric Environment* 38 (2004) 3543-3556.
- Shannon J.D.**, « Regional trends in wet deposition of sulphate in the United States and SO₂ emissions from 1980 through 1995 ». *Atmospheric Environment* 33 (1999) 807-816.
- Shepson P.B.**, Hastie D.R., « Atmospheric concentrations and temporal variations of C₁C₃ carbonyl compounds at two rural sites in Central Ontario ». *Atmospheric Environment* 25 (1991) 2001-2015.
- Shepson P.B.**, Biesenthal T.A., Wu Q., « A study of relationship between isoprene, its oxidation products, and ozone, in the lower fraser valley, BC ». *Atmospheric Environment* 31 (1997) 2049-2058.
- Simmonds P.G.**, Derwent R.G., Manning A.L., Spain G., « Significant growth in surface ozone at Mace Head, Ireland, 1987-2003 ». *Atmospheric Environment* 38 (2004) 4769-4778.
- Simon V.**, Luchetta L., Torres L., « Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem ». *Atmospheric Environment* 35 (2001) S115-S126.
- Simpson R.W.**, Layton A.P., « Forecasting peak ozone levels ». *Atmospheric Environment* 17 (1983) 1649-1654.

- Singh H.**, Kanakidou M., Crutzen P.J., Jacob D.J., « High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere ». *Nature* 378 (1995) 50-54.
- Sirois A.**, « WMO/EMEP Workshop on Advanced Statistical Methods and their application to Air Quality Data sets ». Helsinki, 14-18 september 1998.
- Sisterson D.L.**, « A method for evaluation of acidic sulfate and nitrate in precipitation ». *Water, Air and Soil Pollution* 43 (1989) 61-72.
- Slanina J.**, Baard J.H., Zijp W.L., Asman W.A.H., « Tracing the sources of the chemical composition of precipitation by Cluster Analysis ». *Water, Air and Soil Pollution* 20 (1983) 41-45.
- Slemr J.**, Junkermann W., Volz-Thomas A., « Temporal variations in formaldehyde, acetaldehyde and acetone and budget of formaldehyde at a rural site in southern Germany ». *Atmospheric Environment* 30 (1996) 3667-3676.
- Solberg S.**, Dye C., Schmidbauer N., « Carbonyls and non-methane hydrocarbons at rural European sites from the mediterranean to the Arctic ». *Journal of Atmospheric Chemistry* 25 (1996) 33-66.
- Solberg S.**, Dye C., Roemer M., Schmidbauer N., « VOC measurements 1999 ». Norwegian Institute for Air Research, Kjeller (Norway) – EMEP/CCC Report 7/2001 (2001) 80p.
- Solmon F.**, Sarrat C., Serça D., Tulet P., Rosset R., « Isoprene and monoterpenes biogenic emissions in France: modeling and impact during a regional pollution episode ». *Atmospheric Environment* 38 (2004) 3853-3865.
- Starn T.K.**, Shepson P.B., Bertman S.B., Riemer D.D, Zika R.G., Olszyna K., « Nighttime isoprene chemistry at an urban-impacted forest site ». *Journal of Geophysical Research* 103 (1998) 437-447.
- Stedman J.R.**, Heyes C.J., Irwin J.G., « A comparison of bulk and wet-only precipitation collectors at rural sites in the United Kingdom ». *Water, Air and Soil Pollution* 52 (1990) 377-395.
- Steinbacher M.**, Henne S., Dommen J., Wiesen P., Prevot A.S.H., « Nocturnal trans-alpine transport of ozone and its effects on air quality on the Swiss Plateau ». *Atmospheric Environment* 38 (2004) 4539-4550.
- Stendel M.**, Christy J.R., Bengtsson L., « Assessing levels of uncertainty in recent temperature time series ». *Climate Dynamics* 16 (2000) 587-601.
- Staehelin J.**, Thudium J., Buehler R., Volz-Thomas A., Graber W.K., « Trends in surface ozone concentrations at Arosa (Switzerland) ». *Atmospheric Environment* 28 (1994) 75-87.
- Stroebel R.**, Bouallala S., Colosio J., Fangeat E., « Quelques données sur l'évolution de la qualité de l'air en France ». *Pollution Atmosphérique, numéro spécial* (2003) 9-21.
- Summers P.W.**, « Time trend of wet deposition acidifying potential at five ecological monitoring sites in Eastern Canada 1981-1993 ». *Water, Air and Soil Pollution* 85 (1995) 653-658.

- T -

- Takahashi A.**, Fujita S.I., « Long term trends in nitrate to non-sea-salt sulfate ratio in precipitation collected in western Japan ». *Atmospheric Environment* 34 (2000) 4551-4555.
- Tani B.**, Siegel S., Johnson S.A., Kumar R., « X-ray diffraction investigation of atmospheric aerosols in the 0.3-1.0 µm aerodynamic size range ». *Atmospheric Environment* 17 (1983) 2277-2283.
- Tanimoto H.**, Kajii Y., Hirokawa J., Akimoto H., Minko N.P., « The atmospheric impact of boreal forest fires in far eastern Siberia on the seasonal variation of carbon monoxide: observations at Rishiri, a northern remote island in Japan ». *Geophysical Research Letters* 27 (2000) 4073-4076.

- Tayanç M.**, « An assessment of spatial and temporal variation of sulfur dioxide levels over Istanbul, Turkey ». *Environmental Pollution* 107 (2000) 61-69.
- Thijssse Th.R.**, Roemer M.G.M., Van Oss R.F., « Trends in large-scale VOC concentrations in the Southern Netherlands between 1991 and 1997 ». *Atmospheric Environment* 33 (1999) 3803-3812.
- Topçu S.**, Incecik S., Atimtay A.T., « Chemical composition of rainwater at EMEP stations in Ankara, Turkey ». *Atmospheric Research* 65 (2002) 77-92.
- Tørseth K.**, Semb A., « Deposition of nitrogen and other major inorganic compounds in Norway, 1992-1996 ». *Environmental Pollution* 102 (1998) 299-304.
- Tørseth K.**, Hanssen J.E., Semb A., « Temporal and spatial variations of airborne Mg^{2+} , Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} and K^+ in rural areas of Norway ». *The Science of the Total Environment* 234 (1999) 75-85.
- Tosic I.**, « Spatial and temporal variability of winter and summer precipitation over Serbia and Montenegro ». *Theoretical and Applied Climatology* 77 (2004) 47-56.
- Triplet J.P.**, Roche G., « Météorologie générale ». Ecole de la Météorologie, Paris (1986).
- Tsuruta H.**, « Acid precipitation in Eastern Asia ». *Kagaku* 59 (1989) 305-315.

- U -

- Ukonmaanaho L.**, Starr M., Ruoho-Airola T., « Trends in sulphate, base cations and H^+ concentrations in bulk precipitation and throughfall at integrated monitoring sites in Finland 1989-1995 ». *Water, Air and Soil pollution* 105 (1998) 353-363.
- Ulrich E.**, Williot B., « Les dépôts atmosphériques en France de 1850 à 1990 ». Rapport de l'Office National des Forêts, Fontainebleau, France, 1993.
- Ulrich E.**, Coddeville P., Lamier M., « Retombées atmosphériques humides en France entre 1993 et 1998. Données et références ». ADEME Editions (ISBN 2-86817-582-1), Paris, 2002.

- V -

- Valiela I.**, Teal J.M., Carpenter E.L., « Nutrient and particulate fluxes in a salt marsh ecosystem : tidal exchanges and inputs by precipitation and groundwater ». *Limnol Oceanography* 23 (1978) 798-812.
- Varotsos C.**, Cartalis C., « Re-evaluation of surface ozone over Athens, Greece, for the period 1901-1940 ». *Atmospheric Research* 26 (1991) 303-310.
- Vesely J.**, Majer V., Norton S.A., « Heterogeneous response of central European streams to decreased acidic atmospheric deposition ». *Environmental Pollution* 120 (2002) 275-281.
- Vestreng V.**, « Emission data reported to UNECE/EMEP : evaluation of the spatial distribution of emissions ». Norwegian Meteorological Institute. Research Note n°56. EMEP/MS-C-W (2001) (ISSN 0332-9879).
- Vestreng V.**, « Emission data reported to CLRTAP, review and revision ». Norwegian Meteorological Institute. Technical Report. EMEP/MS-C-W (2003) (ISSN 0804-2446).
- Vingarzan R.**, « A review of surface ozone background levels and trends ». *Atmospheric Environment* 38 (2004) 3431-3442.
- Visser H.**, « Estimation and detection of flexible trends ». *Atmospheric Environment* 38 (2004) 4135-4145.
- Volle M.**, « Analyse des données ». *Economica*, Paris (1993).

Volz A., Kley D., « Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century ». *Nature* 332 (1988) 240-242.

Vuorenmaa J., « Long-term changes of acidifying deposition in Finland (1973-2000) ». *Environmental Pollution* 128 (2004) 351-362.

- W -

Wang W., Wang T., « On the origin and the trend of acid precipitation in China ». *Water, Air and Soil Pollution* 85 (1995) 2295-2300.

Weijers G.T., Vugts H.F., « The composition of bulk precipitation on a coastal island with agriculture compared to an urban region ». *Atmospheric Environment* 24 (1990) 3021-3031.

Wetterzentrale « Evolution des flux de 1950 à 2003 », <http://www.wetterzentrale.de>

Widmann M., Schär C., « A principal component and long-term trend analysis of daily precipitation in Switzerland ». *International Journal of Climatology* 17 (1997) 1333-1356.

World Meteorological Organization Global Atmosphere Watch n°133, « WMO/EMEP Workshop on Advanced Statistical Methods and their application to Air Quality Data sets ». Helsinki, 14-18 september 1998.

- X -

Xu Z.X., Takeuchi K., Ishidaira H., « Monotonic trend and step changes in Japanese precipitation ». *Journal of Hydrology* 279 (2003) 144-150.

- Y -

Yang X., Miller D.R., Xu X., Yang L.H., Chen H.M., Nikolaidis N.P., « Spatial and temporal variations of atmospheric deposition in interior and coastal Connecticut ». *Atmospheric Environment* 30 (1996) 3801-3810.

Yuan G., « Atmospheric nitrogen deposition to Barnegat Bay ». *Atmospheric Environment* 36 (2002) 5783-5794.

Yue S., Pilon P., Phinney B., Cavadias G., « The influence of autocorrelation on the ability to detect trend in hydrological series ». *Hydrological Processes* 16 (2002) 1807-1829.

Yue S., Pilon P., Cavadias G., « Power of the Mann-Kendall and Spearman's rho tests for detecting monotonic trends in hydrological series ». *Journal of Hydrology* 259 (2002) 254-271.

Yue S., Pilon P., « Long term trend of annual and monthly precipitation in Japan ». *Journal of the American Water Resources Association* 39 (2003) 587-596.

Yue S., Pilon P., « A comparison of the power of the t test, Mann-Kendall and bootstrap test for trend detection ». *Journal of Hydrology* 49 (2004) 21-37.

- Z -

Zanis P., Schuepbach E., Scheel H.E., Baudenbacher M., Buchmann B., « Inhomogeneity and trends in the surface ozone record (1988-1996) at Jungfrauoch in the Swiss Alps ». *Atmospheric Environment* 33 (1999) 3777-3786.

Zannetti P., « Editorial ». *Environmental Software* 7 (1992) 1-59.

Zeller K., Harrington D., Riebau A., Donev E., « Annual wet and dry deposition of sulfur and nitrogen in the snowy range, Wyoming ». *Atmospheric Environment* 34 (2000) 1703-1711.

Zimmermann F., Lux H., Maenhaut W., « A review of air pollution and atmospheric deposition dynamics in Southern Saxony, Germany, Central Europe ». *Atmospheric Environment* 37 (2003) 671-691.

ANNEXES

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 :	Feuille de programmation du logiciel	3
Annexe 2 :	Emissions en France et dans la zone EMEP	8
Annexe 3 :	Evolution temporelle des émissions en France et dans la zone EMEP	9
Annexe 4 :	Comparaison de l'évolution des émissions dans quelques pays sur la période 1990-2003	10
Annexe 5 :	Flux transfrontaliers en NO _x et SO ₂ entre 1990 et 2000	11
Annexe 6 :	Dépôts d'oxydes d'azote (EMEP, 2003)	16
Annexe 7 :	Dépôts de dioxyde de soufre (EMEP, 2003)	16
Annexe 8 :	Cartes d'émissions de NH ₃ et Ca ²⁺ en Europe	17
Annexe 9 :	Taux de changement obtenus par le test de Mann-Kendall à partir des données annuelles d'émissions en France et en zone EMEP sur la période 1980-2003	18
Annexe 10 :	Résultats obtenus par le test de Mann-Kendall à partir des données annuelles sur la période 1990-2003	21
Annexe 11 :	Résultats obtenus par le test de Seasonal-Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003	35
Annexe 12 :	Résultats obtenus par le test de Seasonal-Kendall à partir des données mensuelles sur la période 1990-2003	49
Annexe 13 :	Comparaison des concentrations dans les précipitations et dépositions humides moyennes mesurées dans diverses stations rurales	74
Annexe 14 :	Taux de changement observés pour les concentrations dans les précipitations et dépositions humides moyennes dans diverses stations rurales	74
Annexe 15 :	Evolution temporelle des concentrations journalières françaises en SO ₂	76
Annexe 16 :	Evolution temporelle des concentrations journalières françaises en sulfates particuliers	77
Annexe 17 :	Ratios NO ₃ ⁻ / nss-SO ₄ ²⁻ (%) annuels pour chacune des stations du dispositif MERA entre 1990 et 2003 et taux de changement annuels moyens obtenus par le test de Mann-Kendall.	77
Annexe 18 :	Coefficients de corrélation R ² obtenus entre les concentrations, dépositions humides et les émissions	78
Annexe 19 :	Données annuelles en ozone pour les différentes stations du dispositif MERA	80

Annexe 20 : Evolution temporelle des concentrations en ozone	81
Annexe 21 : Moyennes annuelles de l'indice NAO	82
Annexe 22 : Données annuelles météorologiques pour six stations du dispositif MERA	83
Annexe 23 : Comparaison des rétrotrajectoires des masses d'air en janvier 1997 et janvier 1998 à Revin et au Morvan (EMEP, 2003)	84
Annexe 24 : Evolution des flux de masses d'air de 1950 à 2003	85
Annexe 25 : Etude des Potentiels Acidifiants de 1990 à 2003	86
Annexe 26 : Relations entre les teneurs en ozone, quelques COVNM, carbonylés et NO _x au Donon entre 1997 et 2003	88
Annexe 27 : Valorisation des travaux de thèse	90

ANNEXE 1

Feuille de programmation du logiciel

Les données de la série sont entrées dans la feuille « Annual data ». Le calcul de la macro est activé en utilisant le bouton « Calculate Trend Statistics » et la feuille « Trend Statistics » donne les résultats. Finalement, les données originales et les résultats statistiques sont récapitulés graphiquement dans la feuille « Figure ».

1. Entrée des données de la série chronologique : feuille « annual data »

Les valeurs sont entrées dans la feuille « Annual data ». Les années, les valeurs annuelles et les noms des séries.

- **Cellule A3** : Titre général pour l'ensemble des données. Ce titre sera réutilisé dans les feuilles « Trend Statistics » et « Figure ».

- Le nom des séries de données est entré dans les **cellules B13 à Z13**. Le nombre maximum de séries est de 25. Ces noms sont repris dans la feuille « Trend Statistics » dans les cellules A6 à A 30 et dans la feuille « Figure » dans la cellule C10 et sur l'axe des ordonnées du graphique.

- **La colonne A** et à partir de la **cellule 13**, les années de mesures y sont inscrites. Le nombre d'années de mesures est limité à 100 mais peut être étendu en changeant la valeur de la constante « MaxData » au sein de la codification de la macro.

- Les valeurs annuelles pour chaque série doivent être entrées en dessous du nom de la série. Une cellule vide est considérée comme une valeur manquante.

- L'année de début et de fin de l'étude doit être inscrites dans les **lignes 10 et 11** et ceci pour chacune des séries. Chaque série doit avoir une année de début et de fin d'étude spécifié pour le bon fonctionnement de la macro. Les années de début et de fin sont réinscrites dans les **cellules B6 à C30** dans la feuille « Trend Statistics » et dans la **cellule C11** dans la feuille « Figure ».

- Le nombre de valeurs pour chacune des séries sélectionnées pour le calcul de la tendance est inscrit au niveau de la **ligne 9**. Ces valeurs réapparaissent dans les **cellules D6 : D30** dans la feuille « Trend Statistics » et **C12** dans « Figure ».

Si le nombre de valeurs pour une série est égal ou inférieur à 9, le test statistique S est utilisé et l'intervalle de confiance pour le calcul de l'estimation du coefficient Sen n'est pas déterminé. Par contre, si le nombre de valeur est supérieur à 10, le test statistique Z (approximation normale) est utilisé et les intervalles de confiance à 95% et 99% pour l'estimation du coefficient Sen sont calculés.

- La **cellule B8** montre le nombre de séries qui vont être utilisées pour cette étude statistique.

C'est très important que les valeurs soient bien entrées dans les cellules adéquates. Le calcul de la tendance est lancé en cliquant sur le bouton « Calculate Trend Statistics » situé dans la feuille « Annual Data ». Un tableau récapitulatif des résultats apparaît dans les feuilles « Trend Statistics » et « Figure ».

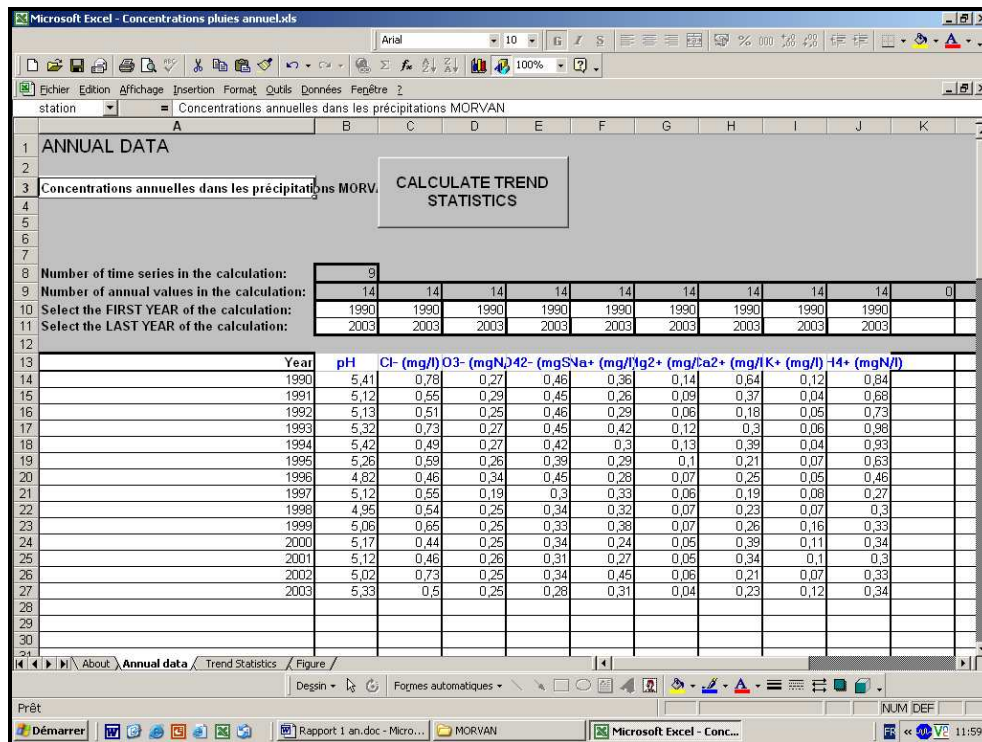


Figure 1-1: feuille "annual data" du logiciel

2 . Estimation des tendances : feuille « Trend Statistics »

- **Colonne A** : noms des séries.
- **Colonne B** : année de début.
- **Colonne C** : année de fin.
- **Colonne D** : n est le nombre de valeurs annuelles (excluant les valeurs manquantes) de chaque série.
- **Colonne E** : si n est inférieur ou égal à 9, le test statistique S est utilisé et la valeur absolue de S est comparée avec les probabilités du test non-paramétrique de Mann-Kendall pour définir s'il y a ou non la présence d'une tendance monotone (au niveau α de signifiante). Une valeur positive (négative) de S indique la présence d'une tendance croissante (décroissante) monotone. Si n est supérieur à 9, la cellule est vide.
- **Colonne F** : si n est supérieur à 10, le test statistique Z est utilisé. La valeur absolue de Z est comparée à la distribution cumulative normale standard pour définir s'il y a ou non une tendance (au niveau α de signifiante). Une valeur positive (négative) de Z indique une tendance croissante (décroissante). Si n est inférieur à 9 alors cette cellule est vide.

- **Colonne G** : le plus petit niveau de signification α pour lequel le test montre que l'hypothèse d'absence de tendance peut être rejeté. Quatre niveaux sont utilisés et les symboles sont les suivant :

***	si tendance pour $\alpha = 0,001$,
**	si tendance pour $\alpha = 0,01$,
*	si tendance pour $\alpha = 0,05$,
+	si tendance pour $\alpha = 0,1$.

si la cellule est vide ceci signifie que le niveau est supérieur à 0,1.

- **Colonne H** : estimation du coefficient Sen de la tendance considérée linéaire. Q est un changement par unité de temps (ici l'année).

- **Colonne I (Qmin99)** : limite inférieure de l'intervalle de confiance à 99% de Q ($\alpha = 0,1$).

- **Colonne J (Qmax99)** : limite supérieure de l'intervalle de confiance à 99% de Q ($\alpha = 0,1$).

- **Colonne K (Qmin95)** : limite inférieure de l'intervalle de confiance à 95% de Q ($\alpha = 0,05$).

- **Colonne L (Qmax95)** : limite supérieure de l'intervalle de confiance à 95% de Q ($\alpha = 0,05$).

- **Colonne M** : estimation de la constante B dans l'équation :

$$f(\text{année}) = Q * (\text{année} - \text{année début}) + B \text{ pour une tendance linéaire.}$$

- **Colonne N (Bmin99)**: estimation de la constante Bmin99 dans l'équation :

$f(\text{année}) = Q_{\text{min99}} * (\text{année} - \text{année début}) + B_{\text{min99}}$ pour un intervalle de confiance de 99% pour une tendance linéaire.

- **Colonne O (Bmax99)**: estimation de la constante Bmax99 dans l'équation :

$f(\text{année}) = Q_{\text{max99}} * (\text{année} - \text{année début}) + B_{\text{max99}}$ pour un intervalle de confiance de 99% pour une tendance linéaire.

- **Colonne P (Bmin95)**: estimation de la constante Bmin95 dans l'équation :

$f(\text{année}) = Q_{\text{min95}} * (\text{année} - \text{année début}) + B_{\text{min95}}$ pour un intervalle de confiance de 95% pour une tendance linéaire.

- **Colonne Q (Bmax95)**: estimation de la constante Bmax95 dans l'équation :

$f(\text{année}) = Q_{\text{max95}} * (\text{année} - \text{année début}) + B_{\text{max95}}$ pour un intervalle de confiance de 95% pour une tendance linéaire.

♣ Les intervalles de confiance ne sont valides que si n est supérieur ou égal à 10 et s'il n'y a pas beaucoup de valeurs égales.

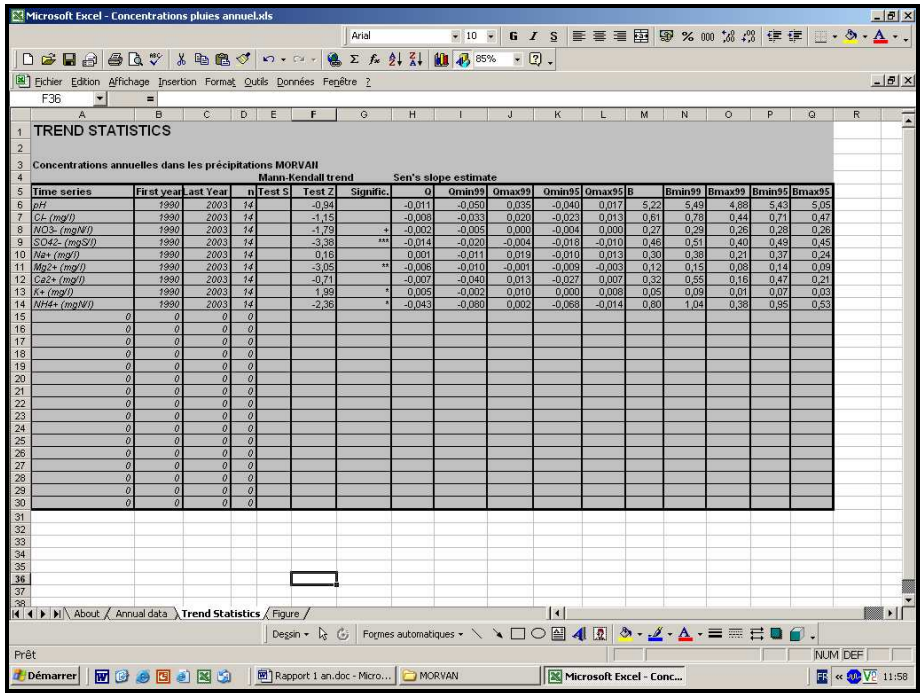


Figure 1-2: feuille "trend statistics" du logiciel

3. Graphiques et récapitulatif des données : feuille « Figure »

Après les calculs statistiques effectués par la macro, les résultats peuvent être visualisés numériquement sous forme de tableaux et graphiquement sur cette feuille. Les résultats sont donnés sous forme graphique pour une série donnée, individuellement. Nous pouvons passer d'une série à une autre en cliquant sur les boutons « Next Time Series » et « Previous Time Series ».

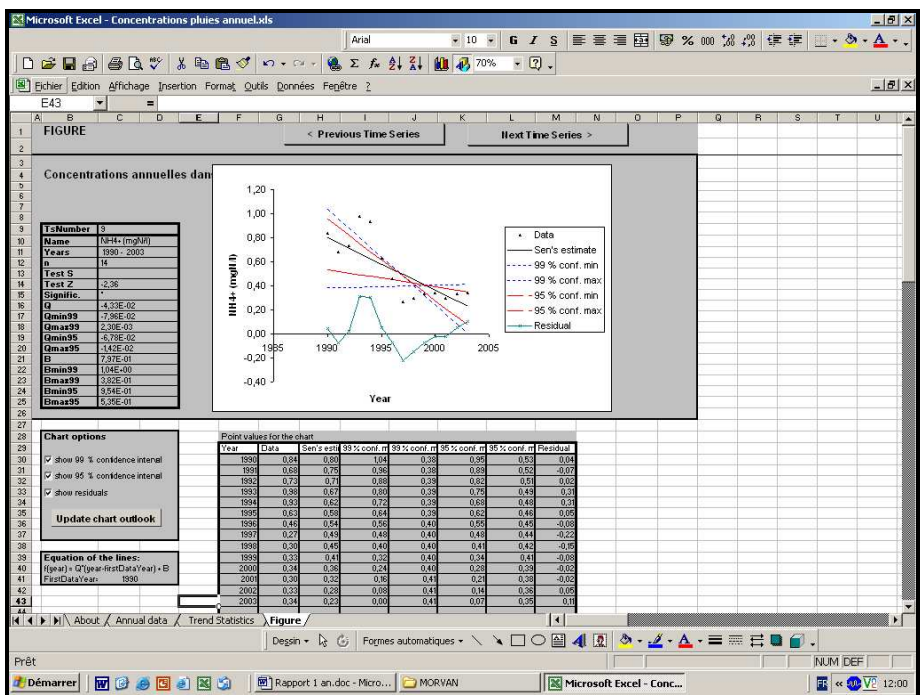


Figure 1-3 : feuille "figure" du logiciel

ANNEXE 2

Emissions (en Gg) en France (Tableau 2-1) et dans la zone EMEP (Tableau 2-2) de NH₃, COVNM, NO_x, SO₂ et CO de 1980 à 2003 (CITEPA, 2005 et EMEP, 2005)

Tableau 2-1

	NH ₃	COVNM	NO _x	SO ₂	CO
1980	795	2613	2023	3261	15810
1981	804	2613	1926	2564	15041
1982	807	2613	1894	2458	14584
1983	812	2613	1873	2024	14150
1984	799	2613	1870	1806	14814
1985	799	2613	1846	1508	14046
1986	809	2613	1806	1378	13649
1987	806	2613	1837	1361	13410
1988	784	2706	1841	1256	12975
1989	781	2674	1901	1419	12420
1990	779	2473	1897	1323	10947
1991	774	2453	1964	1440	10832
1992	765	2399	1920	1276	10353
1993	756	2288	1796	1110	9770
1994	762	2158	1747	1056	9070
1995	766	2079	1709	993	8913
1996	777	1993	1678	968	8320
1997	783	1919	1611	820	7864
1998	785	1857	1592	846	7663
1999	787	1785	1517	723	7138
2000	784	1726	1441	654	6624
2001	779	1674	1411	610	6261
2002	778	1542	1352	537	5954
2003	753	1400	1220	492	5897

Tableau 2-2

	NH ₃	NMVOG	NO _x	SO ₂	CO
1980	8612	27904	27448	60292	110833
1981	8615	27650	27280	58022	109878
1982	8654	27626	27414	57428	107567
1983	8752	27854	27608	55873	106258
1984	8801	28019	27674	54702	106877
1985	8811	28154	27961	54013	107118
1986	8923	28535	28478	53324	105423
1987	8924	28979	28624	52830	105050
1988	8895	29162	28709	50210	103883
1989	8879	29102	28861	49541	101799
1990	8594	28660	28346	46766	99047
1991	8275	27325	27587	42778	94721
1992	7984	26324	26374	39761	87647
1993	7561	25198	25604	37465	84805
1994	7344	24704	24636	34924	77011
1995	7333	24158	24323	32949	73463
1996	7174	23470	24112	31006	71210
1997	7165	22848	23587	29481	69895
1998	7060	21948	23467	28092	67559
1999	6959	21394	23097	26149	64798
2000	6871	20604	22672	25296	60859
2001	6873	20362	22680	25356	59687
2002	6701	20092	22631	25356	57867
2003	6297	20038	20936	23656	56891

Tableau 2-3 : Pays constituant la zone EMEP (EMEP, 2005)

1. Afrique du Nord	2. Albanie	3. Allemagne	4. Arménie	5. Autriche
6. Azerbaïdjan	7. Biélorussie	8. Belgique	9. Bosnie Herzégovine	10. Bulgarie
11. Croatie	12. Chypre	13. Danemark	14. Espagne	15. Estonie
16. Finlande	17. France	18. Géorgie	19. Grèce	20. Hongrie
21. Irlande	22. Italie	23. Kazakhstan	24. Lettonie	25. Lituanie
26. Luxembourg	27. Macédoine	28. Malte	29. Norvège	30. Pays Bas
31. Pologne	32. Portugal	33. République de Moldavie	34. République Tchèque	35. Roumanie
36. Royaume Uni	37. Russie	38. Serbie et Monténégro	39. Slovaquie	40. Slovénie
41. Suède	42. Suisse	43. Turquie	44. Ukraine	

ANNEXE 3

Evolution temporelle des émissions en France et en zone EMEP

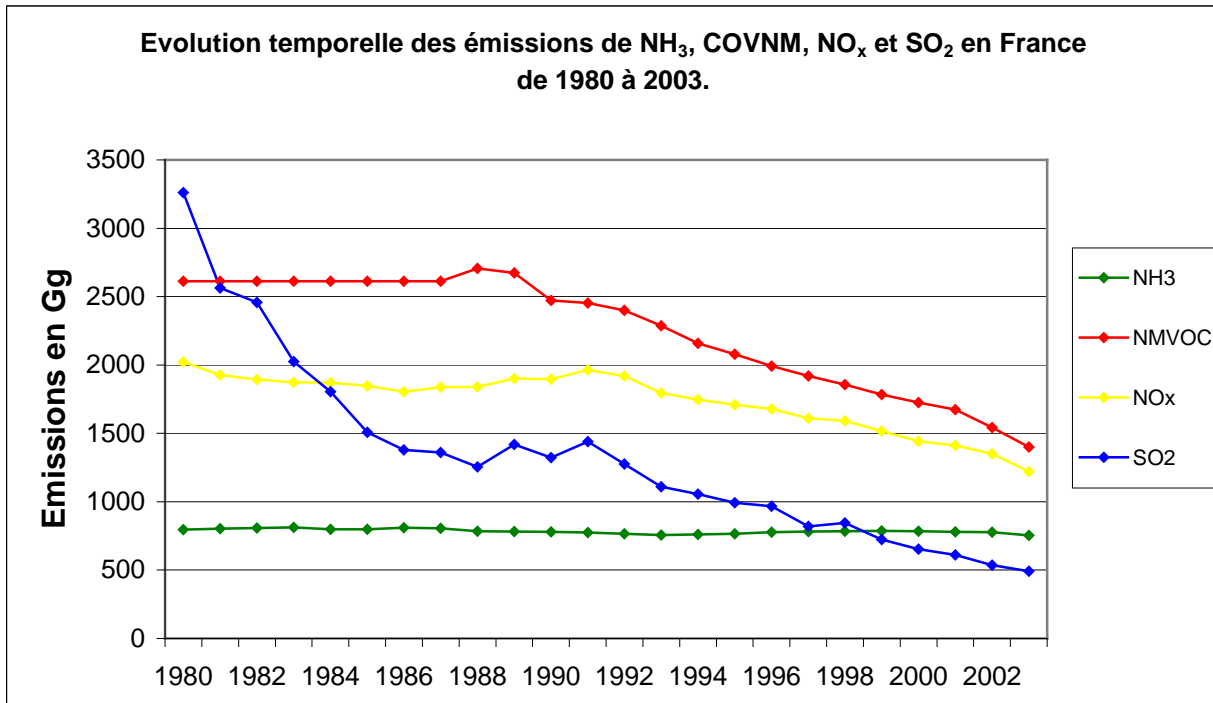


Figure 3-1 : Evolution temporelle des émissions françaises entre 1980 et 2003

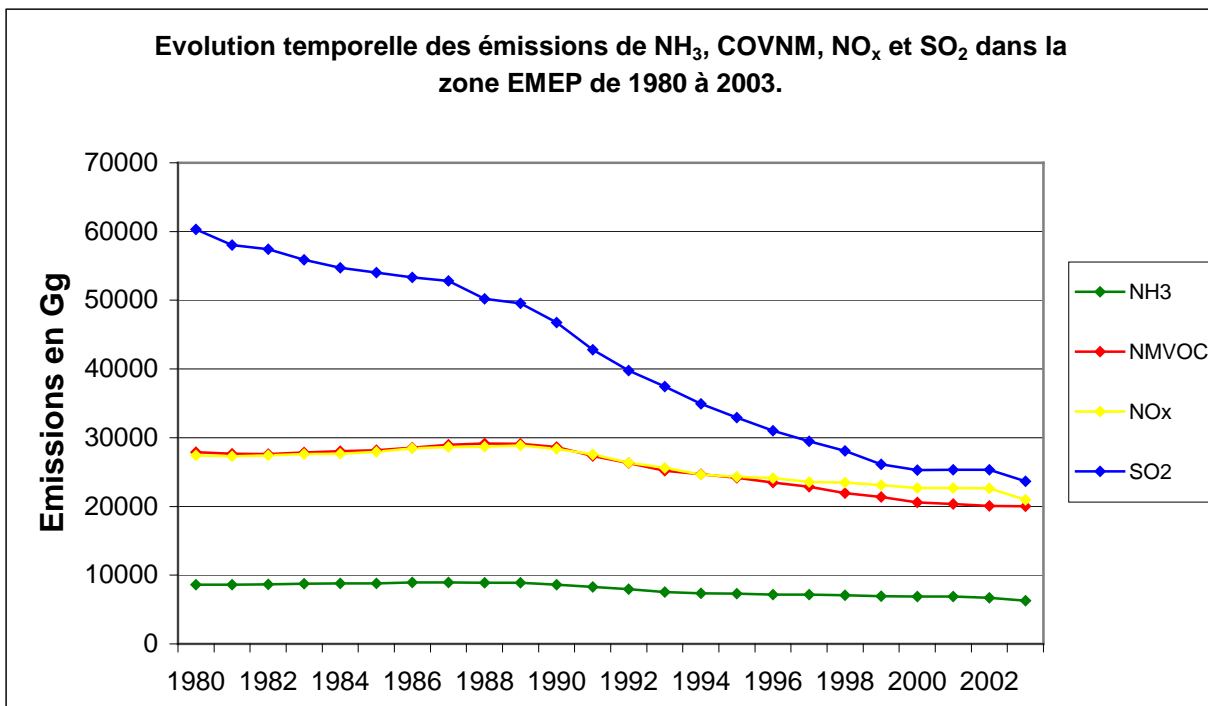


Figure 3-2 : Evolution temporelle des émissions de la zone EMEP entre 1980 et 2003

ANNEXE 4

Comparaison de l'évolution des émissions de SO₂, NO_x, COVNM et NH₃ dans quelques pays entre 1990 (protocole de Göteborg) et 2003

Tableau 4-1 : Taux de réduction (en %) des émissions de certains polluants majeurs observés dans quelques pays entre 1990 et 2003 (EMEP, 2005)

Pays	SO ₂	NO _x	NH ₃	NMVOC	CO
Allemagne	- 85	- 45	- 8	- 53	-57
Belgique	- 54	- 9	- 17	- 15	-50
Bulgarie	- 42	- 18	- 58	- 33	-20
Canada	- 25	- 12	nd	- 20	-41
Danemark	- 87	- 37	- 24	- 31	-28
Espagne	- 37	+ 13	+ 20	- 4	-18
Etats-Unis	- 40	- 13	+ 15	- 15	-25
France	- 66	- 35	- 2	- 41	18
Grèce	- 4	+ 6	- 6	+ 6	-42
Italie	- 60	- 36	+ 2	- 36	5
Lituanie	- 82	- 68	- 60	- 33	-33
Norvège	- 47	+ 3	+ 9	+ 2	-56
Pays-Bas	- 62	- 36	- 44	- 51	-37
Pologne	- 51	- 34	- 28	- 31	-41
Portugal	+ 5	0	- 1	+ 4	-52
Rép.Tchèque	- 87	- 38	- 38	- 48	-2
Royaume Uni	- 72	- 42	- 19	- 53	-48
Russie	- 54	- 25	- 48	- 17	-19
Suède	- 53	- 32	+ 2	- 39	-29
Suisse	- 56	- 39	- 27	- 57	-39
Europe des 15	- 68	- 35	- 20	- 35	- 39

Cette comparaison a été effectuée grâce aux données de l'EMEP (2005). Le taux de réduction R est calculé comme suit :

$$R (\%) = (100 * (E_{1990} - E_{2003}) / E_{2003})$$

avec 1990 (protocole de Göteborg) comme année initiale.

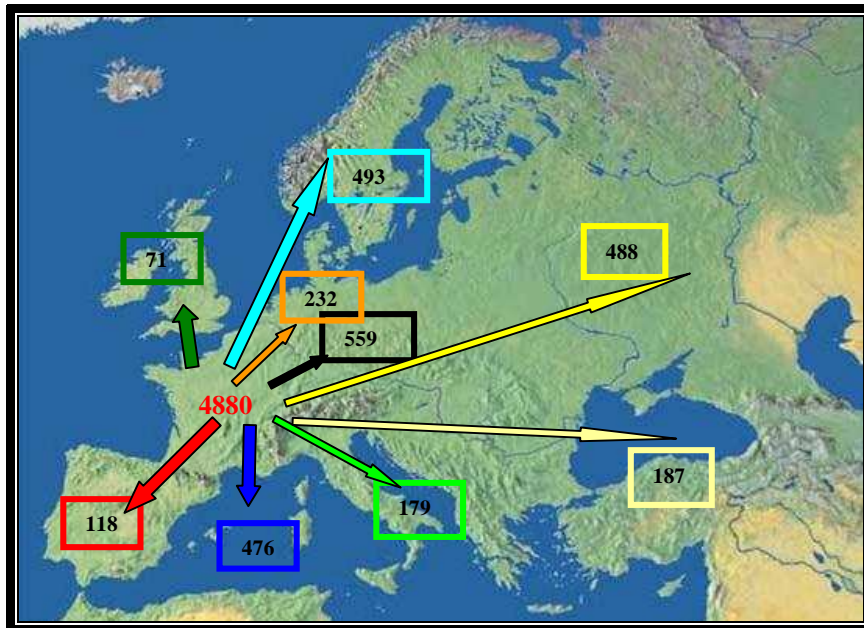
ANNEXE 5

FLUX TRANSFRONTALIERS

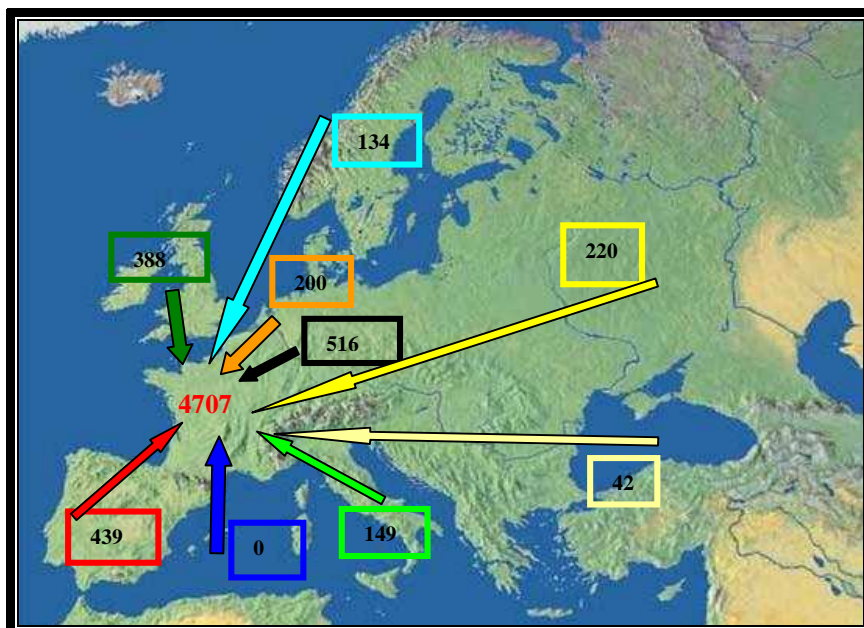
EN NO_x ET SO₂

EN 1990 ET 2000

Exportations transfrontalières de SO₂ en Europe : ANNEE 1990 (100 tonnes S/an)

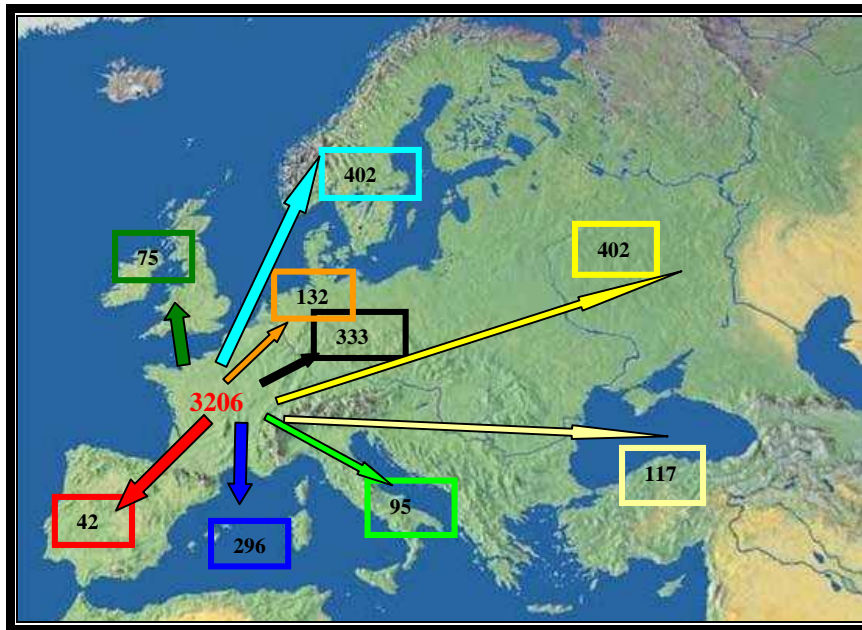


Importations transfrontalières de SO₂ en Europe : ANNEE 1990 (100 tonnes S/an)

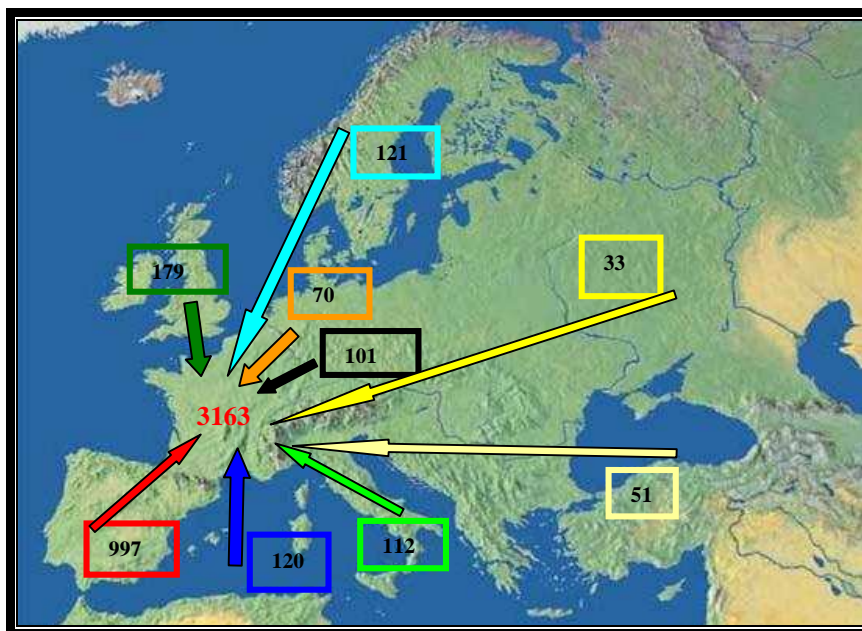


- | | | |
|-------------------------|-----------------------------|--------------------|
| ■ Péninsule Ibérique | ■ Grande Bretagne + Irlande | ■ Italie |
| ■ BENELUX | ■ Méditerranée | ■ Pays Scandinaves |
| ■ Allemagne | ■ Pays de « l'Est Nord » | |
| ■ Pays de « l'Est Sud » | | |

Exportations transfrontalières de SO₂ en Europe : ANNEE 2000 (100 tonnes S/an)

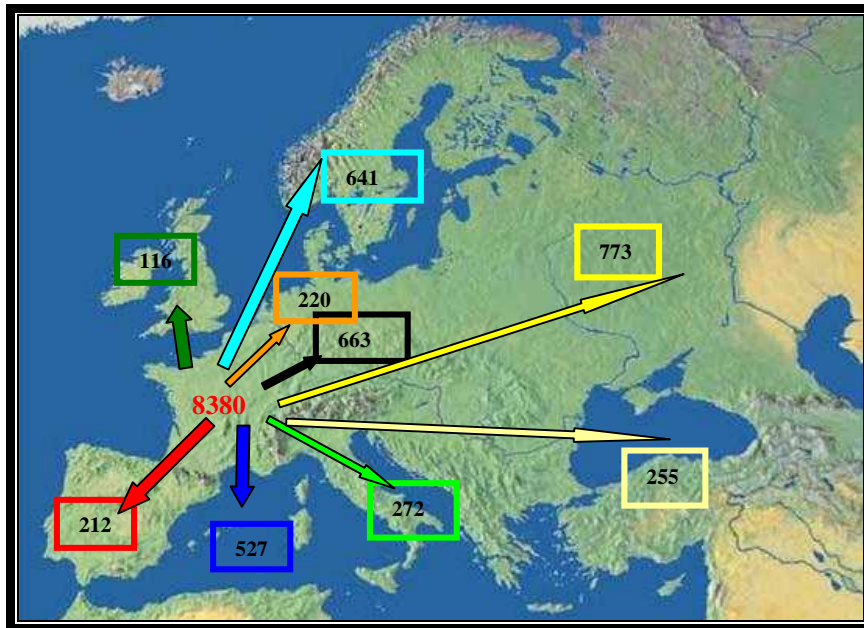


Importations transfrontalières de SO₂ en Europe : ANNEE 2000 (100 tonnes S/an)

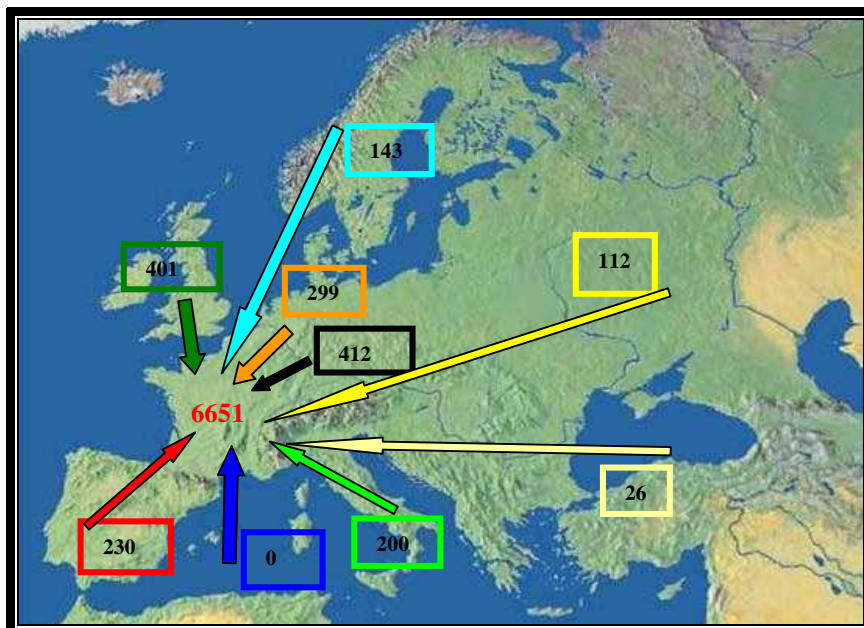


- | | | |
|--|--|--|
| ■ Péninsule Ibérique | ■ Grande Bretagne + Irlande | ■ Italie |
| ■ BENELUX | ■ Méditerranée | ■ Pays Scandinaves |
| ■ Allemagne | ■ Pays de « l'Est Nord » | |
| ■ Pays de « l'Est Sud » | | |

Exportations transfrontalières de NO_x en Europe : ANNEE 1990 (100 tonnes N/an)

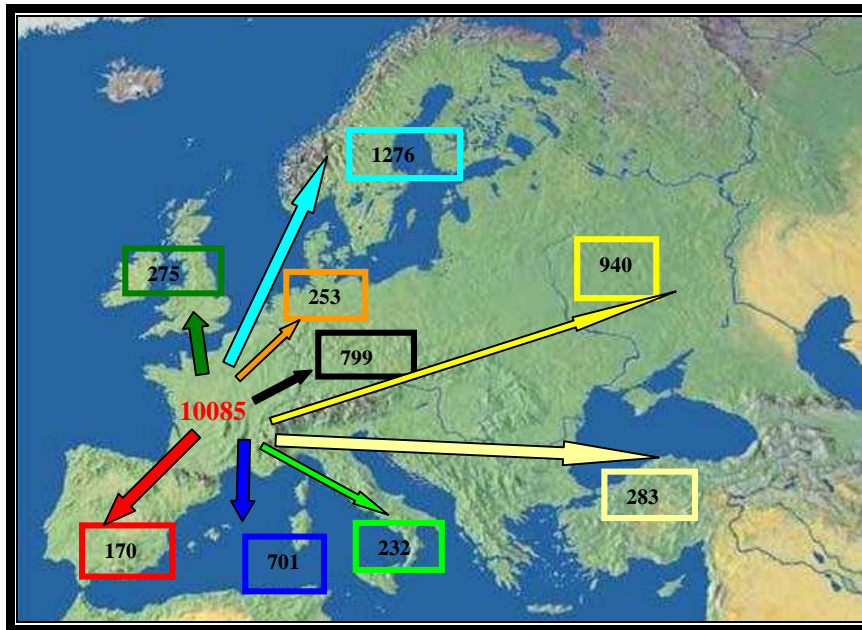


Importations transfrontalières de NO_x en Europe : ANNEE 1990 (100 tonnes N/an)

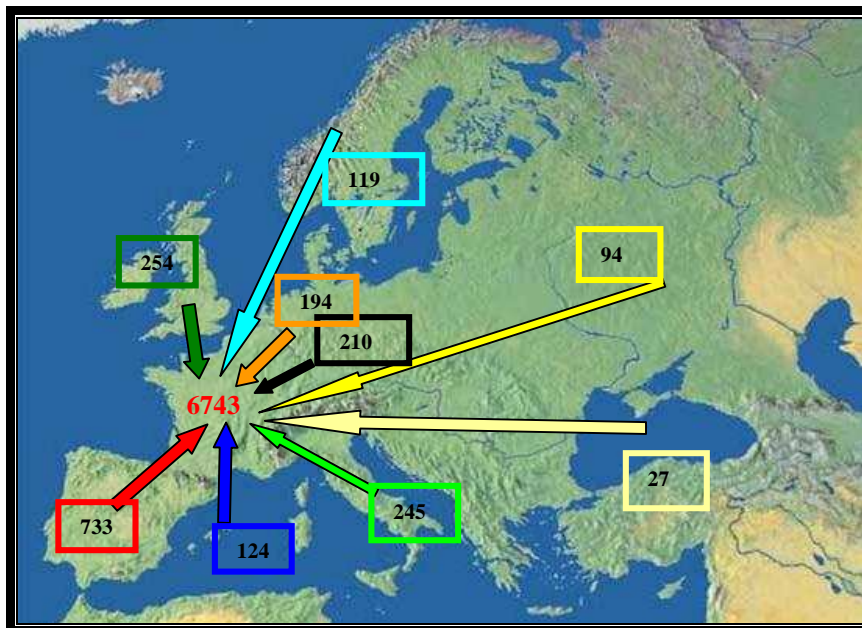


- | | | |
|-------------------------|-----------------------------|--------------------|
| ■ Péninsule Ibérique | ■ Grande Bretagne + Irlande | ■ Italie |
| ■ BENELUX | ■ Méditerranée | ■ Pays Scandinaves |
| ■ Allemagne | ■ Pays de « l'Est Nord » | |
| ■ Pays de « l'Est Sud » | | |

Exportations transfrontalières de NO_x en Europe : ANNEE 2000 (100 tonnes N/an)



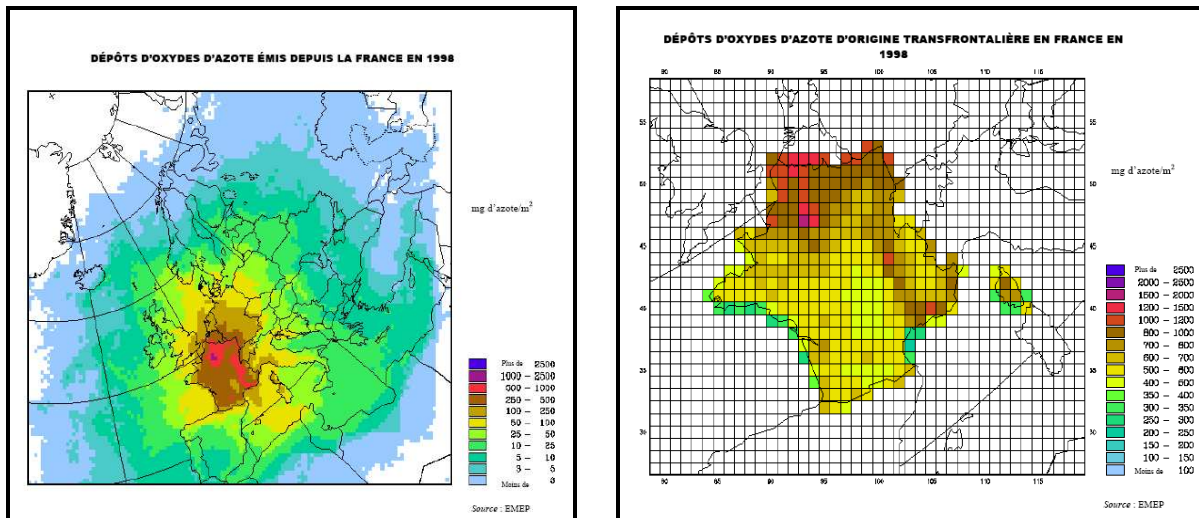
Importations transfrontalières de NO_x en Europe : ANNEE 2000 (100 tonnes N/an)



- | | | |
|----------------------|-----------------------------|--------------------------|
| ■ Péninsule Ibérique | ■ Grande Bretagne + Irlande | ■ Italie |
| ■ BENELUX | ■ Méditerranée | ■ Pays de « l'Est Nord » |
| ■ Allemagne | ■ Pays de « l'Est Sud » | |

ANNEXE 6

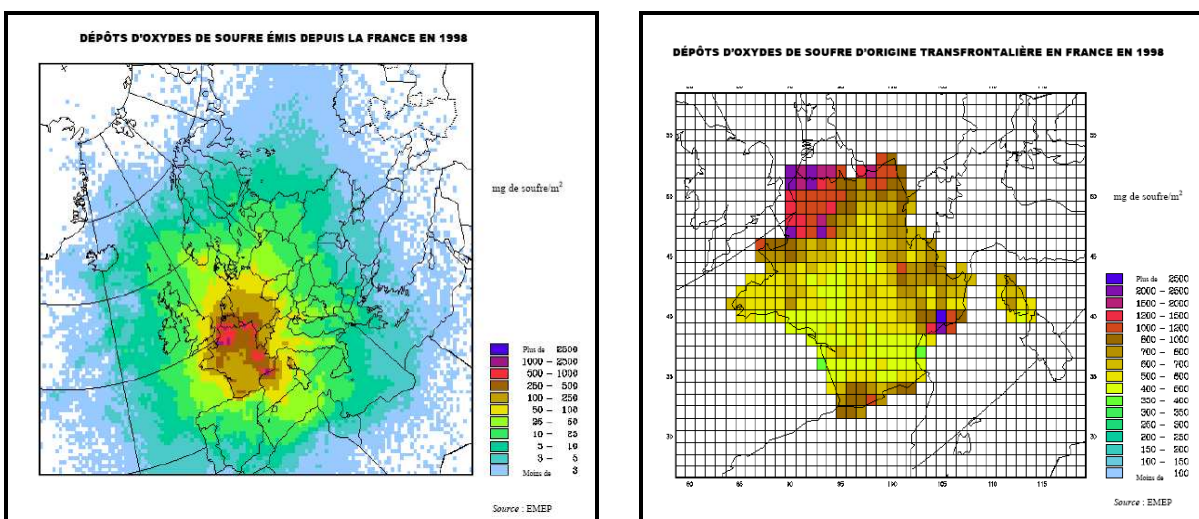
Dépôts en oxydes d'azote



Figures 6-1 et 6-2 : Dépôts d'oxydes d'azote (mgN.m⁻²) d'origine transfrontalière et émis depuis la France (EMEP, 2003)

ANNEXE 7

Dépôts en dioxyde de soufre



Figures 7-1 et 7-2 : Dépôts de dioxyde de soufre (mgS.m⁻²) d'origine transfrontalière et émis depuis la France (EMEP, 2003)

ANNEXE 8

Emissions de NH₃ en Europe

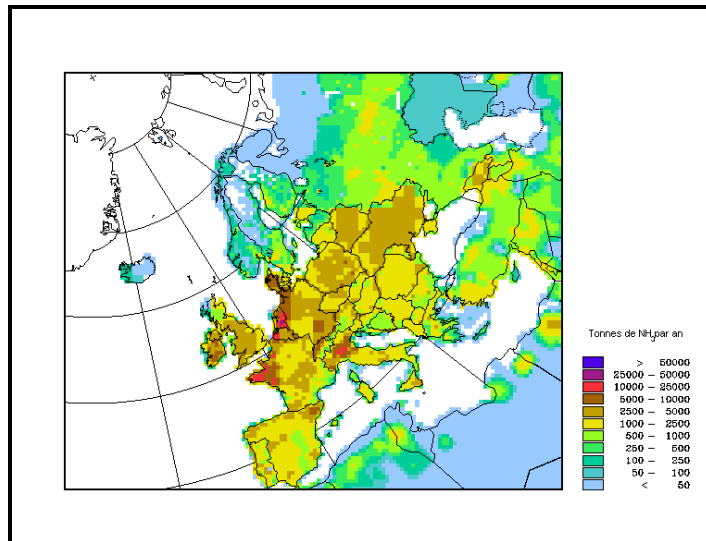


Figure 8-1 : Emission d'ammoniac en Europe en tonne/an (grille 50 x 50 Km, EMEP, 2003)

Emissions de Ca²⁺ en Europe

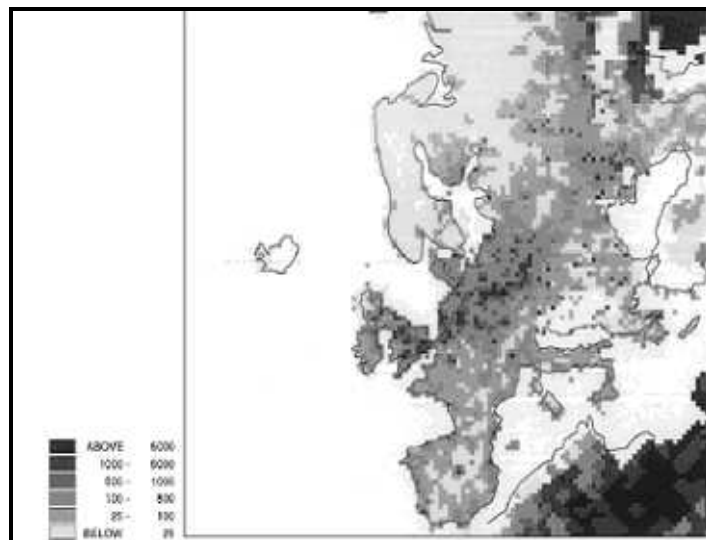


Figure 8-2 : Emission de calcium en Europe en tonne/an (Lee *et al.*, 1999)

ANNEXE 9

Taux de changement obtenus par le test de Mann-Kendall à partir des données annuelles d'émissions en France et en zone EMEP sur la période 1980-2003.

Tableau 9-1 : Taux de changement moyens (%.an⁻¹, %.période⁻¹) et taux de changement annuels moyens de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) obtenus par le test de Mann-Kendall à partir des données annuelles d'émissions en France sur la période 1980-2003.

Emissions	Période	% an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	%.période ⁻¹
SO ₂	1980-2003	- 3,4 ^{***}	- 3,9	- 3,1	- 79 ^{***}
SO ₂	1980-1990	- 6,4 ^{***}			- 64 ^{***}
SO₂	1990-2003	- 3,3^{***}	- 3,5	- 3,0	- 65^{***}
NO _x	1980-2003	- 1,3 ^{***}	- 1,7	- 0,8	- 29 ^{***}
NO _x	1980-1990	- 0,6			- 6
NO_x	1990-2003	- 2,0^{***}	- 2,3	- 1,7	- 33^{***}
COVNM	1980-2003	- 2,0 ^{***}	- 2,4	- 1,6	- 47 ^{***}
COVNM	1980-1990	~ 0			~ 0
COVNM	1990-2003	- 2,4^{***}	- 2,6	- 2,3	- 42^{***}
NH ₃	1980-2003	- 0,2 ^{**}	- 0,4	0	- 5 ^{**}
NH ₃	1980-1990	- 0,3			- 3
NH₃	1990-2003	~ 0	- 0,2	+ 0,4	+ 1

Niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ^{***}; 0,01 ^{**}; 0,05 ^{*}; 0,1 ⁺; > 0,1.

Tableau 9-2 : Taux de changement (%.période⁻¹) obtenus par le test de Mann-Kendall à partir des données d'émissions en France selon les secteurs d'activité sur la période 1980-2003.

Emissions	Période	Transformation d'énergie	Industrie manufacturière	Résidentiel -tertiaire	Agriculture-sylviculture	Transport routier	Autres transports	TOTAL
SO ₂	1980-2003	- 75 ^{***}	- 82 ^{***}	- 77 ^{***}	- 74 ^{***}	- 91 ^{**}	- 40 ^{**}	- 79 ^{***}
SO ₂	1990-2003	- 65 ^{***}	- 72 ^{***}	- 59 ^{***}	- 62 ^{***}	- 97 ^{***}	- 27 [*]	- 65 ^{***}
NO _x	1980-2003	- 39	- 45 ^{***}	- 14 ⁺	- 20 ^{**}	- 63 ^{***}	0	- 29 ^{***}
NO _x	1990-2003	- 7	- 27 ^{***}	- 5	- 13 [*]	- 52 ^{***}	0	- 33 ^{***}
COVNM	1980-2003							- 47 ^{***}
COVNM	1990-2003	- 54 ^{***}	- 20 ^{***}	- 17 ^{***}	- 7 ⁺	- 70 ^{***}	+ 43 ^{***}	- 42 ^{***}
NH ₃	1980-2003		- 36 ^{***}		- 6 ^{**}	+ 153 ^{***}		- 5 ^{**}
NH ₃	1990-2003		- 28 ^{***}		~ 0	+ 96 ^{***}		+ 1

Niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ^{***}; 0,01 ^{**}; 0,05 ^{*}; 0,1 ⁺; > 0,1.

Tableau 9-3 : Objectifs fixés pour 2010 dans le protocole de Göteborg et la directive sur les plafonds d'émissions nationaux.

		Emissions nationales (Kt)			
	Année	SO ₂	NO _x	NH ₃	COVNM
Emissions (CITEPA, 2005)	1990	1269	1882	814	2957
Emissions (CITEPA, 2005)	2003	492	1220	753	1400
Objectifs (EMEP, 2005)	2010	400	860	780	1100
		Réduction des émissions européennes (%)			
	Période	SO ₂	NO _x	NH ₃	COVNM
Cette étude, 2005	1990-2003	- 52	- 25	- 18	- 37
Objectif 2010	1990-2010	- 60	- 40	- 17	- 40

Tableau 9-4: Taux de changement en % an⁻¹ pour les émissions en zone EMEP sur la période 1980-2003.

ZONE EMEP	Emissions			
	SO ₂	NO _x	NH ₃	COVNM
1980-2003	- 2,9 ^{***}	- 1,0 ^{***}	- 1,2 ^{***}	- 1,5 ^{***}
1980-1990	- 1,9 ^{***}	+ 0,6 ^{**}	+ 0,4 ⁺	+ 0,6 ^{**}
1990-2003	- 2,9 ^{***}	- 1,4 ^{***}	- 1,4 ^{***}	- 1,9 ^{***}

Niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ^{***}; 0,01 ^{**}; 0,05 ^{*}; 0,1⁺; > 0,1.

Tableau 9-5 : Taux de changement en % période⁻¹ pour les émissions en zone EMEP sur la période 1980-2003.

ZONE EMEP	Emissions			
	SO ₂	NO _x	NH ₃	COVNM
1980-2003	- 67 ^{***}	- 24 ^{***}	- 28 ^{***}	- 34 ^{***}
1980-1990	- 20 ^{***}	+ 6 ^{**}	+ 3 ⁺	+ 5 ^{**}
1990-2003	- 52 ^{***}	- 22 ^{***}	- 20 ^{***}	- 31 ^{***}

Niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ^{***}; 0,01 ^{**}; 0,05 ^{*}; 0,1⁺; > 0,1.

ANNEXE 10

Tableaux récapitulatifs :

Résultats obtenus par le test Mann-Kendall à partir des données annuelles sur la période 1990-2003

1. Valeurs moyennes, médianes et P98,
2. Taux de changement ($\% \cdot \text{an}^{-1}$ et $\% \cdot \text{période}^{-1}$),
3. Taux de changement ($\% \cdot \text{an}^{-1}$) de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% des moyennes.

Tableau 10-1 : Concentrations moyennes en SO₂ (µgS.m⁻³), Taux de changement moyens (%.an⁻¹ et %.période⁻¹), Taux de changement annuels moyens de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des données annuelles des 11 stations MERA entre 1990 et 2003.

Stations	Période	a nb data	Valeurs moyennes					Médianes			Percentiles 98		
			µgS.m ⁻³	%.an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	%.période ⁻¹	µgS.m ⁻³	%.an ⁻¹	%.période ⁻¹	µgS.m ⁻³	% an ⁻¹	%période ⁻¹
Donon	1990-2003	4717	1,49 ± 1,3	^b - 6,8***	- 9,4	- 4,1	- 84***	1,19	- 6,3***	- 82***	8,11	- 8,0**	- 95**
Revin	1990-2003	4030	1,53 ± 0,8	- 7,1***	- 8,5	- 4,4	- 83***	1,18	- 5,7***	- 64***	7,63	- 7,8***	- 92***
Morvan	1990-2003	4667	1,06 ± 0,9	- 6,8***	- 10,3	- 3,7	- 81***	0,81	- 5,5***	- 66***	5,02	- 7,4***	- 89***
Montandon	1998-2003	1987	0,29 ± 0,1	^c ns			ns	0,31	ns	ns	0,91	ns	ns
Bonnevaux	1990-1998	2717	1,46 ± 1,5	- 12,4***			- 87***	0,93	- 8,6 ⁺	- 68 ⁺	8,97	- 13,3 [*]	- 92 [*]
La Hague	1990-2002	4377	2,04 ± 2,7	- 3,5**	- 5,0	- 1,0	- 72**	1,62	- 5,2 ⁺	- 63 ⁺	15,17	- 8,9**	- 98**
Brotonne	1990-2003	4490	4,02 ± 2,5	- 6,0***	- 8,7	- 3,3	- 72***	3,42	- 5,0 ⁺	- 60 ⁺	16,05	- 5,9**	- 71**
Iraty	1990-2003	4198	1,17 ± 1,1	- 7,1***	- 10,6	- 1,8	- 85***	1,02	- 5,4**	- 65**	4,83	- 7,3***	- 87***
P.Vieille	1995-2003	2827	0,55 ± 0,2	- 5,4***			- 43***	0,55	- 7,4 [*]	- 59 [*]	1,95	- 4,8	- 38
La Crouzille	1990-2002	4050	1,06 ± 1,0	- 3,7 [*]	- 4,9	- 2,2	- 80 [*]	0,79	- 5,2 [*]	- 63 [*]	3,60	- 6,5**	- 78**
Le Casset	1990-2003	4550	0,69 ± 0,8	- 6,9**	- 10,8	- 1,8	- 84**	0,44	0	0	4,67	- 8,7**	- 96**
Moyenne	1990-2003	42610	1,50 ± 1,3	- 6,4** ± 2,8	- 8,5 ± 2,4	- 2,8 ± 1,2	- 83*** ± 21	1,11 ± 1,1	- 6,1** ± 2,2	- 79*** ± 21	6,99 ± 6,8	- 7,8** ± 2,3	- 92** ± 18

^a nb data : nombre de données, ^b niveaux de signification : α = 0,001 *** ; 0,01 ** ; 0,05 * ; 0,1⁺ ; > 0,1 ; ^c ns : statistiquement non significatif.

Tableau 10-2 : Concentrations moyennes en sulfates particulaires (µgS.m⁻³), Taux de changement moyens (%.an⁻¹ et %.période⁻¹), Taux de changement annuels moyens de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des données annuelles des 11 stations MERA sur la période 1990-2003.

Stations	Période	a nb data	Valeurs moyennes					Médianes			Percentiles 98		
			µgS.m ⁻³	%.an ⁻¹	Min 99%	Max 99%	%.période ⁻¹	µgS.m ⁻³	%.an ⁻¹	%.période ⁻¹	µgS.m ⁻³	% an ⁻¹	%période ⁻¹
Donon	1990-2003	4376	0,81 ± 0,4	^b - 5,1***	- 7,5	- 0,5	- 65***	0,72	- 5,2**	- 63**	3,37	- 7,3**	- 87**
Revin	1990-2003	3610	1,02 ± 0,2	- 4,0***	- 5,1	0	- 44***	0,97	- 2,6	- 28	3,50	- 5,4 [*]	- 60 [*]
Morvan	1990-2003	4667	0,87 ± 0,4	- 5,8***	- 6,9	- 4,6	- 70***	0,80	- 5,4***	- 65***	3,14	- 6,7***	- 80***
Montandon	1998-2003	1974	0,43 ± 0	^c ns			ns	0,42	ns	ns	1,24	ns	ns
Bonnevaux	1990-1998	2614	0,80 ± 0,3	- 6,7 [*]			- 54 [*]	0,69	- 6,8 [*]	- 54 [*]	3,56	- 8,4 [*]	- 67 [*]
La Hague	1990-2002	4363	1,42 ± 1,8	- 2,5	- 4,9	+ 4,1	- 43	1,11	- 3,7	- 45	7,87	- 6,4**	- 77**
Brotonne	1990-2003	4822	1,05 ± 0,4	- 4,2***	- 7,0	- 1,2	- 50***	0,95	- 2,7	- 31	3,99	- 4,8**	- 58**
Iraty	1990-2003	4151	0,73 ± 0,2	- 4,1***	- 6,2	- 1,4	- 49***	0,71	- 3,3 [*]	- 39 [*]	2,95	- 4,6**	- 56**
P.Vieille	1995-2003	2829	0,73 ± 0,2	- 7,1***			- 56***	0,74	- 8,1**	- 57**	2,43	- 8,1**	- 57**
La Crouzille	1990-2002	4033	0,85 ± 0,2	- 2,9**	- 3,4	- 1,4	- 52***	0,82	- 5,0***	- 60***	3,52	- 5,6**	- 67**
Le Casset	1990-2003	4527	0,39 ± 0,3	- 2,6	- 9,6	+ 8,2	- 31	0,38	- 2,7	- 31	2,04	- 4,5	- 54
Moyenne	1990-2003	41966	0,87 ± 0,4	- 4,4** ± 2,3	- 6,3 ± 1,9	+ 0,5 ± 3,9	- 57*** ± 20	0,76 ± 0,3	- 5,2** ± 1,8	- 63** ± 14	3,42 ± 2,6	- 6,8** ± 1,1	- 81** ± 12

^a nb data : nombre de données, ^b niveaux de signification : α = 0,001 *** ; 0,01 ** ; 0,05 * ; 0,1⁺ ; > 0,1 ; ^c ns : statistiquement non significatif.

Tableau 10-3 : Concentrations moyennes en O₃ (µg.m⁻³), taux de changement (%.an⁻¹) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des données des 9 stations MERA en France sur la période 1995-2003.

STATIONS	Le Casset	Brotonne	Donon	Revin	Montandon	P.Vieille	Morvan	Iraty	Bonnevaux	Moyenne
Altitude (m)	1750	115	775	390	836	200	620	1300	838	
Période	1997-2003	1999-2003	1995-2003	1996-2003	1998-2003	1995-2003	1998-2003	1998-2003	1995-2003	1995-2003
Nombre de données	46993	69570	79411	68897	52431	71800	51820	49005	35068	524995
Concentration (µg.m ⁻³)	90,1 ± 7,7	51,7 ± 3,4	75,2 ± 3,2	59,0 ± 3,3	58,7 ± 6,8	64,5 ± 5,4	64,6 ± 6,9	90,3 ± 3,2	60,3 ± 2,8	68,1 ± 4,3
Valeur médiane (µg.m ⁻³)	85,6	51,2	72,0	58,4	57,0	62,3	63,5	86,5	61,0	66,2 ± 3,2
Valeur P.98 (µg.m ⁻³)	127	110	147	127	120	116	121	137	122	127 ± 10
Moyenne annuelle (%.an ⁻¹)	^a + 2,0	- 0,6	+ 0,7	+ 0,6	- 1,1	- 1,0	- 1,5	+ 1,5	^b ns	+ 0,6 ± 1,3
Médianes (%.an ⁻¹)	+ 7,1	- 0,8	+ 1,0	+ 1,0	- 1,5	- 0,9	- 1,5	+ 1,0	ns	+ 0,5 ± 2,8
Maxima horaires (%.an ⁻¹)	+ 5,0	- 0,2	+ 0,8	- 0,5	+ 5,4	+ 2,0	0	+ 1,6	ns	+ 0,9 ± 2,3
Percentiles 98 (%.an ⁻¹)	+ 4,6	- 0,4	- 0,2	- 0,2	+ 5,2	- 1,0	0	+ 0,5	ns	- 1,0 ± 2,4
^a Nb val > 65 µg/m ³ (%.an ⁻¹)	+ 10,0	- 1,1	+ 4,4	+ 3,4	+ 1,7	+ 0,3	- 0,5	+ 3,6	ns	+ 3,1 ± 3,5

Tableau 10-4 : Concentrations moyennes en O₃ (µg.m⁻³), taux de changement (%période⁻¹) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des données des 9 stations MERA en France sur la période 1995-2003.

STATIONS	Le Casset	Brotonne	Donon	Revin	Montandon	P.Vieille	Morvan	Iraty	Bonnevaux	Moyenne
Altitude (m)	1750	115	775	390	836	200	620	1300	838	
Période	1997-2003	1999-2003	1995-2003	1996-2003	1998-2003	1995-2003	1998-2003	1998-2003	1995-2003	1995-2003
Nombre de données	46993	69570	79411	68897	52431	71800	51820	49005	35068	524995
Concentration (µg.m ⁻³)	90,1 ± 7,7	51,7 ± 3,4	75,2 ± 3,2	59,0 ± 3,3	58,7 ± 6,8	64,5 ± 5,4	64,6 ± 6,9	90,3 ± 3,2	60,3 ± 2,8	68,1 ± 4,3
Valeur médiane (µg.m ⁻³)	85,6	51,2	72,0	58,4	57,0	62,3	63,5	86,5	61,0	66,2 ± 3,2
Valeur P.98 (µg.m ⁻³)	127	110	147	127	120	116	121	137	122	127 ± 10
Moyenne annuelle (%.période ⁻¹)	^a + 9	- 5	+ 6	+ 4	- 6	- 8	- 9	+ 5	^b ns	+ 4,5 ± 7,2
Médianes (%.période ⁻¹)	+ 27	- 6	+ 7	+ 7	- 8	- 7	- 8	+ 4	ns	+ 4,0 ± 12,1
Maxima horaires (%.période ⁻¹)	+ 21	- 1	+ 6	- 4	+ 19	+ 14	0	+ 7	ns	+ 7,0 ± 9,4
Percentiles 98 (%.période ⁻¹)	+ 20	- 3	- 2	- 2	+ 18	- 8	0	+ 3	ns	- 8,0 ± 10,2
Nb val > 65 µg/m ³ (%.période ⁻¹)	+ 69	- 8	+ 26	+ 19	+ 8	+ 2	- 3	+ 14	ns	+ 20,0 ± 24,2

^a Nb val : nombre valeurs, ^b niveaux de signification : α = 0,001 ***; 0,01 **; 0,05*; 0,1⁺; > 0,1; ^c ns : statistiquement non significatif.

Tableau 10-5 : Concentrations moyennes (mg.L⁻¹) dans les précipitations et écarts types des 11 stations du dispositif MERA en France sur la période 1990-2003.

Stations	Période	nb events	Concentrations moyennes dans les précipitations (mg.L ⁻¹)														
			pH	H ⁺	Cl ⁻	^b nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	K ⁺	nss-K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Donon	1990-2003	2 253	4,89 ± 0,1	0,013	0,41 ± 0,1		0,42 ± 0,1		0,31 ± 0,1	0,23 ± 0,1	0,05 ± 0,01	0,18 ± 0		0,06 ± 0,02		0,49 ± 0,2	
Revin	1990-2003	2 317	4,91 ± 0,1	0,012	0,75 ± 0,1		0,45 ± 0,1		0,33 ± 0,2	0,44 ± 0,1	0,07 ± 0,02	0,22 ± 0		0,05 ± 0,01		0,46 ± 0,1	
Morvan	1990-2003	2 468	5,14 ± 0,2	0,007	0,57 ± 0,1	0,19 ± 0,1	0,38 ± 0,1	0,36 ± 0,1	0,26 ± 0,1	0,32 ± 0,1	0,08 ± 0,01	0,04 ± 0,03	0,30 ± 0,1	0,29 ± 0,1	0,08 ± 0,05	0,08 ± 0,04	0,53 ± 0,3
Montandon	1998-2003	854	5,01 ± 0,1	0,010	0,26 ± 0,1		0,32 ± 0,1		0,30 ± 0,1	0,15 ± 0	0,03 ± 0	0,29 ± 0,1		0,04 ± 0,01		0,34 ± 0,1	
Bonnevaux	1990-1998	1 200	5,15 ± 0,2	0,007	0,37 ± 0,1		0,35 ± 0,1		0,23 ± 0,1	0,21 ± 0,1	0,07 ± 0,02	0,34 ± 0,1		0,04 ± 0,02		0,49 ± 0,2	
La Hague	1990-2002	2 017	4,99 ± 0,2	0,011	13,07 ± 12	4,57 ± 4,6	1,04 ± 0,8	0,60 ± 0,4	0,35 ± 0,1	7,27 ± 6,5	1,00 ± 1,00	0,18 ± 0,3	0,53 ± 0,3	0,38 ± 0,2	0,41 ± 0,50	0,27 ± 0,40	0,57 ± 0,4
Brottonne	1990-2003	2 265	4,94 ± 0,2	0,011	2,18 ± 0,9	0,76 ± 0,4	0,59 ± 0,1	0,51 ± 0,1	0,29 ± 0,2	1,21 ± 0,5	0,19 ± 0,10	0,05 ± 0,02	0,26 ± 0,1	0,24 ± 0,1	0,08 ± 0,03	0,06 ± 0,02	0,63 ± 0,3
Iraty	1990-2003	2 140	5,12 ± 0,1	0,007	0,73 ± 0,2	0,21 ± 0,1	0,51 ± 0,1	0,48 ± 0,2	0,28 ± 0,1	0,44 ± 0,1	0,11 ± 0,10	0,06 ± 0,06	0,58 ± 0,2	0,57 ± 0,2	0,09 ± 0,10	0,08 ± 0,10	0,53 ± 0,3
P.Vieille	1995-2003	1 531	5,00 ± 0,2	0,010	1,50 ± 0,5	0,47 ± 0,2	0,51 ± 0,1	0,46 ± 0,1	0,28 ± 0,1	0,88 ± 0,3	0,13 ± 0,10	0,03 ± 0,01	0,43 ± 0,1	0,42 ± 0,1	0,09 ± 0,02	0,08 ± 0,03	0,37 ± 0,1
La Crouzille	1990-2002	1 764	5,22 ± 0,1	0,006	1,13 ± 0,2	1,06 ± 0,1	0,44 ± 0,1	0,40 ± 0,1	0,25 ± 0,1	0,65 ± 0,2	0,13 ± 0,11	0,06 ± 0,02	0,33 ± 0,1	0,32 ± 0,1	0,07 ± 0,03	0,06 ± 0,02	0,54 ± 0,2
Le Casset	1990-2003	1 302	5,30 ± 0,2	0,005	0,18 ± 0,1		0,33 ± 0,1		0,20 ± 0,1	0,10 ± 0,1	0,05 ± 0,01	0,80 ± 0,5		0,10 ± 0,10		0,31 ± 0,2	
Moyenne	1990-2003	20 111	5,07 ± 0,1	0,009 ± 0,003	2,06 ± 1,4	0,87 ± 1,3	0,50 ± 0,1	0,43 ± 0,1	0,29 ± 0,1	1,15 ± 0,7	0,19 ± 0,1	0,06 ± 0,03	0,40 ± 0,1	0,37 ± 0,1	0,11 ± 0,1	0,09 ± 0,04	0,50 ± 0,2

^a nb events : nombre d'événements pluvieux, ^b nss : sea-salt corrected.

Tableau 10-6 : Taux de changement moyens annuels (%.an⁻¹ et unitépH.an⁻¹) et écarts types obtenus par le test de Mann-Kendall à partir des concentrations moyennes annuelles dans les précipitations des 11 stations du dispositif MERA en France sur la période 1990-2003.

Stations	Période	nb events	Taux de changement moyen annuel (%.an ⁻¹ et unitépH.an ⁻¹)													
			pH	H ⁺	Cl ⁻	^a nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	K ⁺ /nss-K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Donon	1990-2003	2 253	-0,01 [*]	+ 0,4	- 1,8 ⁺		- 3,6 ^{***}		- 1,3 ⁺	- 1,1	- 5,0 [*]		- 1,8 ^{**}		- 5,6 [*]	- 4,6 ^{***}
Revin	1990-2003	2 317	^b ns	- 0,8	- 2,8 [*]		- 3,4 ^{***}		- 1,5 ^{**}	ns	- 2,2 ⁺		ns		+ 3,3	- 5,1 ^{***}
Morvan	1990-2003	2 468	- 0,03 ^{**}	+ 3,8	- 1,3 [*]	- 2,9 ⁺	- 3,1 ^{***}	- 3,1 ^{***}	ns	ns	- 5,0 ^{**}	- 7,3 ^{***}	- 2,2	- 2,2	+ 10,0 ⁺	- 5,4 ^{***}
Montandon	1998-2003	854	+ 0,03	- 8,6	0		+ 2,4		+ 8,7 ⁺	0	- 7,5		- 2,0		0	ns
Bonnevaux	1990-1998	1 200	- 0,01	+ 2,4	+ 7,8		- 4,3 ^{**}		ns	+ 11,7 ⁺	+ 1,7		- 3,4		0	- 7,5 ^{***}
La Hague	1990-2002	2 017	- 0,05 ^{***}	+ 2,2	- 2,2 [*]	- 3,0	- 3,1 ^{***}	- 2,7 ^{**}	- 2,7 ^{***}	- 2,2 ^{**}	- 2,2 ^{**}	- 2,5	- 3,9 ^{***}	- 3,3 ^{**}	- 3,8 ^{**}	- 1,9 ^{***}
Brottonne	1990-2003	2 265	- 0,04 ^{***}	+ 7,2 [*]	- 4,2 ^{**}	- 4,2 [*]	- 2,9 ^{***}	- 2,7 ^{**}	0	- 2,4 [*]	- 4,0 ^{**}	- 5,6 ^{**}	- 1,1	ns	0	- 5,7 ^{***}
Iraty	1990-2003	2 140	- 0,02 [*]	+ 1,2	+ 3,6	+ 1,3	- 3,5 ^{***}	- 3,7 ⁺	- 1,6 ⁺	+ 4,1 [*]	- 2,3 [*]	- 6,0 ^{**}	ns	ns	+ 2,5	- 5,4 ^{***}
P.Vieille	1995-2003	1 531	- 0,02 ⁺	+ 6,0	- 3,7	- 6,7	- 1,7	ns	+ 1,9 ⁺	- 2,8	- 4,3	- 5,3 [*]	ns	+ 1,7	- 2,2	- 3,8 ⁺
La Crouzille	1990-2002	1 764	- 0,03 ^{**}	+ 0,8	ns	- 1,5	- 2,8 ^{***}	- 2,2	- 1,5 [*]	ns	ns	- 1,4	ns	+ 2,1	+ 3,8 [*]	- 6,0 ^{***}
Le Casset	1990-2003	1 302	+ 0,01	- 2,4	+ 6,1		- 2,2 ⁺		0	+ 3,8	+ 5,0		+ 10,7 ⁺		+ 1,4	- 6,4 ^{***}
Moyenne	1990-2003	20 111	- 0,025^{***} ± 0,02	+ 1,4 ± 1,3	- 3,3^{**} ± 3,5	- 4,2^{**} ± 2,1	- 3,0^{***} ± 1,6	- 3,3^{***} ± 0,6	- 1,3⁺ ± 2,4	- 3,1⁺ ± 4,3	- 3,9^{**} ± 2,7	- 4,6^{***} ± 2,2	- 1,5 ± 3,1	- 1,9 ± 2,7	- 3,3^{**} ± 4,1	- 5,4^{***} ± 5,2

^a nss : sea-salt corrected, ^b ns : statistiquement non significatif, ^c niveaux de signification : α = 0,001^{***} ; 0,01^{**} ; 0,05^{*} ; 0,1⁺ ; > 0,1.

Tableau 10-7 : Taux de changement moyens sur la période (%.période⁻¹ et unitépH.période⁻¹) et écarts types obtenus par le test de Mann-Kendall à partir des concentrations moyennes annuelles dans les précipitations des 11 stations du dispositif MERA en France sur la période 1990-2003.

Stations	Période	nb events	Taux de changement sur la période (%.période ⁻¹ et unitépH.période ⁻¹)													
			pH	H ⁺	Cl ⁻	^b nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	K ⁺ /nss-K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Donon	1990-2003	2 253	^d - 0,19*	+ 4	- 22 ⁺		- 47***		- 15 ⁺	- 13	- 50 [†]	- 27**		- 67*	- 59***	
Revin	1990-2003	2 317	^c ns	- 11	- 37*		- 44***		- 21**	ns	- 22 ⁺	ns		+ 40	- 65***	
Morvan	1990-2003	2 468	- 0,33**	+ 33	- 18*	- 39 [†]	- 39***	- 40***	ns	ns	- 67**	- 94***	- 28	- 29	+ 54*	- 71***
Montandon	1998-2003	854	+ 0,16	- 43	0		+ 12		+ 30 ⁺	0	- 50	- 14		0	ns	
Bonnevaux	1990-1998	1 200	- 0,12	+ 16	+ 38		- 36**		ns	+ 50*	+ 14	- 27		0	- 59***	
La Hague	1990-2002	2 017	- 0,67***	+ 17	- 36*	- 55	- 45***	- 49**	- 56***	- 35**	- 45**	- 42	- 56***	- 67**	- 68**	- 48***
Brotonne	1990-2003	2 265	- 0,51***	+ 48*	- 54*	- 54*	- 38***	- 36**	0	- 30*	- 52**	- 75**	- 14	ns	0	- 74***
Iraty	1990-2003	2 140	- 0,30*	+ 13	+ 31	+ 12	- 45***	- 48 [†]	- 23 ⁺	+ 33*	- 31 [†]	- 78**	ns	ns	+ 33	- 69***
P.Vieille	1995-2003	1 531	- 0,18 [†]	+ 33	- 29	- 54	- 14	ns	+ 13 ⁺	- 22	- 29	- 42 [†]	ns	+ 12	- 11	- 34 [†]
La Crouzille	1990-2002	1 764	- 0,41**	+ 8	ns	- 22	- 33***	- 36	- 36*	ns	ns	- 20	ns	+ 16	+ 50*	- 74***
Le Casset	1990-2003	1 302	+ 0,14	- 32	+ 44		- 27 ⁺		0	+ 33	+ 43		+ 58*		+ 22	- 83***
Moyenne	1990-2003	20 111	- 0,30*** ± 0,20	+ 15 ± 17	- 32** ± 20	- 55** ± 22	- 40*** ± 20	- 44** ± 6	- 17* ± 20	- 40* ± 32	- 52** ± 26	- 63*** ± 28	- 23 ± 29	- 24 ± 39	- 42* ± 46	- 71*** ± 28

^a nb events : nombre d'événements pluvieux, ^b nss : sea-salt corrected, ^c ns : statistiquement non significatif, ^d niveaux de signification : α = 0,001 *** ; 0,01 ** ; 0,05* ; 0,1[†] ; > 0,1.

Tableau 10-8 : Taux de changement annuels moyens de la limite inférieure de l'intervalle de confiance 99% (%.an⁻¹) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des concentrations moyennes annuelles des 11 stations MERA entre 1990 et 2003.

Stations	Période	Taux de changement annuels moyens de la limite inférieure de l'intervalle de confiance 99% (%.an ⁻¹ et unitépH.an ⁻¹)													
		pH	H ⁺	Cl ⁻	^a nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	K ⁺ /nss-K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Donon	1990-2003	- 0,02	- 4,0	- 4,6		- 4,3		- 2,6	- 3,4	- 7,4		- 4,7		- 7,7	- 6,4
Revin	1990-2003	- 0,01	- 5,2	- 5,2		- 4,9		- 3,4	- 4,4	- 6,0		- 3,6		- 3,5	- 8,2
Morvan	1990-2003	- 0,05	- 5,1	- 4,2	- 6,1	- 4,0	- 4,2	- 1,7	- 2,9	- 6,7	- 8,6	- 7,2	- 7,4	- 2,2	- 7,6
Montandon	1998-2003														
Bonnevaux	1990-1998														
La Hague	1990-2002	- 0,06	- 3,5	- 4,0	- 4,2	- 3,7	- 3,8	- 3,5	- 4,3	- 4,2	- 4,8	- 4,1	- 3,9	- 4,5	- 4,3
Brotonne	1990-2003	- 0,05	- 2,8	- 6,7	- 6,8	- 4,7	- 4,4	- 2,5	- 6,3	- 6,4	- 7,1	- 4,7	- 5,0	- 3,3	- 7,8
Iraty	1990-2003	- 0,04	- 4,1	- 2,2	- 5,9	- 6,3	- 6,6	- 5,8	- 0,5	- 4,9	- 8,1	- 4,8	- 4,9	- 6,1	- 8,4
P.Vieille	1995-2003														
La Crouzille	1990-2002	- 0,04	- 3,4	- 3,0	- 3,4	- 3,0	- 3,1	- 2,4	- 3,1	- 3,5	- 3,9	- 3,8	- 3,9	- 1,0	- 7,1
Le Casset	1990-2003	- 0,03	- 6,5	- 2,8		- 4,6		- 2,8	- 3,7	- 3,5		- 1,9		- 4,2	- 8,6
Moyenne	1990-2003	- 0,03	- 3,8	- 6,9	- 6,5	- 4,8	- 4,5	- 2,9	- 6,6	- 6,3	- 7,4	- 3,6	- 3,9	- 6,2	- 7,2
Ecart type		± 0,01	± 1,2	± 1,4	± 1,4	± 1,0	± 1,0	± 1,2	± 1,6	± 1,5	± 2,0	± 1,5	± 1,4	± 2,1	± 1,4

^a nss : sea-salt corrected

Tableau 10-9 : Taux de changement annuels moyens de la limite supérieure de l'intervalle de confiance 99% (%.an⁻¹) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des concentrations moyennes annuelles des 11 stations MERA entre 1990 et 2003.

Stations	Période	Taux de changement annuels moyens de la limite supérieure de l'intervalle de confiance 99% (%.an ⁻¹ et unitpH.an ⁻¹)													
		pH	H ⁺	Cl ⁻	^a nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	K ⁺ /nss-K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Donon	1990-2003	+ 0,02	+ 5,7	+ 2,1		- 1,5		+ 3,6	+ 4,3	0		+ 6,9		0	0
Revin	1990-2003	+ 0,03	+ 5,0	+ 1,3		- 1,5		+ 1,5	+ 4,4	+ 0,7		+ 5,8		+ 7,0	- 1,5
Morvan	1990-2003	+ 0,03	+ 7,2	+ 4,5	+ 2,3	- 1,1	- 1,2	0	+ 9,1	- 1,5	- 5,0	+ 7,8	+ 8,7	+ 19,2	+ 0,6
Montandon	1998-2003														
Bonnevaux	1990-1998														
La Hague	1990-2002	+ 0,04	+ 9,1	+ 19,0	+ 8,0	- 0,5	- 1,1	- 7,0	+ 2,6	+ 5,9	+ 9,8	0	- 1,7	+ 3,3	- 0,8
Brotonne	1990-2003	+ 0,02	+ 10,0	- 0,2	0	- 0,7	- 0,5	+ 5,6	+ 0,4	- 1,0	- 1,9	+ 7,7	+ 9,7	+ 1,7	- 1,8
Iraty	1990-2003	+ 0,02	+ 5,2	+ 7,7	+ 7,7	+ 0,6	+ 0,5	+ 5,8	+ 5,2	+ 1,0	- 2,9	+ 10,7	+ 5,1	+ 8,2	+ 0,9
P.Vieille	1995-2003														
La Crouzille	1990-2002	+ 0,04	+ 6,2	+ 3,4	+ 9,5	+ 9,4	+ 5,0	+ 8,5	+ 9,9	+ 9,3	+ 4,9	+ 9,5	+ 9,1	+ 7,1	+ 2,9
Le Casset	1990-2003	+ 0,04	+ 2,3	+ 9,9		+ 3,2		+ 5,6	+ 13,3	+ 10,5		+ 24,0		+ 5,2	- 2,8
Moyenne	1990-2003	+ 0,03	+ 9,4	+ 8,1	- 1,0	- 1,7	- 1,4	+ 1,9	+ 9,4	- 1,0	- 2,6	+ 7,8	+ 8,1	+ 5,9	- 1,1
Ecarts Type		± 0,01	± 2,4	± 6,2	± 4,0	± 3,7	± 2,6	± 4,8	± 4,2	± 6,2	± 6,8	± 4,7	± 5,9	± 5,9	± 1,8

^a nss : sea-salt correctedTableau 10-10 : Valeurs médianes des concentrations (mg.L⁻¹) dans les précipitations et écarts types des 11 stations du dispositif MERA en France entre 1990 et 2003.

Stations	Période	^a nb events	Concentrations médianes dans les précipitations (mg.L ⁻¹)													
			pH	Cl ⁻	^b nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	K ⁺	nss-K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Donon	1990-2003	2 253	5,07	0,27		0,42		0,32	0,15	0,03		0,13		0,03		0,51
Revin	1990-2003	2 317	5,19	0,57		0,53		0,39	0,32	0,07		0,21		0,03		0,68
Morvan	1990-2003	2 468	5,51	0,37	0,29	0,35	0,33	0,25	0,22	0,07	0,03	0,20	0,19	0,04	0,04	0,55
Montandon	1998-2003	854	5,16	0,19		0,28		0,28	0,10	0,02		0,15		0,02		0,30
Bonnevaux	1990-1998	1 200	5,50	0,20		0,50		0,24	0,10	0,05		0,28		0,02		0,54
La Hague	1990-2002	2 017	5,30	7,82	5,01	0,83	0,43	0,35	4,51	0,64	0,12	0,44	0,28	0,22	0,10	0,57
Brotonne	1990-2003	2 265	5,41	1,08	0,86	0,57	0,49	0,23	0,62	0,13	0,05	0,23	0,21	0,06	0,05	0,62
Iraty	1990-2003	2 140	5,30	0,46	0,31	0,52	0,49	0,29	0,31	0,10	0,05	0,35	0,34	0,04	0,03	0,55
P.Vieille	1995-2003	1 531	5,11	0,88	0,62	0,50	0,45	0,25	0,55	0,11	0,02	0,26	0,24	0,08	0,06	0,31
La Crouzille	1990-2002	1 764	5,54	0,62	0,55	0,40	0,36	0,21	0,39	0,11	0,06	0,21	0,20	0,04	0,04	0,49
Le Casset	1990-2003	1 302	5,60	0,13		0,27		0,19	0,06	0,04		0,46		0,05		0,30
Moyenne	1990-2003	20 111	5,34 ± 0,16	1,14 ± 2,23	0,82 ± 1,40	0,46 ± 0,12	0,39 ± 0,10	0,27 ± 0,03	0,67 ± 1,29	0,12 ± 0,17	0,05 ± 0,03	0,26 ± 0,11	0,23 ± 0,10	0,06 ± 0,05	0,05 ± 0,04	0,49 ± 0,29

^a nb events : nombre d'événements pluvieux, ^b nss : sea-salt corrected.

Tableau 10-11 : Taux de changement moyens annuels (%.an⁻¹ et unitépH.an⁻¹) et écarts types obtenus par le test de Mann-Kendall à partir des valeurs médianes de concentrations dans les précipitations des 11 stations du dispositif MERA en France sur la période 1990-2003.

Stations	Période	nb events	Taux de changement moyen annuel (%.an ⁻¹ et unitépH.an ⁻¹)												
			pH	Cl ⁻	^a nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	K ⁺ /nss-K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Donon	1990-2003	2 253	- 0,02	- 2,2		- 3,8 ^{**}		- 1,1	0	0	- 2,5		0	- 5,3 ⁺	
Revin	1990-2003	2 317	- 0,04 [*]	- 1,8		- 3,3 ^{***}		- 1,5	+ 0,9	0	- 1,2		+ 25,0 ^{**}	- 5,3 ^{**}	
Morvan	1990-2003	2 468	- 0,05 ⁺	+ 0,8	- 1,0 ⁺	- 2,2 [*]	- 2,1 ^{***}	- 1,5	+ 3,8 ^{**}	- 5,2 ^{**}	- 7,5 ^{***}	- 1,2	+ 26,0 ^{**}	- 6,5 [*]	
Montandon	1998-2003	854	+ 0,02	- 5,0		- 4,7 [*]		0	- 5,0	- 5,9	ns		0	+ 5,9	
Bonnevaux	1990-1998	1 200	- 0,03 ⁺	+ 2,0		- 5,1 [*]		- 3,2	+ 14,3 ⁺	0	- 1,2		+ 33,3 [*]	- 9,1 ^{***}	
La Hague	1990-2002	2 017	^c - 0,06 [*]	- 2,5	- 3,2	- 3,1 [*]	- 2,7 ^{**}	- 2,6	- 2,6	- 2,2	- 2,5	- 2,9 [*]	- 2,3	ns	- 7,1 ^{***}
Brotonne	1990-2003	2 265	- 0,07 ^{**}	- 4,1 [*]	- 4,1 [*]	- 3,2 ^{**}	- 2,9 ^{**}	- 1,2	- 3,1	- 3,9 [*]	- 5,4 ^{**}	- 3,1 ⁺	ns	0	- 6,4 ^{***}
Iraty	1990-2003	2 140	- 0,01	ns	+ 1,0	- 4,2 ^{**}	- 4,4 ⁺	- 1,8	+ 1,5	- 2,2	- 5,7 ^{**}	- 3,5 ⁺	- 3,0	+ 3,8	- 5,6 ^{**}
P. Vieille	1995-2003	1 531	- 0,02	ns	- 3,0	ns	ns	+ 2,4	ns	- 2,6	- 3,6 [*]	- 1,8	+ 1,0	- 4,9	- 1,5
La Crouzille	1990-2002	1 764	- 0,06 ^{**}	+ 1,9	- 0,9	- 3,1 [*]	- 2,5	- 1,4	+ 2,4	0	- 1,0	- 2,9 [*]	- 1,1	+ 8,3 ⁺	- 6,2 ^{***}
Le Casset	1990-2003	1 302	ns	- 2,9 ⁺		- 5,2 ^{***}		- 1,0	- 2,1	0	+ 1,5		0	- 7,1 ^{**}	
Moyenne	1990-2003	20 111	- 0,02⁺ ± 0,02	- 2,2 ± 1,5	- 3,1^{**} ± 2,1	- 3,4^{***} ± 1,8	- 3,1^{**} ± 0,6	- 0,7 ± 1,2	- 1,1 ± 3,3	- 2,8[*] ± 1,5	- 3,5^{***} ± 2,2	- 2,4 ± 1,8	- 1,0 ± 1,9	- 1,1 ± 8,2	- 5,7^{**} ± 2,1

^a nb events : nombre d'événements pluvieux, ^b ns : statistiquement non significatif, ^c niveaux de signification : α = 0,001^{***} ; 0,01^{**} ; 0,05^{*} ; 0,1⁺ ; > 0,1.

Tableau 10-12 : Taux de changement moyens sur la période (%.période⁻¹ et unitépH.période⁻¹) et écarts types obtenus par le test de Mann-Kendall à partir des valeurs médianes de concentrations dans les précipitations des 11 stations du dispositif MERA en France sur la période 1990-2003.

Stations	Période	nb events	Taux de changement sur la période (%.période ⁻¹ et unitépH.période ⁻¹)												
			pH	Cl ⁻	^a nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	K ⁺ /nss-K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Donon	1990-2003	2 253	- 0,27	- 29		- 49 ^{**}		- 15	0	0	- 31		0	- 68 ⁺	
Revin	1990-2003	2 317	- 0,53 ⁺	- 24		- 42 ^{***}		- 21	+ 11	0	- 14		+ 83 ^{**}	- 69 ^{**}	
Morvan	1990-2003	2 468	- 0,72 ⁺	+ 10	- 11 ⁺	- 29 [*]	- 28 ^{***}	- 18	+ 31 ^{**}	- 70 ^{**}	- 91 ^{***}	- 14	+ 83 ^{**}	- 85 ⁺	
Montandon	1998-2003	854	+ 0,09	- 25		- 22 [*]		0	- 25	- 33	ns		0	+ 24	
Bonnevaux	1990-1998	1 200	- 0,23 ⁺	+ 14		- 41 [*]		- 26	+ 53 ⁺	0	- 11		+ 75 ⁺	- 72 ^{***}	
La Hague	1990-2002	2 017	^c - 0,67 [*]	- 31	- 52	- 37 [*]	- 32 ^{**}	- 31	- 31	- 27	- 32	- 36 [*]	- 28	ns	- 84 ^{***}
Brotonne	1990-2003	2 265	- 0,91 ^{***}	- 54 [*]	- 54 [*]	- 42 ^{**}	- 39 ^{**}	- 13	- 40	- 50 [*]	- 71 ^{**}	- 40 ⁺	ns	0	- 83 ^{***}
Iraty	1990-2003	2 140	- 0,12	ns	+ 12	- 54 ^{**}	- 57 ⁺	- 21	+ 17	- 33	- 70 ^{**}	- 46 ⁺	- 39	+ 33	- 74 ^{**}
P. Vieille	1995-2003	1 531	- 0,21	ns	- 27	ns	ns	+ 14	ns	- 25	- 39 [*]	- 14	+ 10	- 33	- 10
La Crouzille	1990-2002	1 764	- 0,74 ^{**}	+ 18	- 14	- 38 [*]	- 30	- 17	+ 23	0	- 14	- 36 [*]	- 11	+ 50 ⁺	- 75 ^{***}
Le Casset	1990-2003	1 302	ns	- 35 ⁺		- 68 ^{***}		- 10	- 28	0	+ 20		0	- 90 ^{**}	
Moyenne	1990-2003	20 111	- 0,24⁺ ± 0,21	- 29 ± 14	- 51^{**} ± 21	- 45^{***} ± 20	- 41^{**} ± 7	- 15 ± 10	- 10 ± 32	- 33[*] ± 18	- 43^{***} ± 22	- 30 ± 11	- 12 ± 9	- 20 ± 51	- 75^{**} ± 12

^a nb events : nombre d'événements pluvieux, ^b ns : statistiquement non significatif, ^c niveaux de signification : α = 0,001^{***} ; 0,01^{**} ; 0,05^{*} ; 0,1⁺ ; > 0,1.

Tableau 10-13 : Valeurs des P.98 des concentrations (mg.L^{-1}) dans les précipitations et écarts types des 11 stations du dispositif MERA en France sur la période 1990-2003.

Stations	Période	a nb events	Valeurs P.98 dans les précipitations (mg.L^{-1})													
			pH	Cl ⁻	^b nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	K ⁺	nss-K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Donon	1990-2003	2 253	6,42	3,01		2,27		1,81	1,81	0,35		2,07		0,41		2,96
Revin	1990-2003	2 317	6,57	6,26		2,69		2,02	3,67	0,60		2,46		0,35		3,54
Morvan	1990-2003	2 468	6,71	4,35	1,45	2,19	2,05	1,77	2,52	0,60	0,30	2,23	2,17	0,87	0,84	3,24
Montandon	1998-2003	854	6,62	2,00		1,70		1,58	1,29	0,27		2,67		0,35		2,23
Bonnevaux	1990-1998	1 200	6,79	3,05		2,15		1,43	1,63	0,60		2,86		0,56		3,12
La Hague	1990-2002	2 017	5,91	68,96	36,20	2,90	1,43	2,29	38,91	4,86	1,08	2,95	2,01	2,09	1,10	3,01
Brotonne	1990-2003	2 265	6,60	16,35	5,21	2,72	2,12	1,71	9,07	1,27	0,35	1,85	1,74	0,62	0,51	3,40
Iraty	1990-2003	2 140	5,94	5,49	1,83	1,38	1,36	0,82	3,28	0,84	0,35	6,50	6,34	0,76	0,73	1,59
P.Vieille	1995-2003	1 531	6,80	8,01	2,71	2,75	2,50	1,84	4,92	0,79	0,41	2,46	2,24	0,72	0,66	2,56
La Crouzille	1990-2002	1 764	6,77	7,77	7,01	1,87	1,56	1,25	4,55	0,71	0,30	2,20	2,17	0,78	0,65	3,04
Le Casset	1990-2003	1 302	6,89	1,74		1,54		0,95	1,02	0,34		6,11		0,90		2,61
Moyenne	1990-2003	20 111	6,55 ± 0,25	11,50 ± 19,5	3,93 ± 6,5	2,2 ± 0,5	1,94 ± 0,4	1,59 ± 0,5	6,61 ± 10,9	1,02 ± 1,3	0,45 ± 0,2	3,38 ± 1,7	2,99 ± 1,6	0,76 ± 0,5	0,69 ± 0,2	2,26 ± 0,7

^a nb events : nombre d'événements pluvieux, ^b nss : sea-salt corrected.

Tableau 10-14 : Taux de changement moyens annuels ($\%\text{.an}^{-1}$ et unitépH.an^{-1}) et écarts types obtenus par le test de Mann-Kendall à partir des valeurs de P.98 de concentrations dans les précipitations des 11 stations du dispositif MERA en France sur la période 1990-2003.

Stations	Période	nb events	Taux de changement moyen annuel ($\%\text{.an}^{-1}$ et unitépH.an^{-1})													
			pH	Cl ⁻	^a nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	K ⁺ /nss-K ⁺	N-NH ₄ ⁺	
Donon	1990-2003	2 253	+ 0,025 [*]	ns		- 4,6 ^{**}		- 2,3 ⁺	+ 1,9	- 5,2 ^{**}		- 4,0 ⁺		- 6,5 ^{***}		- 5,2 ^{**}
Revin	1990-2003	2 317	^b ns	ns		- 4,4 ^{**}		- 1,6	- 2,8	- 2,1		- 1,9		- 1,1		- 4,7 ^{**}
Morvan	1990-2003	2 468	- 0,01	- 2,4	- 3,4 ⁺	- 5,1 ^{***}	- 4,9 ^{***}	- 3,3 ^{**}	- 2,4	- 5,7 ^{**}	- 6,6 ^{***}	- 2,6 ⁺	- 2,5	+ 28,0 [*]		- 5,6 [*]
Montandon	1998-2003	854	0	+ 4,6 [*]		ns		+ 3,6	+ 12,8 [*]	- 6,5		- 4,3		- 9,0		+ 25,0
Bonnevaux	1990-1998	1 200	+ 0,07	- 5,8		- 9,0 ^{**}		- 7,2 ^{**}	0	- 3,4		ns		0		- 6,2
La Hague	1990-2002	2 017	^c - 0,09 ^{**}	- 4,1 ⁺	- 5,0	- 5,6 [*]	- 4,2 ^{**}	- 5,3 ⁺	- 4,2	- 4,7	- 5,0	- 4,6 [*]	- 4,3	- 5,4 [*]		- 7,5 ^{***}
Brotonne	1990-2003	2 265	- 0,04	- 2,0	- 1,7 [*]	- 2,4 ⁺	- 2,2 ^{**}	- 1,5	ns	- 2,7 [*]	- 3,2 ^{**}	- 3,5	- 1,0	ns		- 5,9 ^{**}
Iraty	1990-2003	2 140	- 0,065	- 2,9	- 0,7	- 5,4 ^{**}	- 5,9 ⁺	- 4,7 ⁺	+ 2,6 ⁺	- 7,2 ^{**}	- 7,1 ^{**}	ns	- 2,8	- 3,9		- 5,6 [*]
P.Vieille	1995-2003	1 531	- 0,025	- 2,5	- 4,7	- 3,6	- 1,1	+ 6,7	- 2,5	- 4,1	- 5,2 [*]	+ 6,4	+ 6,5	ns		- 2,9
La Crouzille	1990-2002	1 764	- 0,02	+ 2,4	+ 1,0	- 3,3 [*]	- 2,9	- 1,7	+ 1,2	ns	- 1,2	+ 2,0	+ 3,1	+ 9,9		- 4,7 [*]
Le Casset	1990-2003	1 302	+ 0,05 [*]	+ 4,9		- 1,2		ns	- 5,2	+ 4,3		+ 30,4 ^{**}		- 1,4		- 6,3
Moyenne	1990-2003	20 111	- 0,035 ± 0,03	- 4,2 ± 3,5	- 4,9^{**} ± 1,7	- 4,5^{**} ± 1,8	- 4,7^{**} ± 0,7	- 3,6[*] ± 2,0	- 4,2⁺ ± 3,3	- 5,0^{**} ± 2,1	- 5,4^{***} ± 1,2	ns	+ 1,0 ± 2,9	- 2,9 ± 5,2		- 5,6^{**} ± 3,2

^a nb events : nombre d'événements pluvieux, ^b ns : statistiquement non significatif, ^c niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ^{***}; 0,01 ^{**}; 0,05 ^{*}; 0,1 ⁺; > 0,1.

Tableau 10-15 : Taux de changement moyens sur la période (%.période⁻¹ et unitépH.période⁻¹) et écarts types obtenus par le test de Mann-Kendall à partir des P.98 de concentrations dans les précipitations des 11 stations du dispositif MERA en France sur la période 1990-2003.

Stations	Période	nb events	Taux de changement moyen annuel (%.an ⁻¹ et unitépH.an ⁻¹)												
			pH	Cl ⁻	^a nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	K ⁺ /nss-K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Donon	1990-2003	2 253	+ 0,32	^b ns		- 60 ^{**}		- 31 ⁺	+ 20	- 67 ^{**}		- 52 ⁺		- 85 ^{***}	- 67 ^{**}
Revin	1990-2003	2 317	- 0,09	ns		- 57 ^{**}		- 21	- 36	- 28		- 25		- 14	- 60 ^{**}
Morvan	1990-2003	2 468	- 0,11	- 31	- 45 ⁺	- 66 ^{***}	- 61 ^{***}	- 43 ^{**}	- 31	- 74 ^{**}	- 81 ^{***}	- 33 ⁺	- 31	+ 78 [†]	- 73 [†]
Montandon	1998-2003	854	0	+ 19 [*]		ns		+ 15	+ 39 [*]	- 32		- 22		- 44	+ 55
Bonnevaux	1990-1998	1 200	+ 0,58	- 46		- 72 ^{**}		- 58 ^{**}	0	- 27		ns		0	- 50
La Hague	1990-2002	2 017	^c - 1,06 ^{**}	- 50 ⁺	- 63	- 67 [†]	- 51 ^{**}	- 64 [*]	- 50	- 57	- 61	- 56 [*]	- 51	- 64 [†]	- 89 ^{***}
Brotonne	1990-2003	2 265	- 0,49	- 26	- 22 [*]	- 32 [†]	- 29 [*]	- 19	ns	- 36 [*]	- 43 ^{**}	- 46	- 11	ns	- 76 ^{**}
Iraty	1990-2003	2 140	- 0,85	- 38	- 9	- 70 ^{**}	- 72 ⁺	- 60 [*]	+ 34 ⁺	- 93 ^{**}	- 90 ^{**}	ns	- 32	- 50	- 72 [†]
P.Vieille	1995-2003	1 531	- 0,21	- 20	- 41	- 29	- 10	+ 35	- 20	- 33	- 41 [*]	+ 34	+ 35	ns	- 24
La Crouzille	1990-2002	1 764	- 0,28	+ 22	+ 9	- 40 [†]	- 34	- 21	+ 13	ns	- 15	+ 19	+ 33	+ 54	- 57 [†]
Le Casset	1990-2003	1 302	+ 0,61 [†]	+ 39		- 16		ns	- 68	+ 36		+ 80 ^{**}		- 18	- 81
Moyenne	1990-2003	20 111	- 0,48 ± 0,21	- 54 ± 30	- 63^{**} ± 17	- 59^{**} ± 18	- 62^{**} ± 12	- 47^{**} ± 20	- 55[†] ± 29	- 64^{**} ± 22	- 69^{***} ± 12	ns	+ 14 ± 19	- 35 ± 41	- 73^{**} ± 22

^a nb events : nombre d'événements pluvieux, ^b ns : statistiquement non significatif, ^c niveaux de signification : α = 0,001^{***} ; 0,01^{**} ; 0,05^{*} ; 0,1[†] ; > 0,1.

Tableau 10-16 : Dépôts humides moyennes (mg.m⁻².an⁻¹) et écarts types des 11 stations du dispositif MERA en France sur la période 1990-2003.

Stations	Période	^a nb events	Dépôts humides (mg.m ⁻² .an ⁻¹)														
			Pl (mm)	H ⁺	Cl ⁻	^b nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	K ⁺	nss-K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Donon	1990-2003	2 253	1561 ± 378	20,2 ± 4,7	606 ± 161		616 ± 191		460 ± 107	342 ± 100	71 ± 32	270 ± 75		82 ± 40		721 ± 323	
Revin	1990-2003	2 317	1115 ± 321	15,9 ± 3,0	927 ± 314		534 ± 91		395 ± 71	545 ± 197	85 ± 26	263 ± 65		57 ± 20		554 ± 131	
Morvan	1990-2003	2 468	1176 ± 308	8,2 ± 3,1	625 ± 179	213 ± 85	414 ± 124	400 ± 138	283 ± 70	353 ± 96	90 ± 48	53 ± 44	324 ± 150	310 ± 156	90 ± 44	83 ± 44	597 ± 372
Montandon	1998-2003	854	1215 ± 272	11,7 ± 3,8	276 ± 38		355 ± 42		314 ± 38	161 ± 22	35 ± 7	320 ± 45		42 ± 4		370 ± 56	
Bonnevaux	1990-1998	1 200	1715 ± 388	10,1 ± 4,5	467 ± 185		494 ± 200		321 ± 128	262 ± 107	102 ± 69	497 ± 271		62 ± 30		700 ± 371	
La Hague	1990-2002	2 017	818 ± 302	7,9 ± 4,3	6631 ± 2571	844 ± 4864	663 ± 210	426 ± 123	243 ± 81	4645 ± 1857	612 ± 252	106 ± 79	348 ± 118	283 ± 109	239 ± 119	146 ± 89	353 ± 150
Brotonne	1990-2003	2 265	756 ± 228	8,3 ± 4,0	1460 ± 521	506 ± 206	394 ± 107	340 ± 105	197 ± 51	815 ± 278	126 ± 44	37 ± 20	180 ± 65	170 ± 68	57 ± 20	41 ± 16	412 ± 229
Iraty	1990-2003	2 140	1248 ± 478	8,2 ± 3,9	801 ± 415	229 ± 126	511 ± 201	495 ± 250	270 ± 94	489 ± 251	109 ± 39	64 ± 41	587 ± 234	577 ± 234	67 ± 31	57 ± 29	492 ± 258
P.Vieille	1995-2003	1 531	819 ± 89	8,3 ± 1,7	1186 ± 366	372 ± 122	394 ± 58	374 ± 41	208 ± 22	695 ± 211	105 ± 30	26 ± 7	334 ± 65	330 ± 68	73 ± 28	59 ± 25	282 ± 97
La Crouzille	1990-2002	1 764	883 ± 267	4,9 ± 1,8	876 ± 332	282 ± 102	349 ± 156	340 ± 157	199 ± 81	507 ± 203	105 ± 50	53 ± 31	247 ± 106	268 ± 141	60 ± 31	49 ± 28	438 ± 265
Le Casset	1990-2003	1 302	679 ± 172	3,4 ± 1,6	115 ± 49		124 ± 56		124 ± 25	65 ± 31	33 ± 13	522 ± 336		56 ± 28		200 ± 125	
Moyenne	1990-2003	20 111	1090 ± 214	9,02 ± 2,0	1149 ± 427	440 ± 263	450 ± 100	431 ± 101	267 ± 49	838 ± 261	139 ± 45	61 ± 25	349 ± 94	346 ± 128	81 ± 17	75 ± 13	479 ± 201

^a nb events : nombre d'événements pluvieux, ^b nss : sea-salt corrected.

Tableau 10-17: Taux de changement moyens annuels (%.an⁻¹) et écarts types obtenus par le test de Mann-Kendall à partir des valeurs de dépositions humides moyennes des 11 stations du dispositif MERA en France sur la période 1990-2003.

Stations	Période	Taux de changement moyen annuel (%.an ⁻¹)													
		PI	H ⁺	Cl ⁻	^a nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	K ⁺ /nss-K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Donon	1990-2003	+ 2,1 [*]	+ 3,7 ^{**}	ns		- 2,9 [†]		0	ns	- 3,3 [†]		- 1,1		- 5,3 [†]	- 3,9 ^{***}
Revin	1990-2003	+ 9,8 ^{***}	+ 6,9 ^{***}	+ 4,1 [*]		+ 1,4		+ 4,5 ^{***}	+ 6,8 ^{***}	+ 2,4 [*]		+ 5,4 ^{**}		+ 20,6 ^{***}	- 1,6
Morvan	1990-2003	^b ns	+ 5,6 ^{**}	- 1,7	- 2,1	- 3,5 [†]	- 3,6 [*]	- 1,1	ns	- 4,7 [†]	- 7,1 ^{**}	- 3,4	- 3,4	+ 5,3 ^{***}	- 5,8 ^{***}
Montandon	1998-2003	- 2,7	- 3,5 [†]	- 5,2		- 2,7		+ 1,4	ns	- 6,1 [†]		ns		ns	+ 7,8
Bonnevaux	1990-1998	+ 6,5	ns	- 4,3		- 6,2 [*]		- 4,5	- 5,2	- 4,6		- 2,2		- 5,1	- 9,0 ^{***}
La Hague	1990-2002	+ 1,2 ^{**}	+ 3,4 ^{***}	+ 13,3	+ 2,3	- 0,8	- 0,9	ns	ns	ns	ns	ns	+ 1,0	ns	- 2,7 ^{**}
Brottonne	1990-2003	+ 5,4 ^{**}	+ 3,2 ^{***}	- 1,4	- 1,5	ns	ns	+ 3,4 ^{**}	- 1,0	ns	- 2,7	ns	+ 4,4	+ 2,1 ^{***}	- 4,7 ^{**}
Iraty	1990-2003	+ 2,3 ^{**}	+ 7,9 ^{**}	+ 20,4 ^{***}	+ 15,6 ^{**}	+ 1,2	ns	+ 3,9 [*]	+ 16,1 ^{***}	+ 2,7 [†]	- 2,4	+ 5,0 [†]	+ 3,6	+ 6,9 ^{***}	- 2,0 [*]
P.Vieille	1995-2003	- 2,0	+ 2,0	- 4,9 [†]	- 5,5	- 3,6 ^{***}	- 1,9 [†]	- 2,1	- 4,2 [†]	- 4,8 [*]	- 5,1 ^{**}	- 1,4	+ 1,6	- 6,5	- 4,0 [*]
La Crouzille	1990-2002	+ 2,0	+ 5,1 ^{**}	+ 1,4	- 1,4	- 2,1	ns	- 1,1	ns	0	0	+ 5,1	+ 7,0	+ 7,0 [†]	- 4,8 ^{**}
Le Casset	1990-2003	+ 3,0 [†]	ns	+ 5,1 [†]		ns		+ 2,8	+ 11,3	+ 9,5 [†]		+ 15,9 [†]		+ 9,5 [†]	- 4,5 ^{***}
Moyenne	1990-2003	+ 2,2 ± 5,0	+ 4,3^{***} ± 2,9	+ 0,8[†] ± 4,1	- 2,1 ± 2,2	- 2,2 ± 2,2	- 2,4 ± 1,2	0 ± 2,8	- 1,5^{**} ± 6,9	- 2,4 ± 4,6	- 4,2^{**} ± 2,7	+ 1,9 ± 4,1	+ 2,9 ± 1,5	- 1,7 ± 8,0	- 4,0^{***} ± 4,1

^a nss : sea-salt corrected, ^b ns : statistiquement non significatif, ^c niveaux de signification : α = 0,001 *** ; 0,01 ** ; 0,05 * ; 0,1[†] ; > 0,1.

Tableau 10-18 : Taux de changement sur la période (%.période⁻¹) et écarts types obtenus par le test de Mann-Kendall à partir des valeurs de dépositions humides moyennes des 11 stations du dispositif MERA en France sur la période 1990-2003.

Stations	Période	Taux de changement sur la période (% période ⁻¹)													
		PI	H ⁺	Cl ⁻	^a nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	K ⁺ /nss-K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Donon	1990-2003	+ 22 [†]	+ 33 ^{**}	ns		- 38 [*]		0	ns	- 43 [*]		- 14		- 69 [†]	- 51 ^{***}
Revin	1990-2003	+ 56 ^{***}	+ 47 ^{***}	+ 35 [*]		+ 14		+ 37 ^{***}	+ 47 ^{***}	+ 23 [*]		+ 41 ^{**}		+ 73 ^{***}	- 21
Morvan	1990-2003	^b ns	+ 42 ^{**}	- 21	- 28	- 46 [†]	- 47 [*]	- 14	ns	- 61 [†]	- 90 ^{**}	- 44	- 44	+ 41 ^{***}	- 75 ^{***}
Montandon	1998-2003	- 14	- 20 [*]	- 26		- 16		+ 27	ns	- 30 [†]		ns		ns	+ 28
Bonnevaux	1990-1998	+ 31	ns	- 34		- 49 [*]		- 36	- 42	- 37		- 18		- 41	- 72 ^{***}
La Hague	1990-2002	+ 22 ^{***}	+ 81 ^{***}	+ 38	+ 61	- 11	- 11	ns	ns	ns	ns	ns	+ 10	ns	- 48 ^{**}
Brottonne	1990-2003	+ 41 ^{**}	+ 81 ^{***}	- 18	- 19	ns	ns	+ 31 ^{**}	- 12	ns	- 34	ns	+ 35	+ 21 ^{***}	- 61 ^{**}
Iraty	1990-2003	+ 23 ^{**}	+ 51 ^{**}	+ 73 ^{***}	+ 67 ^{**}	+ 13	ns	+ 34 [*]	+ 68 ^{***}	+ 26 [*]	- 32	+ 40 [*]	+ 32	+ 47 ^{***}	- 27 [*]
P.Vieille	1995-2003	- 16	+ 14	- 39 [†]	- 44	- 29 ^{***}	- 17 [†]	- 17	- 34 [†]	- 38 [*]	- 55 ^{**}	- 11	+ 10	- 52	- 32 [*]
La Crouzille	1990-2002	+ 19	+ 38 ^{**}	+ 14	- 17	- 24	ns	- 13	ns	0	0	+ 38	+ 46	+ 45 [†]	- 57 ^{**}
Le Casset	1990-2003	+ 28 [†]	ns	+ 40 [*]		ns		+ 26	+ 60	+ 55 [*]		+ 67 [*]		+ 55 [*]	- 59 ^{***}
Moyenne	1990-2003	+ 22 ± 23	+ 48^{***} ± 30	+ 10[†] ± 22	- 21 ± 23	- 29 ± 18	- 31 ± 19	0 ± 25	- 19^{**} ± 30	- 31 ± 30	- 55^{**} ± 30	+ 20 ± 26	+ 27 ± 30	- 22 ± 50	- 51^{***} ± 25

^a nss : sea-salt corrected, ^b ns : statistiquement non significatif, ^c niveaux de signification : α = 0,001 *** ; 0,01 ** ; 0,05 * ; 0,1[†] ; > 0,1.

Tableau 10-19 : Taux de changement annuels moyens de la limite inférieure de l'intervalle de confiance 99% (%.an⁻¹) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des dépositions humides moyennes annuelles des 11 stations MERA entre 1990 et 2003.

Stations	Période	Taux de changement annuels moyens de la limite inférieure de l'intervalle de confiance 99% (%.an ⁻¹)													
		PI	H ⁺	Cl ⁻	nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	K ⁺ /nss-K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Donon	1990-2003	- 3,2	- 2,1	- 5,2		- 5,4		- 3,5	- 5,0	- 6,8		- 4,6		- 7,6	- 6,4
Revin	1990-2003	+ 1,9	- 2,5	- 3,2		- 3,1		0	- 2,7	- 4,9		- 1,6		- 1,2	- 5,1
Morvan	1990-2003	- 4,3	- 4,9	- 5,0	- 6,9	- 5,8	- 6,0	- 4,9	- 4,6	- 7,7	- 8,7	- 7,2	- 7,6	- 4,8	- 7,6
Montandon	1998-2003														
Bonnevaux	1990-1998														
La Hague	1990-2002	- 1,2	- 1,7	- 3,6	- 5,5	- 2,9	- 2,6	- 3,0	- 3,6	- 3,4	- 4,2	- 3,3	- 3,4	- 3,8	- 3,9
Brottonne	1990-2003	- 2,0	+ 2,3	- 6,7	- 7,2	- 4,0	- 5,1	- 2,5	- 7,5	- 6,3	- 6,8	- 4,2	- 3,0	- 5,0	- 7,6
Iraty	1990-2003	- 3,9	- 3,6	0	+ 0,3	- 4,3	- 5,4	- 3,6	- 1,0	- 4,1	- 8,2	- 3,8	- 5,0	- 4,4	- 6,4
P.Vieille	1995-2003														
La Crouzille	1990-2002	- 3,9	- 5,0	- 5,7	- 5,5	- 6,7	- 6,9	- 5,9	- 5,9	- 6,8	- 7,4	- 6,0	- 5,5	- 4,5	- 9,7
Le Casset	1990-2003	- 2,8	- 5,6	- 4,2		- 4,4		- 1,4	- 3,6	- 2,2		0		- 3,0	- 8,3
Moyenne	1990-2003	- 1,3	- 1,2	- 5,4	- 8,5	- 4,2	- 4,6	- 3,1	- 5,2	- 5,5	- 6,3	- 3,1	- 2,2	- 4,9	- 6,9
Ecart Type		± 2,0	± 2,5	± 2,0	± 3,1	± 1,3	± 1,6	± 1,9	± 2,0	± 1,9	± 1,7	± 2,4	± 1,8	± 1,8	± 1,8

Tableau 10-20 : Taux de changement annuels moyens de la limite supérieure de l'intervalle de confiance 99% (%.an⁻¹) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des dépositions humides moyennes annuelles des 11 stations MERA entre 1990 et 2003.

Stations	Période	Taux de changement annuels moyens de la limite supérieure de l'intervalle de confiance 99% (%.an ⁻¹)													
		PI	H ⁺	Cl ⁻	nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	K ⁺ /nss-K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Donon	1990-2003	+ 5,8	+ 7,1	+ 8,1		+ 2,9		+ 5,3	+ 6,7	+ 5,3		+ 5,4		+ 1,3	+ 4,3
Revin	1990-2003	+ 13,3	+ 16,1	+ 9,2		+ 8,6		+ 9,3	+ 10,6	+ 8,5		+ 8,6		+ 28,0	+ 6,1
Morvan	1990-2003	+ 12,1	+ 9,1	+ 6,0	+ 4,4	+ 3,4	+ 3,7	+ 7,4	+ 9,5	+ 4,1	- 1,1	+ 4,5	+ 4,4	+ 8,8	- 1,1
Montandon	1998-2003														
Bonnevaux	1990-1998														
La Hague	1990-2002	+ 8,7	+ 8,4	+ 16,8	+ 5,3	+ 7,9	+ 4,5	+ 5,6	+ 8,8	+ 8,5	+ 8,9	+ 9,3	+ 9,7	+ 8,7	+ 4,5
Brottonne	1990-2003	+ 14,7	+ 9,8	+ 6,0	+ 5,2	+ 5,7	+ 10,7	+ 8,0	+ 9,0	+ 7,3	+ 7,6	+ 7,0	+ 8,4	+ 9,7	+ 2,9
Iraty	1990-2003	+ 7,0	+ 9,0	+ 28,5	+ 27,0	+ 8,3	+ 5,6	+ 6,1	+ 18,2	+ 7,0	+ 5,3	+ 7,2	+ 7,6	+ 9,9	+ 4,7
P.Vieille	1995-2003														
La Crouzille	1990-2002	+ 7,8	+ 7,5	+ 7,5	+ 4,2	+ 8,3	+ 8,8	+ 9,0	+ 11,6	+ 6,1	+ 8,9	+ 10,8	+ 11,4	+ 11,1	+ 5,4
Le Casset	1990-2003	+ 8,6	+ 8,0	+ 7,5		+ 9,2		+ 9,4	+ 18,0	+ 11,8		+ 17,1		+ 11,4	+ 5,3
Moyenne	1990-2003	+ 7,8	+ 8,3	+ 10,4	+ 9,3	+ 6,7	+ 3,3	+ 8,8	+ 12,4	+ 7,0	+ 7,4	+ 10,8	+ 7,9	+ 9,3	+ 3,2
Ecart Type		± 3,2	± 2,8	± 7,8	± 9,9	± 2,5	± 3,0	± 1,7	± 4,3	± 2,3	± 4,2	± 3,9	± 2,6	± 7,5	± 2,3

Tableau 10-21 : Concentrations en NO_x (µg.S.m⁻³), Taux de changement moyens (%.an⁻¹ et %.période⁻¹) et écarts types obtenus par le test Mann-Kendall à partir des données annuelles de la station Peyrusse-Vieille entre 1996 et 2003.

Eléments	Période	a nb data	Valeurs moyennes			Médianes			Percentiles 98		
			µg.m ⁻³	%.an ⁻¹	%.période ⁻¹	µg.m ⁻³	%.an ⁻¹	%.période ⁻¹	µg.m ⁻³	%.an ⁻¹	%.période ⁻¹
NO	1996-2003	2900	1,52 ± 1,4	^b - 13,6 ***	- 93 ***	1,2	- 11,8 *	- 94 *	5,1	- 1,3	- 9
NO ₂	1996-2003	2900	12,18 ± 2,2	- 4,3 **	- 32 **	10,4	- 6,6	- 49	31,1	- 3,8	- 27
NO _x	1996-2003	2900	13,70 ± 3,5	- 6,3 ***	- 47 ***	11,9	- 6,4 *	- 48 *	33,9	- 4,6	- 34

^a nb data : nombre de données, ^b niveaux de signification : α = 0,001 ***; 0,01 **; 0,05*; 0,1⁺; > 0,1.

Tableaux 10-22 : Concentrations moyennes en COVNM et taux de changement moyens annuels (%.an⁻¹) et écarts types obtenus par le test de Mann-Kendall à partir des concentrations moyennes en COVNM au Donon sur la période 1997-2003.

	Donon (1997-2003, ^a nb data : 32248)		
	ppb	%.an ⁻¹	%.période ⁻¹
Alcanes	3,75	- 2,9	- 20
Alcènes	1,51	- 0,8	- 5
Alcynes	0,56	- 3,1	- 22
Aromatiques	0,60	- 4,4	- 34
Ethane	1,71 ± 0,6	+ 1,1	+ 6
Propane	0,67 ± 0,1	+ 1,1	+ 7
Ethylène	0,64 ± 0,2	- 0,3	- 5
Isoprène	0,41 ± 0,1	+ 1,7	+ 13
Acétylène	0,56 ± 0,1	- 2,6	- 19
n-butane	0,39 ± 0,1	- 5,0	- 40
iso-butane	0,26 ± 0,1	0	0
iso-pentane	0,23 ± 0,2	- 5,3	- 43
Benzène	0,17 ± 0,1	- 3,2	- 24
Toluène	0,18 ± 0,1	^b - 4,7 ⁺	- 36 ⁺
n-pentane	0,11 ± 0,1	- 3,9	- 28
Propène	0,14 ± 0,1	- 3,1	- 19
COV « restant »	0,92 ± 0,3	- 5,2	- 42
TOTAL	6,42	- 2,4	- 16

^a nb data : nombre de données, ^b niveaux de signification : α = 0,001 ***; 0,01 **; 0,05*; 0,1⁺; > 0,1, ^c ns : tendance statistiquement non significative.

♣ Nous définissons les COV « restant » comme les COV dont la concentration est stationnaire et égale à la limite de détection (0,01 ppb).

♣ Ici, Σ (12 COV) = 90% concentration totale.

Tableaux 10-23 : Concentrations moyennes en carbonylés et taux de changement moyens annuels (%.an⁻¹) et écarts types obtenus par le test de Mann-Kendall à partir des concentrations moyennes en carbonylés au Donon sur la période 1994-2003.

	Donon (1994-2003, ^a nb data : 13323)		
	µg.m ⁻³	%.an ⁻¹	%.période ⁻¹
Formaldéhyde	1,53 ± 0,4	^b + 3,6 *	+ 26 *
Acétaldéhyde	0,86 ± 0,2	- 3,1 ***	- 31 ***
Acétone	2,95 ± 0,4	- 2,6 *	- 26 *
Acroléine	0,05 ± 0,1	- 4,7 ***	- 52 ***
Propanal	0,19 ± 0,1	- 3,1 ***	- 34 ***
Méthylvinylcétone	0,08 ± 0,1	- 4,5 *	- 44 *
Ethylméthylcétone	0,60 ± 0,2	+ 1,3	+ 12
Méthacroléine	0,16 ± 0,1	- 2,9	- 28
Butanal + iso-butanal	0,11 ± 0,1	- 2,7 ⁺	- 18 ⁺
Benzencarbaldéhyde	0,08 ± 0,1	- 5,0 ***	- 50 ***
Ethanedial	0,07 ± 0,1	- 7,8 ***	- 80 ***
Pentanal	0,13 ± 0,1	+ 15	+ 60
2-oxopropanal	0,09 ± 0,1	- 7,7 *	- 77 *
Hexanal	0,10 ± 0,1	- 5,8 ***	- 50 ***
carbonylés « restant »	0,09 ± 0,1	- 4,1 **	- 38 **
TOTAL	6,91 ± 0,9	- 1,7	- 17

^a nb data : nombre de données, ^b niveaux de signification : α = 0,001 *** ; 0,01 ** ; 0,05 * ; 0,1 ⁺ ; > 0,1, ^c ns : tendance statistiquement non significative.

♣ Ici, Σ (14 Carbonylés) = 97% concentration totale.

♣ Nous définissons les Carbonylés « restant » comme les Carbonylés dont la concentration est stationnaire et égale à la limite de détection (0,05 µg.m⁻³).

ANNEXE 11

Tableaux récapitulatifs :

Résultats obtenus par le test Saisonnier de Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003

1. Valeurs moyennes,
2. Taux de changement (%.an⁻¹),
3. Taux de changement (%.an⁻¹) de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% des moyennes.

Tableau 11-1 : Concentrations moyennes en SO₂ (µgS.m⁻³), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels moyens de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nb de données	Période d'étude	Concentrations moyennes en SO ₂ dans l'air															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			µgS.m ⁻³	%an ⁻¹	Min	Max	µgS.m ⁻³	%an ⁻¹	Min	Max	µgS.m ⁻³	%an ⁻¹	Min	Max	µgS.m ⁻³	%an ⁻¹	Min	Max
Donon	4717	1990-2003	1,50 ± 1,00	-5,8**	-8,5	-0,6	1,36 ± 1,44	-7,6***	-10,3	-4,4	0,99 ± 1,11	-5,6**	-8,1	0	1,96 ± 3,09	-6,7***	-9,0	-3,8
Revin	4030	1990-2003	1,88 ± 0,97	-5,8*	-7,9	+4,8	1,05 ± 0,36	-4,8**	-6,7	0	0,90 ± 0,25	-4,8**	-6,0	-1,0	1,91 ± 1,87	-6,9***	-9,3	-3,7
Morvan	4667	1990-2003	1,10 ± 0,95	-5,6*	-8,8	+2,6	0,77 ± 0,62	-5,7**	-8,5	-2,9	0,77 ± 0,84	-4,8	-9,1	+4,5	1,40 ± 2,32	-6,0**	-8,5	-2,5
Bonnevaux	2717	1990-1998	1,33 ± 1,29	-10,6			1,14 ± 1,86	-5,6			1,14 ± 2,10	-12,2			2,67 ± 3,77	-11,8		
Montandon	1987	1998-2003	0,33 ± 0,06	+4,7			0,33 ± 0,09	+4,9			0,35 ± 0,06	+4,2			0,31 ± 0,07	-3,1		
Le Casset	4550	1990-2003	0,51 ± 0,49	-3,6	-8,8	+5,0	0,59 ± 0,78	-4,2	-9,7	+8,9	0,59 ± 0,85	-3,3	-9,0	+5,7	0,99 ± 1,91	-1,3	-9,9	+6,7
Iraty	4198	1990-2003	1,14 ± 0,94	-7,2**	-9,0	-1,6	1,11 ± 1,42	-5,1*	-10,4	-0,2	1,33 ± 2,11	-4,6	-9,0	+5,8	1,47 ± 2,34	-6,4**	-9,8	-0,5
P.Vieille	2827	1995-2003	0,59 ± 0,20	-1,1			0,46 ± 0,14	-5,0*			0,57 ± 0,24	-4,2			0,54 ± 0,15	-3,0		
La Crouzille	4050	1990-2002	1,06 ± 0,88	-5,8**	-8,7	-1,3	0,76 ± 0,68	-5,4**	-9,1	-0,4	0,75 ± 0,88	0	-9,7	+8,0	1,38 ± 2,91	-5,3 ⁺	-10,3	+2,9
La Hague	4377	1990-2002	2,71 ± 3,85	-6,8 ⁺	-10,9	+8,6	1,33 ± 1,31	-3,9	-10,4	+7,8	2,04 ± 3,41	-1,0	-11,8	+10,6	2,63 ± 5,21	-5,9	-11,5	-1,1
Brottonne	4490	1990-2003	3,38 ± 1,79	-5,8*	-7,0	+2,6	3,42 ± 2,09	-5,4***	-7,7	-3,5	3,65 ± 2,36	-4,4*	-7,0	0	4,89 ± 6,09	-6,6**	-9,2	-2,9
Moyenne	42610	1990-2003	1,41	-5,8**	-8,7	+2,9	1,12	-5,3**	-9,1	+0,7	1,19	-4,5*	-8,7	+4,2	1,83	-5,7**	-9,7	-0,6
Ecart Type			± 0,94	± 3,9	± 0,8	± 3,6	± 0,84	± 3,2	± 1,4	± 5,0	± 0,93	± 3,2	± 1,7	± 4,1	± 1,26	± 2,7	± 0,9	± 3,7

Tableau 11-2 : Concentrations moyennes en Sulfates particuliers (µgS.m⁻³), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nb de données	Période d'étude	Concentrations moyennes en Sulfates particuliers dans l'air															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			µgS.m ⁻³	%an ⁻¹	Min	Max	µgS.m ⁻³	%an ⁻¹	Min	Max	µgS.m ⁻³	%an ⁻¹	Min	Max	µgS.m ⁻³	%an ⁻¹	Min	Max
Donon	4376	1990-2003	0,72 ± 0,54	-4,4 ⁺	-7,3	+3,9	1,03 ± 0,65	-6,0**	-8,3	-1,5	0,80 ± 0,29	-3,5*	-6,6	+0,7	0,70 ± 0,88	-3,6*	-6,3	+2,3
Revin	3610	1990-2003	0,99 ± 0,44	-2,3	-6,5	+5,5	1,10 ± 0,28	-3,0*	-5,7	+3,1	1,10 ± 0,24	-2,0	-5,2	+3,5	0,77 ± 0,19	-3,5*	-5,9	+0,6
Morvan	4667	1990-2003	0,80 ± 0,43	-5,7*	-7,5	0	1,19 ± 1,12	-5,6***	-7,6	-3,1	0,85 ± 0,31	-4,6***	-6,4	-2,4	0,53 ± 0,13	-3,1**	-5,1	0
Bonnevaux	2614	1990-1998	0,60 ± 0,17	-3,5			1,24 ± 1,00	-8,3			0,84 ± 0,29	-6,4			0,66 ± 0,63	-2,1		
Montandon	1974	1998-2003	0,41 ± 0,11	+7,2			0,51 ± 0,10	+5,9			0,53 ± 0,07	-3,4			0,33 ± 0,07	+2,7		
Le Casset	4527	1990-2003	0,20 ± 0,10	-6,1	-7,8	+8,5	0,60 ± 0,79	-2,3	-7,6	+9,9	0,44 ± 0,13	ns	-4,7	+6,4	0,26 ± 0,30	+4,8	-7,1	+11,8
Iraty	4151	1990-2003	0,55 ± 0,22	-3,7	-6,8	+3,4	1,02 ± 1,52	-5,1**	-8,1	-0,3	0,95 ± 0,23	-2,9	-5,0	+3,7	0,40 ± 0,15	-1,6	-5,9	+7,0
P.Vieille	2829	1995-2003	0,60 ± 0,22	-4,9			0,79 ± 0,16	-3,8			0,94 ± 0,29	-5,1*			0,55 ± 0,27	-6,3**		
La Crouzille	4033	1990-2002	0,81 ± 0,45	-2,8	-7,3	+9,1	1,02 ± 0,46	-5,3***	-7,6	-2,8	0,86 ± 0,22	-4,6***	-6,1	-2,5	0,57 ± 0,26	-4,1	-7,2	+9,5
La Hague	4363	1990-2002	1,28 ± 1,50	-2,5	-10,3	+7,2	1,29 ± 1,58	-3,9	-10,0	+3,0	1,08 ± 0,86	-3,9	-8,1	+9,2	0,86 ± 0,66	-5,3*	-9,4	+1,1
Brottonne	4822	1990-2003	0,95 ± 0,36	-5,8*	-6,4	+7,5	1,21 ± 0,94	-4,0**	-5,9	-1,7	1,07 ± 0,27	-1,8	-5,3	+5,1	0,88 ± 0,58	-4,1**	-6,9	0
Moyenne	41966	1990-2003	0,72	-3,7	-7,5	+5,6	1,00	-4,6**	-7,6	+0,8	0,86	-3,8*	-5,9	+2,9	0,60	-2,4**	-6,7	+4,0
Ecart Type			± 0,29	± 2,9	± 1,2	± 3,1	± 0,26	± 3,6	± 1,4	± 4,4	± 0,21	± 1,4	± 1,1	± 4,1	± 0,21	± 2,3	± 1,3	± 4,7

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : α = 0,001 *** ; 0,01 ** ; 0,05* ; 0,1⁺ ; > 0,1.

Tableau 11-3 : Concentrations moyennes en ozone ($\mu\text{g.m}^{-3}$), Taux de changement moyens ($\%.\text{an}^{-1}$) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1995-2003.

STATIONS	Altitude (m)	Nb de données	Période d'étude	Concentrations moyennes d'ozone							
				Hiver		Printemps		Été		Automne	
				$\mu\text{g.m}^{-3}$	$\%.\text{an}^{-1}$	$\mu\text{g.m}^{-3}$	$\%.\text{an}^{-1}$	$\mu\text{g.m}^{-3}$	$\%.\text{an}^{-1}$	$\mu\text{g.m}^{-3}$	$\%.\text{an}^{-1}$
Donon	775	79411	1995-2003	64,3 ± 5,2	+ 1,41	90,3 ± 4,1	+ 1,14*	90,6 ± 11,6	- 0,75	55,2 ± 2,4	+ 0,64
Revin	390	68897	1996-2003	50,6 ± 3,5	+ 2,38*	74,9 ± 5,0	- 0,90	67,7 ± 8,7	- 0,12	40,2 ± 2,2	+ 1,22
Morvan	620	51820	1998-2003	61,1 ± 4,1	- 0,33	77,1 ± 5,9	- 2,17	69,4 ± 12,1	- 2,51	49,4 ± 4,0	- 1,48
Bonnevaux	838	35068	1995-1998	63,7 ± 9,7	ns	68,1 ± 1,7	ns	61,8 ± 11,7	ns	50,2 ± 10,0	ns
Montandon	836	52431	1998-2003	50,2 ± 10,6	+ 0,25	70,8 ± 6,1	- 1,15	66,1 ± 11,7	- 1,82	41,8 ± 4,4	+ 0,27
Le Casset	1750	46993	1997-2003	82,8 ± 19,7	+ 0,59	107,3 ± 6,7	- 0,66	97,6 ± 9,5	0	71,6 ± 10,8	+ 6,15 ⁺
Iraty	1300	49005	1998-2003	86,6 ± 5,1	+ 1,51	99,4 ± 8,1	- 1,27	97,2 ± 12,4	+ 5,44	79,5 ± 4,4	ns
P.Vieille	200	71800	1995-2003	60,1 ± 5,2	- 1,84	76,5 ± 6,0	- 0,63	70,7 ± 9,3	- 0,27	48,8 ± 4,3	+ 1,43
Brottonne	115	69570	1998-2003	48,7 ± 3,5	+ 0,14	65,1 ± 4,1	+ 2,83*	57,0 ± 10,7	- 2,5 *	37,2 ± 4,1	- 3,4
Moyenne		524995	1995-2003	63,1 ± 13,6	+ 0,83 ± 1,0	81,0 ± 14,6	- 0,35 ± 1,58⁺	75,3 ± 15,5	- 0,36 ± 2,02	52,7 ± 14,3	+ 2,01 ± 0,90⁺

Tableau 11-4 : Pluviométrie moyenne (mm), Taux de changement moyens ($\%.\text{an}^{-1}$), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nb de données	Période d'étude	Pluviométrie moyenne															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mm	$\%.\text{an}^{-1}$	Min	Max	mm	$\%.\text{an}^{-1}$	Min	Max	mm	$\%.\text{an}^{-1}$	Min	Max	mm	$\%.\text{an}^{-1}$	Min	Max
Donon	4717	1990-2003	381 ± 181	+ 7,9*	- 5,3	+ 10,8	473 ± 101	0	- 3,6	+ 4,7	391 ± 110	+ 1,4	- 4,5	+ 8,1	496 ± 131	0	- 4,1	+ 5,8
Revin	4030	1990-2003	274 ± 171	+ 9,7*	- 3,7	+ 11,9	225 ± 83	+ 4,3*	- 1,8	+ 6,1	255 ± 112	+ 9,6	- 4,2	+ 11,5	351 ± 122	+ 7,5*	- 1,4	+ 9,6
Morvan	4667	1990-2003	283 ± 150	+ 2,2*	- 5,6	+ 8,2	274 ± 91	- 0,8	- 5,5	+ 5,8	272 ± 76	ns	- 4,5	+ 5,5	362 ± 97	- 1,3*	- 5,0	+ 2,2
Bonnevaux	2717	1990-1998	355 ± 274	- 3,3			431 ± 103	+ 3,6			422 ± 127	+ 4,6			553 ± 128	- 3,7		
Montandon	1987	1998-2003	245 ± 107	- 5,9			313 ± 115	- 3,1			360 ± 62	- 4,0			344 ± 84	- 0,7		
Le Casset	4550	1990-2003	127 ± 87	+ 2,0	- 6,4	+ 12,2	178 ± 51	+ 5,5	- 3,3	+ 6,4	197 ± 73	+ 3,1	- 4,4	+ 7,1	189 ± 92	0	- 5,8	+ 9,4
Iraty	4198	1990-2003	199 ± 104	+ 10,2*	- 4,9	+ 12,3	354 ± 157	+ 3,2	- 4,8	+ 9,4	349 ± 165	+ 1,0	- 5,3	+ 7,5	400 ± 216	+ 11,6	- 4,1	+ 15,1
P.Vieille	2827	1995-2003	176 ± 49	- 0,5			217 ± 53	+ 3,7			192 ± 64	- 5,1*			236 ± 74	+ 0,7		
La Crouzille	4050	1990-2002	196 ± 124	+ 5,1	- 7,2	+ 11,8	208 ± 108	0	- 5,2	+ 12,6	181 ± 94	+ 0,7	- 6,6	+ 8,2	277 ± 119	+ 2,1	- 6,4	+ 6,8
La Hague	4377	1990-2002	206 ± 99	+ 9,8*	- 2,4	+ 12,6	149 ± 60	+ 10,1*	- 2,1	+ 13,3	168 ± 77	+ 8,1	- 5,2	+ 9,6	350 ± 113	+ 7,5*	- 4,6	+ 11,4
Brottonne	4490	1990-2003	150 ± 78	+ 9,1*	- 2,2	+ 10,9	177 ± 77	+ 5,4	- 4,3	+ 9,3	190 ± 81	+ 4,8	- 4,9	+ 8,3	234 ± 107	+ 4,6	- 4,0	+ 9,0
Moyenne		1990-2003	236	+ 4,2*	- 4,7	+ 11,3	273	+ 2,9	- 3,8	+ 8,5	271	+ 2,4	- 5,0	+ 8,2	392	+ 2,6*	- 4,4	+ 8,7
Ecart Type	42610		± 81	± 5,7	± 1,8	± 1,4	± 108	± 3,7	± 1,4	± 3,2	± 94	± 4,7	± 0,8	± 1,8	± 105	± 4,6	± 1,5	± 3,8

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ *** ; 0,01 ** ; 0,05* ; 0,1⁺ ; > 0,1.

Tableau 11-5 : pH moyens des précipitations, Taux de changement moyens (unit.pH.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nb events	Période d'étude	pH moyens des précipitations															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			pH	unitépH an ⁻¹	Min	Max	pH	unitépH an ⁻¹	Min	Max	pH	unitépH an ⁻¹	Min	Max	Unité pH	unitépH an ⁻¹	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	5,06 ± 0,28	- 0,033 *	- 0,09	+ 0,01	4,88 ± 0,23	+ 0,016	- 0,03	+ 0,06	4,97 ± 0,22	ns	- 0,04	+ 0,04	4,94 ± 0,20	- 0,020 *	- 0,05	0
Revin	2 317	1990-2003	5,20 ± 0,27	- 0,007	- 0,06	+ 0,06	4,87 ± 0,34	+ 0,045 *	- 0,01	+ 0,10	4,99 ± 0,21	- 0,021	- 0,05	+ 0,02	5,08 ± 0,16	- 0,018 *	- 0,05	+ 0,01
Morvan	2468	1990-2003	5,37 ± 0,34	- 0,021	- 0,09	+ 0,05	5,21 ± 0,20	+ 0,006	- 0,04	+ 0,06	5,22 ± 0,27	- 0,013	- 0,08	+ 0,06	5,26 ± 0,32	- 0,041 *	- 0,12	+ 0,01
Bonnevaux	1 200	1990-1998	5,44 ± 0,36	- 0,040			5,19 ± 0,22	- 0,023			5,28 ± 0,33	- 0,076			5,32 ± 0,15	- 0,031		
Montandon	854	1998-2003	5,00 ± 0,12	+ 0,064			5,20 ± 0,34	+ 0,140			5,06 ± 0,24	+ 0,056			4,95 ± 0,14	- 0,022		
Le Casset	1 302	1990-2003	5,55 ± 0,35	- 0,024	- 0,13	+ 0,07	5,52 ± 0,28	+ 0,026	- 0,03	+ 0,08	5,34 ± 0,35	+ 0,023	- 0,03	+ 0,11	5,49 ± 0,24	- 0,012	- 0,06	+ 0,05
Iraty	2 140	1990-2003	5,42 ± 0,50	- 0,033 *	- 0,17	+ 0,01	5,33 ± 0,27	+ 0,011	- 0,05	+ 0,07	5,34 ± 0,28	- 0,011	- 0,06	+ 0,05	5,25 ± 0,31	- 0,037 *	- 0,08	+ 0,02
P.Vieille	1 531	1995-2003	5,04 ± 0,21	- 0,003			5,19 ± 0,32	+ 0,017			5,05 ± 0,24	+ 0,013			4,97 ± 0,25	- 0,050		
Crouzille	1 764	1990-2002	5,36 ± 0,33	- 0,028	- 0,10	+ 0,04	5,53 ± 0,34	+ 0,005	- 0,06	+ 0,07	5,50 ± 0,29	- 0,002	- 0,07	+ 0,05	5,31 ± 0,34	- 0,037 +	- 0,13	- 0,01
La Hague	2 017	1990-2002	5,32 ± 0,32	- 0,043 +	- 0,09	+ 0,03	5,17 ± 0,37	+ 0,017	- 0,03	+ 0,11	5,31 ± 0,42	- 0,077 **	- 0,15	- 0,01	5,23 ± 0,40	- 0,061 *	- 0,15	+ 0,03
Brotonne	2 265	1990-2003	5,26 ± 0,28	- 0,037 *	- 0,08	+ 0,01	5,03 ± 0,23	- 0,014 *	- 0,06	+ 0,04	4,96 ± 0,27	- 0,034 **	- 0,08	+ 0,01	5,09 ± 0,31	- 0,054 **	- 0,10	+ 0,01
Moyenne	20 111	1990-2003	5,27	- 0,018	- 0,10	+ 0,04	5,14	+ 0,022	- 0,04	+ 0,07	5,18	- 0,014	- 0,07	+ 0,04	5,22	- 0,035	- 0,09	+ 0,01
Ecart Type			± 0,18	± 0,030	± 0,03	± 0,02	± 0,18	± 0,043	± 0,02	± 0,02	± 0,18	± 0,040	± 0,04	± 0,03	± 0,21	± 0,010	± 0,04	± 0,02

Tableau 11-6 : Dépôts humides moyennes en H⁺ (mg.m².an⁻¹), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Dépôts humides moyennes en H ⁺															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	4,12 ± 2,98	+ 10,1 *	- 2,4	+ 14,4	4,34 ± 1,82	- 3,5	- 7,1	+ 4,7	4,71 ± 2,24	+ 1,1	- 6,3	+ 6,4	7,01 ± 2,23	+ 4,0 +	- 2,6	+ 7,7
Revin	2 317	1990-2003	2,06 ± 1,52	+ 14,8	- 7,2	+ 17,3	2,78 ± 1,88	- 4,6	- 8,2	+ 7,3	3,16 ± 1,96	+ 11,3	- 5,0	+ 24,5	4,80 ± 2,46	+ 11,5 *	- 1,0	+ 15,2
Morvan	2468	1990-2003	1,61 ± 1,13	+ 2,9	- 6,8	+ 7,2	2,22 ± 1,33	- 0,9	- 6,6	+ 8,0	1,84 ± 1,03	+ 6,1	- 5,9	+ 10,8	2,54 ± 1,21	+ 7,4	- 3,0	+ 9,8
Bonnevaux	1 200	1990-1998	2,02 ± 1,81	+ 3,7			3,36 ± 1,12	- 8,9			3,26 ± 2,62	+ 8,3			2,80 ± 1,10	- 2,0		
Montandon	854	1998-2003	1,99 ± 0,75	- 2,4			2,77 ± 1,85	- 5,9			3,72 ± 1,63	- 9,1			3,60 ± 1,42	- 6,8		
Le Casset	1 302	1990-2003	0,58 ± 0,50	+ 4,9	- 9,0	+ 6,0	0,78 ± 0,61	- 1,8	- 8,3	+ 6,0	1,29 ± 1,16	- 2,6	- 7,9	+ 5,7	0,74 ± 0,46	+ 5,4	- 7,3	+ 8,8
Iraty	2 140	1990-2003	1,45 ± 0,93	ns	- 0,7	+ 12,1	1,77 ± 1,13	+ 2,8	- 5,6	+ 12,5	2,34 ± 1,56	+ 9,3	- 6,9	+ 12,4	3,00 ± 1,90	+ 10,3	- 4,2	+ 13,5
P.Vieille	1 531	1995-2003	1,74 ± 0,64	ns			1,71 ± 0,95	- 6,0			2,11 ± 0,72	- 5,0			2,76 ± 0,95	+ 11,8		
La Crouzille	1 764	1990-2002	1,10 ± 0,92	+ 9,8	- 6,1	+ 12,9	1,06 ± 0,80	- 3,7	- 8,4	+ 9,7	0,98 ± 0,78	- 1,4	- 7,6	+ 11,0	1,56 ± 0,77	+ 3,8	- 5,8	+ 9,9
La Hague	2 017	1990-2002	1,41 ± 1,23	+ 9,1 **	+ 3,5	+ 14,0	2,01 ± 1,68	- 4,0	- 8,3	+ 7,5	1,38 ± 0,95	+ 9,1 *	- 0,5	+ 12,6	3,19 ± 2,26	+ 9,3 +	- 4,7	+ 11,8
Brotonne	2 265	1990-2003	1,10 ± 0,77	+ 9,3 *	- 3,1	+ 12,6	2,31 ± 1,50	+ 4,2	- 6,0	+ 12,2	2,45 ± 1,37	+ 9,1 **	+ 1,3	+ 10,1	2,48 ± 1,92	+ 8,5 *	- 2,3	+ 13,6
Moyenne	20 111	1990-2003	1,74	+ 6,9	- 4,0	+ 12,1	2,28	- 2,9	- 7,3	+ 8,5	2,48	+ 3,3	- 4,9	+ 11,7	3,13	+ 5,7	- 3,9	+ 11,3
Ecart Type			± 0,91	± 5,1	± 4,1	± 3,7	± 1,0	± 3,8	± 1,1	± 2,8	± 1,14	± 6,9	± 3,4	± 5,8	± 1,65	± 5,8	± 2,0	± 2,6

Nb events : nombre d'événements pluvieux, ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; 0,01 **; 0,05 *; 0,1 +; > 0,1.

Tableau 11-7 : Concentrations moyennes en nss-SO₄²⁻ dans les précipitations (mgS.L⁻¹), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Concentrations moyennes en nss-SO ₄ ²⁻ dans les précipitations															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mgS.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mgS.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mgS.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mgS.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	0,52 ± 0,28	- 4,8*	- 6,6	+ 1,3	0,70 ± 0,33	- 4,8**	- 7,5	- 0,5	0,43 ± 0,11	- 3,6**	- 5,9	- 0,6	0,33 ± 0,09	- 2,6	- 5,7	+ 2,4
Revin	2 317	1990-2003	0,66 ± 0,27	- 4,7*	- 7,0	+ 1,6	0,74 ± 0,29	- 4,8***	- 6,7	- 1,5	0,53 ± 0,14	- 3,3***	- 4,9	- 1,0	0,47 ± 0,09	- 2,5*	- 4,7	+ 0,3
Morvan	2468	1990-2003	0,46 ± 0,28	- 6,3**	- 7,7	- 0,9	0,58 ± 0,22	- 3,9*	- 6,4	+ 1,9	0,45 ± 0,11	- 1,2	- 5,4	+ 4,7	0,27 ± 0,06	- 2,5 ⁺	- 5,4	+ 2,1
Bonnevaux	1 200	1990-1998	0,45 ± 0,27	- 7,0			0,54 ± 0,12	- 5,2			0,41 ± 0,04	- 2,2			0,21 ± 0,03	+ 0,9		
Montandon	854	1998-2003	0,28 ± 0,07	+ 0,8			0,43 ± 0,07	+ 6,8			0,41 ± 0,07	+ 5,3			0,20 ± 0,05	0		
Le Casset	1 302	1990-2003	0,21 ± 0,07	- 4,5*	- 6,6	+ 1,6	0,48 ± 0,13	- 1,0	- 4,2	+ 4,1	0,48 ± 0,16	- 4,0	- 6,1	+ 3,9	0,17 ± 0,06	- 1,2	- 5,5	+ 4,4
Iraty	2 140	1990-2003	0,66 ± 0,60	- 5,4*	- 9,0	+ 2,9	0,59 ± 0,16	- 3,1 ⁺	- 5,8	+ 1,5	0,75 ± 0,27	- 3,5*	- 6,3	+ 1,7	0,36 ± 0,20	- 3,9*	- 7,8	0
P.Vieille	1 531	1995-2003	0,40 ± 0,12	- 1,8			0,62 ± 0,10	- 1,7			0,68 ± 0,09	- 1,8			0,33 ± 0,06	- 2,7		
La Crouzille	1 764	1990-2002	0,61 ± 0,41	- 5,2*	- 7,9	+ 2,1	0,54 ± 0,19	- 0,5	- 6,0	+ 3,9	0,50 ± 0,22	+ 0,5	- 6,0	+ 6,9	0,31 ± 0,14	- 3,9**	- 7,9	- 1,0
La Hague	2 017	1990-2002	0,82 ± 0,48	- 5,7**	- 7,9	- 0,5	0,78 ± 0,40	- 4,9*	- 7,7	+ 3,2	0,84 ± 1,00	- 5,2*	- 9,5	+ 5,2	0,46 ± 0,12	- 3,7*	- 6,5	+ 1,8
Brottonne	2 265	1990-2003	0,61 ± 0,33	- 4,7**	- 7,7	- 0,4	0,78 ± 0,28	- 3,8*	- 6,7	+ 0,7	0,67 ± 0,14	- 1,0	- 3,7	+ 1,4	0,39 ± 0,07	- 2,4 ⁺	- 4,4	+ 1,5
Moyenne	20 111	1990-2003	0,51	- 4,5*	- 7,5	+ 1,0	0,62	- 2,4*	- 6,4	+ 1,7	0,56	- 1,8*	- 6,0	+ 2,8	0,32	- 2,2*	- 5,9	+ 1,4
Ecart Type			± 0,18	± 2,2	± 0,8	± 1,4	± 0,12	± 3,4	± 1,1	± 2,0	± 0,15	± 2,9	± 1,6	± 2,7	± 0,10	± 1,5	± 1,3	± 1,7

Tableau 11-8 : Dépôts humides moyennes en nss-SO₄²⁻ (mgS.m².an⁻¹), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Dépôts humides moyennes en nss-SO ₄ ²⁻															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mgS.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mgS.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mgS.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mgS.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	139 ± 61	- 1,3	- 7,6	+ 6,5	196 ± 88	- 3,8*	- 7,2	+ 0,7	136 ± 49	- 3,7	- 7,0	+ 6,0	143 ± 51	- 1,6	- 6,1	+ 3,6
Revin	2 317	1990-2003	118 ± 62	+ 5,1	- 5,5	+ 9,0	130 ± 32	- 1,2	- 5,1	+ 4,3	114 ± 40	+ 1,4	- 5,2	+ 6,6	134 ± 34	+ 1,5	- 4,1	+ 5,1
Morvan	2468	1990-2003	78 ± 39	- 4,1 ⁺	- 7,9	+ 3,4	123 ± 53	- 4,6*	- 6,8	+ 2,4	108 ± 39	- 1,3	- 6,5	+ 5,1	85 ± 34	- 3,7*	- 6,7	+ 0,5
Bonnevaux	1 200	1990-1998	99 ± 55	- 5,5			204 ± 55	- 6,6			153 ± 47	+ 0,8			100 ± 41	0		
Montandon	854	1998-2003	43 ± 14	- 8,7			118 ± 14	- 3,1			142 ± 24	- 5,8			58 ± 16	- 7,1		
Le Casset	1 302	1990-2003	23 ± 12	- 4,0	- 8,9	+ 7,2	76 ± 28	+ 4,3	- 4,0	+ 7,7	80 ± 31	- 2,3	- 5,7	+ 5,3	34 ± 34	- 2,1	- 8,1	+ 6,0
Iraty	2 140	1990-2003	69 ± 40	- 1,4	- 6,6	+ 4,4	149 ± 78	+ 4,8	- 5,4	+ 8,9	181 ± 95	+ 1,6	- 6,9	+ 7,8	93 ± 42	- 1,0	- 6,2	+ 7,5
P.Vieille	1 531	1995-2003	56 ± 14	- 0,6			113 ± 20	ns			115 ± 44	- 6,9*			68 ± 15	- 0,8		
La Crouzille	1 764	1990-2002	62 ± 40	- 4,5	- 6,7	+ 4,5	97 ± 65	- 3,9	- 7,4	+ 9,5	82 ± 73	ns	- 7,6	+ 11,4	67 ± 44	- 5,2*	- 7,0	0
La Hague	2 017	1990-2002	116 ± 57	- 2,2	- 6,5	+ 4,5	84 ± 41	- 4,0	- 7,4	+ 4,2	76 ± 51	- 1,0	- 8,6	+ 8,2	119 ± 49	+ 7,1	- 4,7	+ 10,5
Brottonne	2 265	1990-2003	56 ± 18	ns	- 4,8	+ 7,4	105 ± 40	- 1,7	- 5,7	+ 5,5	107 ± 46	ns	- 6,0	+ 8,0	78 ± 34	ns	- 5,6	+ 5,8
Moyenne	20 111	1990-2003	78	- 2,7	- 6,8	+ 5,9	127	- 2,0	- 6,1	+ 5,4	118	- 1,9	- 6,7	+ 7,3	89	- 1,3	- 6,1	+ 4,9
Ecart Type			± 36	± 3,6	± 1,3	± 1,9	± 42	± 3,7	± 1,2	± 3,1	± 33	± 3,1	± 1,1	± 2,0	± 33	± 3,9	± 1,3	± 3,5

Nb events : nombre d'événements pluvieux, ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ *** ; 0,01 ** ; 0,05* ; 0,1⁺ ; > 0,1.

Tableau 11-9 : Concentrations moyennes en NO₃⁻ dans les précipitations (mgN.L⁻¹), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières (1990-2003).

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Concentrations moyennes en NO ₃ ⁻ dans les précipitations															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mgN.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mgN.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mgN.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mgN.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	0,38 ± 0,16	0	- 6,2	+ 6,4	0,52 ± 0,20	- 1,6	- 5,5	+ 4,7	0,32 ± 0,07	- 0,8	- 4,0	+ 4,2	0,26 ± 0,06	0	- 3,8	+ 8,0
Revin	2 317	1990-2003	0,45 ± 0,17	- 2,6	- 6,5	+ 7,1	0,51 ± 0,12	- 2,6*	- 5,1	+ 0,7	0,39 ± 0,07	- 2,2*	- 4,3	+ 3,2	0,33 ± 0,06	- 1,4	- 2,6	+ 4,0
Morvan	2468	1990-2003	0,35 ± 0,17	- 4,9*	- 7,9	+ 2,3	0,41 ± 0,16	- 1,9	- 6,1	+ 4,9	0,32 ± 0,09	+ 1,9	- 4,6	+ 6,6	0,21 ± 0,04	ns	- 3,8	+ 6,0
Bonnevaux	1 200	1990-1998	0,32 ± 0,16	- 6,3			0,36 ± 0,09	- 5,3			0,25 ± 0,04	+ 1,7			0,14 ± 0,03	+ 11,0		
Montandon	854	1998-2003	0,33 ± 0,14	- 8,1			0,39 ± 0,09	+ 13,6			0,33 ± 0,08	+ 12,0			0,21 ± 0,06	0		
Le Casset	1 302	1990-2003	0,17 ± 0,07	- 3,0	- 6,6	+ 3,9	0,27 ± 0,06	+ 1,1	- 2,1	+ 5,0	0,28 ± 0,08	+ 0,7	- 5,3	+ 5,4	0,11 ± 0,03	+ 4,6	- 2,6	+ 6,4
Iraty	2 140	1990-2003	0,48 ± 0,38	- 4,9	- 9,3	+ 8,0	0,31 ± 0,08	+ 1,3	- 4,4	+ 6,7	0,36 ± 0,09	- 1,4	- 5,1	+ 3,1	0,22 ± 0,14	- 3,4	- 8,0	+ 2,6
P.Vieille	1 531	1995-2003	0,27 ± 0,10	+ 2,5			0,36 ± 0,09	- 0,6			0,38 ± 0,08	+ 2,4			0,21 ± 0,04	- 1,9		
La Cruzille	1 764	1990-2002	0,41 ± 0,27	- 2,6	- 7,5	+ 5,4	0,34 ± 0,13	+ 2,9	- 4,4	+ 8,1	0,29 ± 0,12	+ 2,9	- 5,4	+ 7,4	0,22 ± 0,09	- 3,7	- 6,4	+ 4,3
La Hague	2 017	1990-2002	0,51 ± 0,31	- 5,4*	- 7,8	+ 1,8	0,51 ± 0,19	- 2,5	- 6,0	+ 4,0	0,95 ± 1,89	- 4,5	- 8,1	+ 6,0	0,29 ± 0,10	- 3,6*	- 7,1	+ 3,8
Brottonne	2 265	1990-2003	0,30 ± 0,14	- 4,6	- 6,3	+ 3,7	0,50 ± 0,22	- 2,2	- 6,1	+ 4,2	0,38 ± 0,09	+ 3,3	- 1,6	+ 5,7	0,21 ± 0,04	+ 1,6	- 3,5	+ 5,1
Moyenne	20 111	1990-2003	0,36	- 3,6	- 7,3	+ 4,8	0,41	+ 0,2	- 5,0	+ 4,8	0,39	+ 1,5	- 4,8	+ 5,2	0,22	- 1,2	- 4,7	+ 5,0
Ecart Type			± 0,10	± 2,9	± 1,1	± 2,2	± 0,09	± 5,0	± 1,3	± 2,1	± 0,19	± 4,2	± 1,8	± 1,6	± 0,06	± 2,8	± 2,1	± 1,7

Tableau 11-10 : Dépôts humides moyennes en NO₃⁻ (mgN.m².an⁻¹), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Dépôts humides moyennes en NO ₃ ⁻															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mgN.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mgN.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mgN.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mgN.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	105 ± 48	+ 5,1	- 6,0	+ 9,7	142 ± 49	- 1,1	- 5,8	+ 5,4	100 ± 30	- 0,6	- 6,4	+ 5,6	111 ± 28	+ 1,0	- 4,1	+ 5,1
Revin	2 317	1990-2003	79 ± 45	+ 7,6	- 3,5	+ 9,9	93 ± 19	- 1,4	- 3,0	+ 4,3	84 ± 25	+ 3,5	- 3,2	+ 5,7	96 ± 24	+ 5,0*	- 1,6	+ 5,8
Morvan	2468	1990-2003	58 ± 26	- 1,6	- 7,3	+ 6,8	88 ± 34	- 2,5	- 6,4	+ 5,1	74 ± 27	ns	- 6,4	+ 6,2	63 ± 16	- 1,9	- 5,2	+ 3,1
Bonnevaux	1 200	1990-1998	70 ± 35	- 3,7			131 ± 35	- 5,3			92 ± 30	+ 11,7			67 ± 27	+ 12,9		
Montandon	854	1998-2003	45 ± 14	- 7,0			105 ± 26	+ 1,9			114 ± 27	- 3,1			60 ± 14	+ 1,5		
Le Casset	1 302	1990-2003	17 ± 9	- 3,6	- 8,4	+ 7,3	42 ± 12	+ 4,7 ⁺	- 2,1	+ 7,5	47 ± 17	+ 2,4	- 4,6	+ 7,7	18 ± 11	+ 3,5	- 5,5	+ 9,1
Iraty	2 140	1990-2003	47 ± 33	+ 6,3	- 6,5	+ 10,5	80 ± 36	+ 6,4 ⁺	- 3,1	+ 9,7	76 ± 51	+ 2,3	- 6,9	+ 8,8	55 ± 25	+ 3,8	- 4,7	+ 9,4
P.Vieille	1 531	1995-2003	37 ± 10	+ 2,8			66 ± 15	+ 2,7			64 ± 24	- 7,0*			42 ± 8	ns		
La Cruzille	1 764	1990-2002	40 ± 19	- 2,5	- 6,6	+ 6,7	59 ± 34	ns	- 6,5	+ 9,2	40 ± 39	+ 3,7	- 7,5	+ 9,6	65 ± 23	- 4,4*	- 6,6	+ 2,3
La Hague	2 017	1990-2002	61 ± 14	- 0,9	- 3,4	+ 6,2	57 ± 30	- 3,2	- 7,0	+ 6,6	83 ± 80	- 2,0	- 8,1	+ 3,9	75 ± 33	ns	- 6,2	+ 9,6
Brottonne	2 265	1990-2003	28 ± 13	+ 5,4	- 3,9	+ 8,2	68 ± 24	0	- 3,3	+ 6,7	60 ± 25	+ 7,2	- 4,2	+ 11,0	40 ± 16	+ 2,6	- 3,1	+ 6,9
Moyenne	20 111	1990-2003	53	+ 0,7	- 5,7	+ 8,2	85	+ 0,2	- 4,7	+ 6,8	68	+ 1,8	- 5,9	+ 7,3	71	+ 2,7	- 4,6	+ 6,4
Ecart Type			± 25	± 4,9	± 1,9	± 1,7	± 31	± 3,7	± 1,9	± 1,9	± 21	± 5,3	± 1,7	± 2,4	± 26	± 4,8	± 1,6	± 2,8

Nb events : nombre d'événements pluvieux, ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : α = 0,001 *** ; 0,01 ** ; 0,05* ; 0,1⁺ ; > 0,1.

Tableau 11-11 : Concentrations moyennes en NH_4^+ dans les précipitations (mgN.L^{-1}), Taux de changement moyens ($\%.\text{an}^{-1}$), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières (1990-2003).

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Concentrations moyennes en NH_4^+ dans les précipitations															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mgN.L^{-1}	$\%.\text{an}^{-1}$	Min	Max	mgN.L^{-1}	$\%.\text{an}^{-1}$	Min	Max	mgN.L^{-1}	$\%.\text{an}^{-1}$	Min	Max	mgN.L^{-1}	$\%.\text{an}^{-1}$	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	$0,68 \pm 0,39$	-5,9**	-8,2	0	$0,91 \pm 0,37$	-4,6*	-7,2	+4,1	$0,52 \pm 0,37$	-4,7*	-8,0	+1,3	$0,52 \pm 0,23$	-5,4*	-7,8	+3,6
Revin	2 317	1990-2003	$0,97 \pm 0,64$	-5,9 ⁺	-8,4	+3,1	$0,98 \pm 0,37$	-4,5**	-7,0	-1,5	$0,70 \pm 0,38$	-4,7*	-8,5	+2,5	$0,48 \pm 0,21$	-4,8*	-7,5	+1,7
Morvan	2468	1990-2003	$0,73 \pm 0,41$	-6,4**	-8,0	-3,2	$0,85 \pm 0,44$	-5,6*	-8,0	+2,5	$0,66 \pm 0,30$	-5,0*	-7,8	0	$0,39 \pm 0,31$	-6,3**	-8,5	-2,1
Bonnevaux	1 200	1990-1998	$0,57 \pm 0,33$	-6,5			$0,81 \pm 0,37$	-7,5			$0,67 \pm 0,26$	-9,4*			$0,29 \pm 0,16$	-9,9		
Montandon	854	1998-2003	$0,30 \pm 0,06$	-7,4			$0,54 \pm 0,19$	ns			$0,42 \pm 0,16$	ns			$0,17 \pm 0,04$	ns		
Le Casset	1 302	1990-2003	$0,32 \pm 0,55$	-6,7**	-10,1	-1,3	$0,42 \pm 0,20$	-5,8**	-8,5	0	$0,44 \pm 0,22$	-4,7 ⁺	-7,5	+3,4	$0,19 \pm 0,27$	-7,3**	-9,7	-2,4
Iraty	2 140	1990-2003	$0,70 \pm 0,67$	-6,6*	-9,0	0	$0,65 \pm 0,31$	-4,3*	-7,4	+3,3	$0,80 \pm 0,46$	-5,3	-8,5	+4,5	$0,44 \pm 0,37$	-6,3 ⁺	-9,2	+4,2
P.Vieille	1 531	1995-2003	$0,35 \pm 0,09$	-3,5			$0,58 \pm 0,35$	ns			$0,53 \pm 0,14$	+0,5			$0,25 \pm 0,15$	-6,7*		
La Cruzille	1 764	1990-2002	$0,69 \pm 0,43$	-6,7**	-8,4	-2,2	$0,78 \pm 0,47$	-6,3*	-8,7	+5,0	$0,87 \pm 0,71$	-0,6	-7,2	+6,8	$0,46 \pm 0,45$	-7,0*	-10,0	+1,6
La Hague	2 017	1990-2002	$0,76 \pm 0,59$	-6,3*	-8,7	0	$0,77 \pm 0,42$	-4,9*	-7,8	+0,6	$1,36 \pm 2,10$	-7,4*	-10,9	0	$0,45 \pm 0,37$	-7,3***	-10,0	-3,6
Brottonne	2 265	1990-2003	$0,74 \pm 0,38$	-5,9**	-7,7	-2,4	$0,96 \pm 0,50$	-5,9**	-8,1	-1,7	$0,91 \pm 0,6$	-6,2*	-8,4	0	$0,38 \pm 0,21$	-6,3*	-8,1	0
Moyenne	20 111	1990-2003	0,62	-6,2**	-8,6	-0,8	0,75	-5,5**	-7,8	+1,5	0,72	-4,8*	-8,4	+2,3	0,36	-6,7**	-8,9	+0,5
Ecart Type			$\pm 0,21$	$\pm 1,0$	$\pm 0,7$	$\pm 1,9$	$\pm 0,19$	$\pm 1,0$	$\pm 0,6$	$\pm 2,5$	$\pm 0,29$	$\pm 2,9$	$\pm 1,1$	$\pm 2,5$	$\pm 0,12$	$\pm 1,4$	$\pm 1,0$	$\pm 2,9$

Tableau 11-12 : Dépôts humides moyennes en NH_4^+ ($\text{mgN.m}^2.\text{an}^{-1}$), Taux de changement moyens ($\%.\text{an}^{-1}$), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Dépôts humides moyennes en NH_4^+															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			$\text{mgN.m}^2.\text{an}^{-1}$	$\%.\text{an}^{-1}$	Min	Max	$\text{mgN.m}^2.\text{an}^{-1}$	$\%.\text{an}^{-1}$	Min	Max	$\text{mgN.m}^2.\text{an}^{-1}$	$\%.\text{an}^{-1}$	Min	Max	$\text{mgN.m}^2.\text{an}^{-1}$	$\%.\text{an}^{-1}$	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	175 ± 84	-2,6	-7,3	+7,7	254 ± 130	-3,3	-7,4	+8,9	158 ± 79	-3,4	-7,3	+5,7	134 ± 86	-3,9 ⁺	-7,9	+3,7
Revin	2 317	1990-2003	153 ± 73	ns	-7,2	+7,8	167 ± 24	-1,5	-3,5	+1,6	134 ± 45	-3,0	-5,6	+3,5	130 ± 51	-2,5	-6,0	+2,4
Morvan	2468	1990-2003	127 ± 95	-5,0 ⁺	-8,5	+3,9	185 ± 120	-5,1**	-8,3	-1,4	157 ± 89	-5,5*	-8,4	+3,1	127 ± 99	-5,7**	-9,2	+3,5
Bonnevaux	1 200	1990-1998	123 ± 66	-5,4			301 ± 130	-10,4			232 ± 88	-5,0			133 ± 90	-11,0		
Montandon	854	1998-2003	49 ± 22	-12,3			139 ± 35	+9,8			143 ± 38	+9,3			47 ± 13	+3,6		
Le Casset	1 302	1990-2003	22 ± 21	-6,8*	-9,7	+3,7	64 ± 26	-3,8	-6,5	+3,5	74 ± 39	-3,1	-7,5	+5,9	41 ± 29	-6,2*	-11,0	+6,1
Iraty	2 140	1990-2003	73 ± 61	ns	-8,6	+12,8	162 ± 114	-1,0	-7,1	+6,8	175 ± 95	-1,6	-7,5	+7,1	94 ± 71	-4,1	-8,4	+10,8
P.Vieille	1 531	1995-2003	48 ± 10	ns			98 ± 35	-2,6			91 ± 50	-7,8*			46 ± 21	-6,7 ⁺		
La Cruzille	1 764	1990-2002	75 ± 66	-3,7	-8,1	+6,2	132 ± 111	-5,0	-9,2	+8,9	138 ± 129	-2,9	-8,9	+9,2	93 ± 83	-6,3**	-10,6	-2,8
La Hague	2 017	1990-2002	99 ± 54	-4,4	-7,1	+4,0	80 ± 58	-4,3	-8,6	+4,2	122 ± 95	-4,3	-9,3	+8,6	90 ± 50	-3,6	-8,0	+8,0
Brottonne	2 265	1990-2003	69 ± 33	-2,0	-6,7	+8,5	128 ± 62	-4,1*	-7,5	+3,0	143 ± 93	-4,9	-8,8	+5,8	71 ± 52	-5,4*	-8,3	+4,3
Moyenne	20 111	1990-2003	92	-5,3	-7,9	+6,8	155	-2,8	-7,3	+4,4	142	-2,9	-7,9	+6,1	91	-4,7*	-8,7	+4,5
Ecart Type			± 47	$\pm 3,2$	$\pm 1,0$	$\pm 3,1$	± 71	$\pm 4,9$	$\pm 1,7$	$\pm 3,6$	± 42	$\pm 4,4$	$\pm 1,2$	$\pm 2,2$	± 36	$\pm 3,5$	$\pm 1,6$	$\pm 4,0$

Nb events : nombre d'événements pluvieux, ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ** ; $0,01$ ** ; $0,05$ * ; $0,1$ ⁺ ; $> 0,1$.

Tableau 11-13 : Concentrations moyennes en nss-Ca²⁺ dans les précipitations (mg.L⁻¹), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières (1990-2003).

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Concentrations moyennes en nss-Ca ²⁺ dans les précipitations															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mg.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	0,33 ± 0,44	- 5,4 *	- 8,0	+ 8,9	0,32 ± 0,14	- 2,8	- 7,6	+ 5,7	0,26 ± 0,11	- 2,4	- 7,3	+ 5,6	0,11 ± 0,04	0	- 5,5	+ 6,4
Revin	2 317	1990-2003	0,43 ± 0,42	- 3,2	- 8,0	+ 8,3	0,41 ± 0,10	ns	- 4,5	+ 7,8	0,32 ± 0,14	- 2,8	- 6,4	+ 5,4	0,18 ± 0,09	+ 1,8 *	- 4,8	+ 8,3
Morvan	2468	1990-2003	0,27 ± 0,19	- 6,4 *	- 8,7	+ 4,5	0,52 ± 0,47	- 1,6	- 9,9	+ 7,6	0,40 ± 0,13	ns	- 4,6	+ 5,6	0,21 ± 0,12	+ 1,3	- 7,3	+ 9,4
Bonnevaux	1 200	1990-1998	0,58 ± 0,41	- 7,5			0,47 ± 0,20	+ 2,5			0,47 ± 0,23	- 7,8			0,30 ± 0,20	+ 7,7		
Montandon	854	1998-2003	0,16 ± 0,04	- 9,5			0,38 ± 0,14	+ 16,2			0,45 ± 0,18	+ 24,4			0,13 ± 0,05	- 1,6		
Le Casset	1 302	1990-2003	0,56 ± 0,38	ns	- 8,2	+ 13,7	1,34 ± 1,31	+ 9,9 ***	- 2,1	+ 16,1	0,88 ± 0,45	+ 9,4 *	- 1,6	+ 13,5	0,53 ± 0,32	ns	- 6,5	+ 8,0
Iraty	2 140	1990-2003	1,01 ± 0,96	- 4,1	- 8,7	+ 14,0	0,70 ± 0,37	+ 5,8	- 4,2	+ 9,8	0,93 ± 0,42	- 1,3	- 6,5	+ 3,8	0,40 ± 0,43	- 2,0	- 9,4	+ 9,0
P.Vieille	1 531	1995-2003	0,25 ± 0,12	+ 2,5			0,65 ± 0,25	+ 21,2 *			0,71 ± 0,25	- 4,1			0,26 ± 0,16	- 7,9		
La Cruzille	1 764	1990-2002	0,40 ± 0,60	- 3,9	- 7,9	+ 7,4	0,65 ± 0,78	+ 10,9	- 3,8	+ 18,1	0,48 ± 0,29	+ 2,4	- 5,4	+ 9,3	0,22 ± 0,18	- 2,6 +	- 9,4	+ 3,1
La Hague	2 017	1990-2002	0,55 ± 0,28	- 5,4 ***	- 7,8	- 3,1	0,44 ± 0,18	+ 2,5	- 2,1	+ 3,3	0,75 ± 1,31	- 7,5 *	- 10,1	+ 1,2	0,32 ± 0,15	- 3,2 +	- 8,7	+ 2,2
Brottonne	2 265	1990-2003	0,33 ± 0,21	- 4,3 *	- 8,2	+ 4,5	0,37 ± 0,19	+ 3,7	- 6,0	+ 5,9	0,34 ± 0,12	- 1,4	- 6,1	+ 5,1	0,18 ± 0,09	- 1,0	- 5,4	+ 9,7
Moyenne	20 111	1990-2003	0,44	- 4,7 *	- 8,2	+ 7,3	0,57	+ 7,0	- 5,0	+ 9,3	0,54	+ 0,9	- 6,0	+ 6,2	0,26	- 0,8	- 7,1	+ 7,0
Ecart Type			± 0,23	± 3,2	± 0,2	± 5,5	± 0,23	± 7,8	± 2,7	± 5,2	± 0,23	± 9,6	± 2,4	± 3,7	± 0,12	± 4,0	± 1,9	± 2,9

Tableau 11-14 : Dépôts humides moyennes en nss-Ca²⁺ (mg.m².an⁻¹), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Dépôts humides moyennes en nss-Ca ²⁺															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	64 ± 45	- 1,4	- 6,6	+ 6,6	87 ± 32	ns	- 5,6	+ 10,8	74 ± 30	- 1,1	- 6,4	+ 6,4	45 ± 21	+ 0,9	- 6,5	+ 8,5
Revin	2 317	1990-2003	54 ± 30	+ 5,9	- 5,9	+ 9,6	72 ± 23	+ 6,7 *	- 1,6	+ 7,3	67 ± 27	+ 0,9	- 4,7	+ 8,2	49 ± 19	+ 4,1	- 3,2	+ 10,9
Morvan	2468	1990-2003	42 ± 21	- 3,2	- 7,4	+ 7,4	115 ± 70	- 3,1	- 8,9	+ 7,6	106 ± 57	+ 1,6	- 6,4	+ 8,9	54 ± 22	- 0,9	- 7,0	+ 5,3
Bonnevaux	1 200	1990-1998	92 ± 58	- 7,9			177 ± 90	+ 1,7			156 ± 63	- 4,5			141 ± 100	+ 7,0		
Montandon	854	1998-2003	27 ± 17	- 7,5			105 ± 47	- 7,5			154 ± 38	+ 7,6			37 ± 12	- 2,4		
Le Casset	1 302	1990-2003	56 ± 50	- 1,3	- 8,3	+ 9,9	206 ± 170	+ 14,1 ***	+ 8,3	+ 16,4	154 ± 95	+ 8,2	- 4,1	+ 10,1	174 ± 101	- 2,3	- 7,6	+ 7,9
Iraty	2 140	1990-2003	104 ± 91	+ 5,6	- 7,2	+ 15,4	198 ± 120	+ 10,1	- 4,6	+ 12,6	218 ± 100	- 2,1	- 7,8	+ 8,5	72 ± 41	+ 7,7	- 4,7	+ 10,8
P.Vieille	1 531	1995-2003	33 ± 10	- 1,4			124 ± 64	+ 18,1 *			118 ± 70	- 9,6 *			45 ± 24	- 6,6 +		
La Cruzille	1 764	1990-2002	38 ± 29	+ 1,5	- 8,9	+ 9,8	89 ± 64	+ 17,6	- 4,7	+ 21,8	72 ± 60	+ 1,5	- 7,5	+ 7,8	40 ± 19	- 4,1	- 8,0	+ 7,7
La Hague	2 017	1990-2002	86 ± 50	- 2,9	- 7,6	+ 5,3	43 ± 26	+ 1,9	- 6,9	+ 8,8	66 ± 50	- 4,5	- 9,0	+ 7,6	86 ± 42	ns	- 6,3	+ 11,2
Brottonne	2 265	1990-2003	27 ± 10	+ 1,6	- 4,0	+ 7,5	49 ± 29	+ 8,0 +	- 3,2	+ 12,4	54 ± 29	- 1,5	- 7,3	+ 6,4	33 ± 15	+ 9,5	- 3,5	+ 11,1
Moyenne	20 111	1990-2003	57	- 1,0	- 7,0	+ 8,9	115	+ 6,8	- 3,4	+ 12,2	113	- 0,3	- 6,7	+ 8,0	70	+ 1,3	- 5,9	+ 9,2
Ecart Type			± 27	± 4,5	± 1,5	± 3,1	± 57	± 8,6	± 5,2	± 4,9	± 52	± 5,2	± 1,6	± 1,2	± 46	± 5,5	± 1,8	± 2,2

Nb events : nombre d'événements pluvieux, ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ *** ; 0,01 ** ; 0,05 * ; 0,1 + ; > 0,1.

Tableau 11-15 : Concentrations moyennes en nss-Mg²⁺ dans les précipitations (mg.L⁻¹), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières (1990-2003).

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Concentrations moyennes en nss-Mg ²⁺ dans les précipitations															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mg.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	0,10 ± 0,10	- 5,9 ⁺	- 8,8	+ 1,9	0,07 ± 0,09	0	- 8,3	+ 4,8	0,03 ± 0,01	- 2,6	- 6,7	+ 4,2	0,03 ± 0,01	0	- 3,6	+ 4,2
Revin	2 317	1990-2003	0,12 ± 0,08	- 1,5	- 7,5	+ 9,4	0,07 ± 0,02	0	- 4,8	+ 4,2	0,05 ± 0,02	- 4,3 [*]	- 7,8	0	0,09 ± 0,03	- 1,0	- 6,1	+ 5,5
Morvan	2468	1990-2003	0,07 ± 0,05	- 7,7 ^{***}	- 9,1	- 4,0	0,05 ± 0,02	- 5,8 [*]	- 9,1	0	0,05 ± 0,03	- 6,5 [*]	- 9,1	0	0,05 ± 0,05	- 6,6 [*]	- 9,2	0
Bonnevaux	1 200	1990-1998	0,09 ± 0,06	+ 1,3			0,09 ± 0,06	+ 3,3			0,06 ± 0,04	+ 5,6			0,06 ± 0,03	+ 3,7		
Montandon	854	1998-2003	0,04 ± 0,01	+ 8,3			0,04 ± 0,01	0			0,03 ± 0,01	0			0,03 ± 0,01	0		
Le Casset	1 302	1990-2003	0,05 ± 0,03	- 3,7	- 9,8	+ 4,2	0,07 ± 0,04	+ 12,8 ^{**}	- 1,0	+ 14,6	0,06 ± 0,05	+ 5,6	- 5,2	+ 10,4	0,04 ± 0,01	0	- 3,8	+ 8,3
Iraty	2 140	1990-2003	0,15 ± 0,20	- 7,5 ^{**}	- 9,9	- 2,9	0,07 ± 0,04	- 1,5	- 8,1	+ 8,3	0,08 ± 0,04	- 4,3 ⁺	- 6,9	+ 4,2	0,06 ± 0,07	- 7,3 ^{**}	- 9,2	0
P.Vieille	1 531	1995-2003	0,04 ± 0,02	- 9,9 [*]			0,04 ± 0,02	+ 1,4			0,03 ± 0,01	- 6,6			0,03 ± 0,02	- 10,0 ⁺		
La Cruzille	1 764	1990-2002	0,07 ± 0,05	- 2,2	- 8,7	0	0,07 ± 0,04	- 5,9 [*]	- 4,1	+ 11,1	0,07 ± 0,06	+ 9,8	- 6,9	+ 11,1	0,06 ± 0,05	+ 5,7	- 8,7	+ 11,1
La Hague	2 017	1990-2002	0,23 ± 0,36	- 5,1 [*]	- 9,6	+ 2,6	0,07 ± 0,02	+ 2,3	- 3,8	+ 8,3	0,19 ± 0,37	- 4,4 ⁺	- 10,2	+ 4,9	0,12 ± 0,08	- 2,6	- 10,3	+ 11,7
Brottonne	2 265	1990-2003	0,06 ± 0,03	- 5,7 ^{**}	- 8,2	0	0,07 ± 0,05	- 1,4	- 7,4	+ 11,1	0,06 ± 0,05	- 6,7 ^{**}	- 8,3	0	0,06 ± 0,03	- 5,9	- 8,2	0
Moyenne	20 111	1990-2003	0,09	- 3,6^{**}	- 8,9	+ 1,4	0,06	+ 0,5	- 5,8	+ 7,8	0,06	- 1,3[*]	- 7,6	+ 4,3	0,06	- 2,2	- 7,4	+ 5,1
Ecart Type			± 0,06	± 5,0	± 0,8	± 4,2	± 0,01	± 5,0	± 2,8	± 4,6	± 0,04	± 5,8	± 1,6	± 4,5	± 0,03	± 4,8	± 2,6	± 4,9

Tableau 11-16 : Dépôts humides moyennes en nss-Mg²⁺ (mg.m².an⁻¹), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Dépôts humides moyennes en nss-Mg ²⁺															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	26 ± 19	- 4,4	- 7,6	+ 6,7	17 ± 13	- 2,1	- 7,6	+ 5,0	12 ± 5	- 2,6	- 7,1	+ 6,3	17 ± 7	+ 0,7	- 5,6	+ 7,4
Revin	2 317	1990-2003	31 ± 26	+ 4,1	- 6,9	+ 9,6	13 ± 5	+ 7,1	- 3,3	+ 9,1	12 ± 6	- 2,2	- 6,4	+ 8,5	28 ± 13	+ 1,5	- 6,1	+ 9,1
Morvan	2468	1990-2003	13 ± 11	- 7,1 ^{**}	- 8,8	- 3,4	9 ± 6	- 6,0	- 10,1	+ 5,8	13 ± 10	- 6,5 [*]	- 9,0	+ 5,4	15 ± 15	- 6,9 ^{**}	- 9,3	- 1,8
Bonnevaux	1 200	1990-1998	24 ± 16	- 8,4			42 ± 36	+ 5,4			22 ± 20	+ 2,7			34 ± 21	- 4,1		
Montandon	854	1998-2003	6 ± 2	- 6,3			10 ± 5	- 3,1			11 ± 4	- 4,8			9 ± 3	- 8,9		
Le Casset	1 302	1990-2003	5 ± 3	- 0,9	- 9,8	+ 9,8	13 ± 9	+ 10,2 ^{**}	- 1,6	+ 15,1	10 ± 5	+ 4,8	- 5,6	+ 9,9	7 ± 6	- 2,5	- 8,0	+ 8,9
Iraty	2 140	1990-2003	9 ± 6	- 5,3	- 8,1	+ 7,7	14 ± 8	+ 7,9	- 4,8	+ 9,9	18 ± 13	- 5,3	- 9,0	+ 7,9	13 ± 10	- 3,9	- 8,8	+ 8,3
P.Vieille	1 531	1995-2003	6 ± 3	- 10,0 ^{**}			8 ± 4	+ 10,5			7 ± 4	- 11,1 ^{**}			7 ± 4	- 9,0 [*]		
La Cruzille	1 764	1990-2002	13 ± 10	- 5,6	- 8,3	+ 5,4	9 ± 5	+ 3,6	- 6,0	+ 11,9	13 ± 10	+ 2,8	- 8,3	+ 13,1	14 ± 10	- 3,2	- 9,6	+ 9,0
La Hague	2 017	1990-2002	40 ± 31	- 3,6	- 9,5	+ 9,9	8 ± 5	+ 7,3	- 4,4	+ 10,7	15 ± 13	- 4,8	- 9,6	+ 9,8	32 ± 21	+ 4,7	- 8,7	+ 9,3
Brottonne	2 265	1990-2003	7 ± 4	- 3,8	- 7,2	+ 5,1	7 ± 4	ns	- 4,0	+ 6,9	9 ± 7	- 5,5	- 8,6	+ 2,7	11 ± 6	- 4,5	- 7,1	+ 4,7
Moyenne	20 111	1990-2003	14	- 4,7	- 8,3	+ 6,3	13	+ 4,1	- 5,2	+ 9,3	13	- 2,9	- 8,0	+ 8,0	17	- 3,3	- 7,9	+ 6,9
Ecart Type			± 12	± 3,8	± 1,0	± 4,4	± 10	± 5,8	± 2,6	± 3,4	± 4	± 4,7	± 1,4	± 3,2	± 10	± 4,3	± 1,5	± 3,8

Nb events : nombre d'événements pluvieux, ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ^{***}; 0,01^{**}; 0,05^{*}; 0,1⁺; > 0,1.

Tableau 11-17 : Concentrations moyennes en nss-K⁺ dans les précipitations (mg.L⁻¹), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières (1990-2003).

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Concentrations moyennes en nss-K ⁺ dans les précipitations															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mg.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	0,11 ± 0,10	- 7,1 ^{**}	- 9,9	- 1,5	0,09 ± 0,08	- 1,6	- 8,0	+ 7,1	0,05 ± 0,04	0	- 6,1	+ 7,1	0,04 ± 0,02	- 4,4 [*]	- 7,8	0
Revin	2 317	1990-2003	0,06 ± 0,04	+ 5,7	- 5,1	+ 10,4	0,06 ± 0,03	+ 8,9 ⁺	- 4,4	+ 10,3	0,05 ± 0,04	+ 4,9	- 6,4	+ 8,3	0,04 ± 0,01	0	- 2,7	+ 8,3
Morvan	2468	1990-2003	0,04 ± 0,03	0	- 7,1	+ 16,7	0,08 ± 0,03	+ 5,9	- 2,8	+ 9,2	0,11 ± 0,07	+ 9,7 [*]	- 2,7	+ 14,1	0,12 ± 0,11	+ 37,5	- 6,4	+ 20,8
Bonnevaux	1 200	1990-1998	0,06 ± 0,08	0			0,08 ± 0,03	0			0,04 ± 0,01	+ 4,4			0,03 ± 0,01	0		
Montandon	854	1998-2003	0,03 ± 0,01	0			0,06 ± 0,02	0			0,04 ± 0,01	+ 16,7			0,02 ± 0,04	0		
Le Casset	1 302	1990-2003	0,08 ± 0,06	- 4,4	- 8,7	+ 8,3	0,17 ± 0,14	+ 8,3 [*]	- 3,6	+ 11,1	0,15 ± 0,20	+ 28,6 ^{**}	0	+ 32,8	0,08 ± 0,04	- 3,3	- 7,4	+ 6,2
Iraty	2 140	1990-2003	0,15 ± 0,14	- 6,1 [*]	- 9,2	+ 5,1	0,05 ± 0,02	- 6,1	- 4,5	+ 8,3	0,06 ± 0,04	+ 28,6 [*]	0	+ 32,5	0,06 ± 0,07	0	- 9,0	+ 16,7
P.Vieille	1 531	1995-2003	0,06 ± 0,02	- 7,7			0,11 ± 0,05	- 2,1			0,07 ± 0,04	+ 5,4			0,08 ± 0,05	- 6,4		
La Cruzille	1 764	1990-2002	0,06 ± 0,09	0	- 8,3	+ 11,1	0,10 ± 0,05	+ 6,1 ^{**}	0	+ 7,6	0,17 ± 0,15	+ 8,8 [*]	- 4,9	+ 14,4	0,03 ± 0,01	- 3,5	- 8,3	+ 8,3
La Hague	2 017	1990-2002	0,37 ± 0,31	- 6,2 [*]	- 8,8	+ 4,8	0,26 ± 0,30	- 0,6	- 7,1	+ 10,0	0,40 ± 0,35	- 8,1 ^{***}	- 10,7	- 5,5	0,14 ± 0,08	- 3,0	- 9,0	+ 7,1
Brotonne	2 265	1990-2003	0,06 ± 0,04	0	- 8,0	+ 7,1	0,09 ± 0,04	+ 4,4	- 4,8	+ 11,7	0,07 ± 0,04	0	- 6,7	+ 5,5	0,06 ± 0,04	+ 13,8	- 4,2	+ 12,9
Moyenne	20 111	1990-2003	0,10	- 2,3	- 8,1	+ 7,8	0,10	+ 2,1	- 4,4	+ 9,4	0,11	+ 9,0[*]	- 4,7	+ 13,7	0,06	+ 2,8	- 6,8	+ 10,0
Ecart Type			± 0,09	± 4,2	± 1,5	± 5,3	± 0,06	± 4,8	± 2,5	± 1,6	± 0,10	± 11,5	± 3,6	± 13,2	± 0,04	± 12,7	± 2,3	± 6,5

Tableau 11-18 : Dépôts humides moyennes en nss-K⁺ (mg.m².an⁻¹), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Dépôts humides moyennes en nss-K ⁺															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	25 ± 19	- 5,7 [*]	- 9,1	+ 3,9	22 ± 10	- 3,9	- 6,6	+ 4,9	13 ± 5	+ 3,7	- 5,1	+ 7,4	23 ± 20	- 3,9	- 7,9	+ 9,4
Revin	2 317	1990-2003	12 ± 9	+ 10,2 [*]	- 3,6	+ 12,4	10 ± 6	ns	- 1,4	+ 14,0	11 ± 7	+ 10,5	- 7,0	+ 15,7	13 ± 6	+ 7,9	- 3,6	+ 9,8
Morvan	2468	1990-2003	6 ± 3	+ 7,2	- 4,6	+ 10,2	18 ± 11	+ 5,4	- 4,6	+ 11,8	26 ± 24	+ 9,7	- 4,8	+ 11,4	33 ± 25	+ 10,3	- 7,0	+ 15,9
Bonnevaux	1 200	1990-1998	18 ± 16	- 10,2			27 ± 11	+ 6,7			13 ± 5	+ 4,3			16 ± 6	+ 6,1		
Montandon	854	1998-2003	5 ± 3	- 9,4			17 ± 8	- 1,0			15 ± 4	+ 3,0			7 ± 2	- 4,1		
Le Casset	1 302	1990-2003	5 ± 3	- 2,2	- 7,9	+ 5,6	22 ± 20	+ 9,4 [*]	- 1,9	+ 11,5	17 ± 15	+ 10,1 [*]	- 1,7	+ 13,4	12 ± 11	- 0,7	- 8,3	+ 7,0
Iraty	2 140	1990-2003	31 ± 20	+ 2,8	- 8,9	+ 7,7	14 ± 7	+ 8,4	- 3,3	+ 11,3	14 ± 9	+ 8,1 [*]	- 3,4	+ 14,5	12 ± 10	+ 6,6	- 7,4	+ 13,6
P.Vieille	1 531	1995-2003	8 ± 2	- 2,0			22 ± 11	- 2,4			13 ± 11	- 7,8			16 ± 12	- 8,6 [*]		
La Cruzille	1 764	1990-2002	7 ± 5	- 3,1	- 8,7	+ 6,1	16 ± 9	+ 4,1	- 5,3	+ 13,5	22 ± 18	+ 9,1	- 6,7	+ 16,1	8 ± 15	- 2,2	- 8,2	+ 8,5
La Hague	2 017	1990-2002	62 ± 40	- 1,6	- 9,8	+ 3,4	26 ± 24	+ 6,1	- 7,6	+ 10,6	18 ± 13	- 7,2 ^{**}	- 9,1	- 0,6	40 ± 21	+ 0,7	- 9,9	+ 6,6
Brotonne	2 265	1990-2003	6 ± 2	+ 2,6	- 4,8	+ 7,1	10 ± 5	+ 9,1	- 1,0	+ 10,9	12 ± 9	+ 1,3	- 7,7	+ 10,4	13 ± 8	+ 7,6	- 5,1	+ 11,9
Moyenne	20 111	1990-2003	17	- 1,0	- 7,2	+ 7,0	18	+ 4,2	- 3,9	+ 11,0	16	+ 4,1	- 5,7	+ 11,0	17	+ 1,8	- 7,2	+ 10,3
Ecart Type			± 16	± 6,4	± 2,4	± 3,0	± 5	± 4,9	± 2,5	± 2,8	± 5	± 6,5	± 2,4	± 5,5	± 10	± 6,2	± 2,0	± 3,2

Nb events : nombre d'événements pluvieux, ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : α = 0,001^{***}; 0,01^{**}; 0,05^{*}; 0,1⁺; > 0,1.

Tableau 11-19 : Concentrations moyennes en Na⁺ dans les précipitations (mg.L⁻¹), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Concentrations moyennes en Na ⁺ dans les précipitations															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mg.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.L ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	0,42 ± 0,13	- 3,2 ⁺	- 6,5	+ 4,5	0,17 ± 0,04	0	- 4,5	+ 7,4	0,15 ± 0,06	- 3,9 ⁺	- 6,9	+ 5,4	0,24 ± 0,07	+ 1,1	- 3,4	+ 7,0
Revin	2 317	1990-2003	0,69 ± 0,29	+ 0,7	- 5,9	+ 7,7	0,33 ± 0,12	0	- 4,8	+ 7,8	0,22 ± 0,09	0	+ 5,2	+ 6,4	0,59 ± 0,17	- 0,9	- 5,8	+ 4,0
Morvan	2468	1990-2003	0,53 ± 0,21	+ 0,6	- 5,6	+ 5,0	0,26 ± 0,09	- 1,2	- 6,6	+ 6,0	0,17 ± 0,06	+ 4,8 [*]	- 3,1	+ 8,8	0,39 ± 0,19	- 0,8	- 6,9	+ 5,0
Bonnevaux	1 200	1990-1998	0,32 ± 0,23	+ 4,0			0,11 ± 0,05	+ 5,6			0,14 ± 0,08	+ 20,0 ^{***}			0,21 ± 0,11	- 1,5		
Montandon	854	1998-2003	0,27 ± 0,12	+ 23,5			0,12 ± 0,03	0			0,10 ± 0,03	- 3,5			0,18 ± 0,06	- 7,0		
Le Casset	1 302	1990-2003	0,10 ± 0,05	- 3,9	- 7,7	+ 9,2	0,14 ± 0,07	+ 7,4 ^{**}	- 2,8	+ 9,8	0,10 ± 0,06	+ 5,4	- 5,9	+ 9,0	0,07 ± 0,04	- 2,4	- 7,9	+ 5,5
Iraty	2 140	1990-2003	0,66 ± 0,40	ns	- 7,7	+ 8,5	0,47 ± 0,25	+ 1,4	- 6,8	+ 9,3	0,33 ± 0,12	- 1,3	- 6,8	+ 6,7	0,55 ± 0,26	+ 2,1	- 6,1	+ 7,8
P.Vieille	1 531	1995-2003	1,35 ± 0,98	- 5,4			0,59 ± 0,21	- 5,2			0,39 ± 0,18	- 0,7			1,25 ± 0,64	- 2,5		
La Crouzille	1 764	1990-2002	1,19 ± 0,81	ns	- 5,1	+ 6,0	0,38 ± 0,12	+ 3,3	- 4,0	+ 7,9	0,33 ± 0,17	+ 18,6 ^{**}	+ 2,2	+ 21,7	0,73 ± 0,28	+ 5,1	- 5,3	+ 7,2
La Hague	2 017	1990-2002	10,66 ± 9,11	- 5,2	- 8,3	+ 5,4	3,56 ± 1,34	- 2,3	- 5,2	+ 5,6	3,50 ± 2,89	- 4,6 [*]	- 9,0	+ 1,3	6,64 ± 2,15	- 2,5	- 5,2	+ 7,0
Brotonne	2 265	1990-2003	1,50 ± 0,84	- 2,1	- 7,4	+ 7,3	0,73 ± 0,39	- 3,1	- 8,0	+ 6,2	0,63 ± 0,30	- 4,9 [*]	- 7,3	+ 5,1	1,69 ± 0,80	- 2,8	- 7,0	+ 5,8
Moyenne	20 111	1990-2003	1,61	- 1,0	- 5,8	+ 6,7	0,62	+ 0,5	- 5,3	+ 7,5	0,55	+ 2,7[*]	- 3,9	+ 8,0	1,14	- 1,1	- 5,9	+ 6,2
Ecart Type			± 3,03	± 3,0	± 1,2	± 1,7	± 0,99	± 3,7	± 1,7	± 1,5	± 0,99	± 8,9	± 5,1	± 6,0	± 1,89	± 3,1	± 1,4	± 1,3

Tableau 11-20 : Dépôts humides moyennes en Na⁺ (mg.m².an⁻¹), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Dépôts humides moyennes en Na ⁺															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%an ⁻¹	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	129 ± 78	+ 1,5	- 5,5	+ 9,4	50 ± 17	+ 0,8	- 4,9	+ 5,0	44 ± 21	ns	- 6,3	+ 8,1	119 ± 56	+ 2,6	- 5,6	+ 6,9
Revin	2 317	1990-2003	173 ± 116	+ 12,7	- 4,7	+ 16,0	65 ± 29	+ 8,2	- 2,3	+ 9,2	56 ± 34	+ 3,8	- 5,8	+ 6,5	183 ± 71	+ 4,0	- 4,8	+ 6,7
Morvan	2468	1990-2003	119 ± 68	+ 8,6	- 4,5	+ 11,6	60 ± 29	- 3,1	- 6,9	+ 5,8	46 ± 21	+ 1,9	- 5,2	+ 9,0	127 ± 85	- 0,7	- 6,9	+ 8,3
Bonnevaux	1 200	1990-1998	96 ± 65	+ 6,0			45 ± 29	+ 8,7			47 ± 26	+ 7,8 ⁺			108 ± 77	- 5,4		
Montandon	854	1998-2003	39 ± 11	ns			35 ± 14	- 5,4			38 ± 18	- 13,4			55 ± 18	- 9,0		
Le Casset	1 302	1990-2003	9 ± 5	- 4,5	- 8,3	+ 10,4	23 ± 17	+ 9,1 ^{**}	0	+ 12,6	19 ± 10	+ 4,5	- 8,0	+ 10,8	14 ± 16	- 1,2	- 9,1	+ 9,2
Iraty	2 140	1990-2003	97 ± 70	ns	- 1,7	+ 9,1	119 ± 75	+ 9,4 [*]	- 3,6	+ 12,4	112 ± 67	+ 6,1	- 6,9	+ 10,7	174 ± 105	+ 10,1	- 5,1	+ 14,6
P.Vieille	1 531	1995-2003	224 ± 167	+ 4,1			125 ± 65	- 1,0			73 ± 45	- 7,7			273 ± 112	- 4,0		
La Crouzille	1 764	1990-2002	190 ± 121	- 3,1	- 7,3	+ 10,5	75 ± 40	+ 2,5	- 6,6	+ 9,4	55 ± 40	+ 8,5	- 7,2	+ 11,5	184 ± 110	+ 3,9	- 7,7	+ 10,5
La Hague	2 017	1990-2002	1890 ± 1700	ns	- 8,3	+ 10,6	491 ± 269	+ 2,9	- 6,4	+ 9,6	405 ± 275	- 1,7	- 10,4	+ 7,0	1961 ± 938	+ 5,3	- 5,9	+ 9,0
Brotonne	2 265	1990-2003	216 ± 122	+ 4,2	- 6,6	+ 11,9	106 ± 90	ns	- 7,2	+ 8,4	98 ± 52	- 1,9	- 7,1	+ 7,9	395 ± 250	+ 0,7	- 7,8	+ 7,2
Moyenne	20 111	1990-2003	289	+ 3,7	- 5,9	+ 11,2	108	+ 3,2	- 4,7	+ 9,0	90	+ 0,8	- 7,1	+ 8,9	327	+ 0,6	- 6,6	+ 9,0
Ecart Type			± 535	± 5,7	± 2,2	± 2,2	± 131	± 5,4	± 2,6	± 2,7	± 107	± 7,0	± 1,6	± 1,9	± 551	± 5,4	± 1,5	± 2,6

Nb events : nombre d'événements pluvieux, ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : α = 0,001^{***}; 0,01^{**}; 0,05^{*}; 0,1⁺; > 0,1.

Tableau 11-21 : Concentrations moyennes en nss-Cl⁻ dans les précipitations (mg.L⁻¹), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières (1990-2003).

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Concentrations moyennes en nss-Cl ⁻ dans les précipitations															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mg.L ⁻¹	%.an ⁻¹	Min	Max	mg.L ⁻¹	%.an ⁻¹	Min	Max	mg.L ⁻¹	%.an ⁻¹	Min	Max	mg.L ⁻¹	%.an ⁻¹	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	0,69 ± 0,22	- 3,7 *	- 6,4	+ 2,4	0,38 ± 0,34	0	- 5,4	+ 4,9	0,27 ± 0,12	- 4,7 *	- 7,4	+ 1,7	0,43 ± 0,11	ns	- 4,1	+ 5,1
Revin	2 317	1990-2003	1,21 ± 0,49	- 1,6	- 6,3	+ 5,7	0,61 ± 0,23	- 1,7	- 6,3	+ 5,2	0,43 ± 0,16	- 4,0 *	- 5,9	+ 1,9	1,03 ± 0,31	- 2,8	- 6,1	+ 6,7
Morvan	2468	1990-2003	0,30 ± 0,18	- 2,3	- 7,9	+ 6,4	0,14 ± 0,07	- 4,3 +	- 8,1	+ 3,8	0,10 ± 0,03	- 2,8 *	- 5,4	+ 2,4	0,25 ± 0,14	- 3,5	- 8,2	+ 4,9
Bonnevaux	1 200	1990-1998	0,56 ± 0,39	+ 6,7			0,21 ± 0,08	+ 1,3			0,25 ± 0,14	ns			0,38 ± 0,20	- 1,9		
Montandon	854	1998-2003	0,44 ± 0,18	+ 10,4			0,21 ± 0,04	0			0,17 ± 0,03	- 3,5			0,31 ± 0,11	- 10,5		
Le Casset	1 302	1990-2003	0,16 ± 0,10	- 3,4 +	- 7,3	+ 4,2	0,26 ± 0,20	+ 9,2 *	- 2,8	+ 11,9	0,21 ± 0,09	+ 5,0	- 5,7	+ 8,0	0,15 ± 0,07	+ 3,4	- 4,5	+ 7,4
Iraty	2 140	1990-2003	0,34 ± 0,34	- 0,5	- 9,2	+ 9,4	0,21 ± 0,12	- 1,9	- 6,2	+ 11,6	0,15 ± 0,11	- 1,1	- 9,4	+ 3,8	0,26 ± 0,12	+ 1,5	- 6,4	+ 9,9
P.Vieille	1 531	1995-2003	0,74 ± 0,65	- 6,8			0,28 ± 0,11	- 3,9			0,15 ± 0,07	- 4,7			1,69 ± 0,33	- 1,8		
La Cruzille	1 764	1990-2002	0,60 ± 0,18	- 3,8 *	- 5,7	0	0,19 ± 0,09	+ 2,5	- 5,6	+ 11,1	0,16 ± 0,06	+ 1,8	- 4,5	+ 8,8	0,43 ± 0,18	- 1,0	- 6,6	+ 6,9
La Hague	2 017	1990-2002	6,18 ± 5,01	- 5,5	- 8,4	+ 4,9	1,93 ± 0,94	- 1,6	- 6,8	+ 9,3	2,27 ± 2,42	- 6,9 *	- 11,5	+ 1,7	4,07 ± 1,53	- 3,8 +	- 7,5	+ 5,6
Brottonne	2 265	1990-2003	0,86 ± 0,36	- 2,4	- 6,7	+ 6,4	0,46 ± 0,28	- 4,9	- 7,9	+ 2,8	0,43 ± 0,26	- 6,8 ***	- 8,7	- 3,3	1,10 ± 0,65	- 3,7	- 7,9	+ 4,8
Moyenne	20 111	1990-2003	1,10	- 1,2	- 7,2	+ 4,9	0,44	- 0,5	- 6,1	+ 7,6	0,42	- 2,8	- 7,3	+ 3,1	0,92	- 2,4	- 6,4	+ 6,4
Ecart Type			± 1,71	± 5,2	± 1,2	± 2,8	± 0,51	± 3,9	± 1,7	± 3,8	± 0,62	± 3,8	± 2,4	± 3,8	± 1,15	± 3,7	± 1,5	± 1,7

Tableau 11-21 : Dépôts humides moyennes en nss-Cl⁻ (mg.m².an⁻¹), Taux de changement moyens (%.an⁻¹), Taux de changement annuels de la limite inférieure et supérieure de l'intervalle de confiance 99% (Min, Max 99%) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1990-2003.

STATIONS	Nb events	Période d'étude	Dépôts humides moyennes en Cl ⁻															
			Hiver				Printemps				Été				Automne			
			mg.m ² .an ⁻¹	%.an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%.an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%.an ⁻¹	Min	Max	mg.m ² .an ⁻¹	%.an ⁻¹	Min	Max
Donon	2 253	1990-2003	218 ± 141	+ 2,2	- 6,2	+ 9,5	95 ± 36	- 1,7	- 6,4	+ 7,4	78 ± 34	- 1,4	- 6,5	+ 6,3	215 ± 98	ns	- 6,0	+ 7,3
Revin	2 317	1990-2003	305 ± 201	+ 8,8	- 5,0	+ 14,4	119 ± 40	+ 5,4	- 4,1	+ 7,9	102 ± 52	ns	- 5,9	+ 8,6	322 ± 121	+ 1,1	- 5,2	+ 6,0
Morvan	2468	1990-2003	70 ± 58	+ 6,0	- 6,0	+ 10,5	33 ± 18	- 4,3 *	- 7,5	+ 1,9	27 ± 9	- 2,6	- 6,3	+ 3,8	84 ± 57	- 4,2	- 8,5	+ 6,5
Bonnevaux	1 200	1990-1998	171 ± 150	+ 6,3			79 ± 40	ns			82 ± 36	+ 21,3			197 ± 140	- 5,3		
Montandon	854	1998-2003	67 ± 20	- 1,2			60 ± 21	- 3,4			64 ± 27	- 10,7			96 ± 33	- 9,2		
Le Casset	1 302	1990-2003	15 ± 10	- 2,3	- 7,1	+ 6,7	38 ± 20	+ 9,5 *	- 1,3	+ 11,8	36 ± 21	+ 2,6	- 6,5	+ 9,7	27 ± 20	+ 3,6	- 6,2	+ 12,6
Iraty	2 140	1990-2003	47 ± 35	ns	- 4,6	+ 9,9	51 ± 36	+ 11,1	- 5,7	+ 16,8	50 ± 32	+ 3,9	- 8,9	+ 9,8	93 ± 75	+ 11,1	- 4,5	+ 16,2
P.Vieille	1 531	1995-2003	128 ± 111	+ 7,5			59 ± 33	- 1,0			32 ± 14	- 8,1 *			152 ± 70	- 3,7		
La Cruzille	1 764	1990-2002	105 ± 171	- 2,1	- 7,5	+ 9,8	40 ± 25	+ 1,0	- 6,4	+ 10,5	27 ± 18	- 1,7	- 8,6	+ 10,2	103 ± 60	- 0,6	- 9,2	+ 10,2
La Hague	2 017	1990-2002	1146 ± 992	+ 8,2	- 8,3	+ 13,8	263 ± 148	+ 2,1	- 7,6	+ 9,3	246 ± 132	- 4,7 *	- 9,6	+ 2,4	1085 ± 624	+ 4,9	- 5,7	+ 12,8
Brottonne	2 265	1990-2003	126 ± 69	+ 2,6	- 5,6	+ 10,8	64 ± 53	ns	- 8,5	+ 9,1	64 ± 34	- 5,6 *	- 7,5	+ 3,0	252 ± 192	- 1,7	- 8,6	+ 14,4
Moyenne	20 111	1990-2003	218	+ 3,6	- 6,3	+ 10,7	82	+ 2,1	- 5,9	+ 9,3	73	- 0,7	- 7,5	+ 6,7	239	- 0,4	- 6,7	+ 10,8
Ecart Type			± 318	± 4,3	± 1,3	± 2,4	± 65	± 5,5	± 2,3	± 4,2	± 62	± 8,9	± 1,4	± 3,3	± 293	± 5,8	± 1,8	± 3,8

Nb events : nombre d'événements pluvieux, ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ *** ; 0,01 ** ; 0,05 * ; 0,1 + ; > 0,1.

Tableau 11-22 : Concentrations moyennes en NO_x (µg.m⁻³), Taux de changement moyens (%.an⁻¹) et écarts types obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données saisonnières sur la période 1996-2003 à Peyrusse-Vielle.

STATIONS	Nb de données	Période d'étude	Concentrations moyennes en NO _x dans l'air							
			Hiver		Printemps		Été		Automne	
			µg.m ⁻³	%an ⁻¹	µg.m ⁻³	%an ⁻¹	µg.m ⁻³	%an ⁻¹	µg.m ⁻³	%an ⁻¹
P.Vieille	2900	1996-2003	15,0 ± 5,2	- 7,1 ⁺	8,2 ± 2,4	- 6,3 ^{**}	7,6 ± 1,9	- 5,0	12,2 ± 5,6	- 4,7

Niveaux de signification : α = 0,001^{***} ; 0,01^{**} ; 0,05^{*} ; 0,1⁺ ; > 0,1.

ANNEXE 12

Tableaux récapitulatifs :

**Résultats obtenus par le test Saisonnier de Kendall à partir
des données mensuelles sur la période 1990-2003**

1. Valeurs moyennes,
2. Taux de changement (%.an⁻¹).

Tableau 12-1 : Concentrations moyennes mensuelles, et écarts types, en Ozone ($\mu\text{g.m}^{-3}$) dans les stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Concentrations en Ozone ($\mu\text{g.m}^{-3}$)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	53,4 ± 8,5	65,6 ± 5,6	74,2 ± 7,4	87,2 ± 6,4	92,1 ± 10,6	93,7 ± 5,6	94,6 ± 13,8	95,5 ± 14,9	74,1 ± 13,0	61,2 ± 5,2	53,2 ± 6,2	51,4 ± 4,9
Revin	38,6 ± 8,5	52,4 ± 6,5	61,5 ± 3,7	77,4 ± 5,1	75,1 ± 7,6	75,0 ± 6,4	68,5 ± 10,7	74,4 ± 12,8	58,2 ± 9,2	44,9 ± 2,9	38,8 ± 5,8	35,7 ± 5,9
Morvan	52,4 ± 4,9	59,8 ± 6,2	71,0 ± 5,8	81,1 ± 6,5	73,0 ± 5,4	76,1 ± 7,7	69,2 ± 10,0	75,7 ± 17,2	63,3 ± 13,6	51,6 ± 2,8	47,3 ± 8,4	49,4 ± 6,0
Montandon	43,8 ± 10,9	51,1 ± 11,5	60,7 ± 5,6	69,1 ± 11,1	67,8 ± 10,2	75,6 ± 6,2	70,7 ± 8,8	72,7 ± 20,8	55,0 ± 9,1	43,9 ± 4,2	39,3 ± 8,2	42,0 ± 6,6
Le Casset	74,8 ± 16,2	83,3 ± 20,2	98,7 ± 6,7	108,3 ± 5,7	107,9 ± 11,7	104,7 ± 4,5	103,8 ± 8,7	100,0 ± 12,6	89,0 ± 9,5	73,1 ± 10,5	69,7 ± 11,9	75,8 ± 3,4
Iraty	78,3 ± 3,3	85,1 ± 10,4	97,7 ± 8,2	101,8 ± 8,2	89,1 ± 20,2	99,1 ± 3,3	92,5 ± 5,7	95,9 ± 13,0	91,7 ± 9,0	81,7 ± 3,0	77,1 ± 4,9	73,7 ± 10,0
P.Vieille	48,3 ± 6,2	58,5 ± 5,9	71,4 ± 5,3	78,0 ± 6,9	75,8 ± 8,1	75,8 ± 7,3	69,8 ± 10,3	70,2 ± 14,6	71,0 ± 7,8	56,5 ± 4,0	47,1 ± 5,9	45,0 ± 4,8
Brotonne	40,0 ± 9,2	50,3 ± 5,7	56,2 ± 3,0	68,8 ± 4,6	64,3 ± 3,7	62,0 ± 7,9	55,2 ± 8,1	62,9 ± 18,3	50,3 ± 10,1	40,9 ± 6,7	39,2 ± 5,0	33,7 ± 10,0

Tableau 12-2 : Taux de changement moyens ($\%.\text{an}^{-1}$) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de concentrations mensuelles en ozone sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement ($\%.\text{an}^{-1}$)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	+ 11,6 ⁺	+ 0,1	+ 1,6	+ 1,6	- 1,0	+ 2,1 ^{**}	- 1,8	- 2,4	+ 4,6	- 0,4	+ 1,3	+ 1,2
Revin	+ 9,6	0	+ 0,2	+ 1,1	+ 0,5	+ 0,8	+ 4,0	- 2,4	- 2,0	+ 1,5 ⁺	- 0,9	0
Morvan	+ 1,8	- 0,2	- 1,2	- 1,3	- 0,8	- 0,9	+ 3,3	- 4,1	- 3,8	- 1,4	+ 0,4	- 2,4
Montandon	+ 3,2	+ 3,4	+ 2,3	- 1,6	- 2,1	+ 8,0 [*]	- 1,1	+ 1,9	- 2,2	+ 0,4	+ 1,5	- 3,7
Le Casset	+ 0,5	+ 0,3	0	- 0,6	- 1,8	+ 0,5	+ 0,1	+ 1,0	+ 0,4	+ 15,5 ⁺	+ 7,6	+ 2,2 [*]
Iraty	+ 1,0	- 1,1	+ 2,7	- 3,2	+ 2,0	- 1,5	+ 0,4	+ 17,1	+ 8,1	+ 1,6	+ 6,1	+ 2,9
P.Vieille	- 0,5	- 0,8	- 1,0	- 0,2	+ 0,2	- 0,7	+ 0,9	- 0,5	- 1,6	0	- 0,9	+ 2,4
Brotonne	+ 4,5	- 1,5	- 0,5	+ 0,5	+ 0,3	- 3,3	- 2,6	- 3,2	0	- 2,1 [*]	- 2,9	- 2,6

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ *** ; $0,01$ ** ; $0,05$ * ; $0,1$ + ; $> 0,1$.

Tableau 12-3 : Concentrations moyennes mensuelles, et écarts types, en SO₂ (µgS.m⁻³) dans les stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Concentrations en Ozone (µgS.m ⁻³)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	1,43 ± 0,9	1,49 ± 0,9	1,63 ± 1,4	1,28 ± 1,3	1,28 ± 1,4	1,54 ± 1,9	1,08 ± 1,5	1,08 ± 1,1	0,80 ± 0,8	1,89 ± 3,7	2,23 ± 4,1	1,78 ± 2,1
Revin	2,01 ± 1,4	1,98 ± 1,2	1,81 ± 1,2	1,13 ± 0,5	0,99 ± 0,5	1,02 ± 0,4	1,02 ± 0,4	1,02 ± 0,7	0,67 ± 0,3	1,15 ± 0,9	2,31 ± 3,1	2,30 ± 2,8
Morvan	1,31 ± 1,3	1,30 ± 1,1	0,92 ± 0,9	0,92 ± 0,9	0,70 ± 0,5	0,68 ± 1,2	0,76 ± 1,2	0,76 ± 0,7	0,67 ± 0,7	1,02 ± 1,3	1,74 ± 3,3	1,44 ± 2,6
Bonnevaux	1,51 ± 1,7	1,37 ± 1,3	1,22 ± 1,6	0,99 ± 1,2	1,32 ± 2,5	1,11 ± 2,6	1,11 ± 2,6	1,11 ± 2,1	0,85 ± 1,6	1,33 ± 2,0	2,12 ± 4,4	5,19 ± 6,9
Montandon	0,30 ± 0,05	0,40 ± 0,2	0,29 ± 0,04	0,37 ± 0,2	0,32 ± 0,1	0,31 ± 0,1	0,41 ± 0,1	0,41 ± 0,1	0,30 ± 0,1	0,27 ± 0,05	0,32 ± 0,1	0,35 ± 0,1
Le Casset	0,50 ± 0,7	0,49 ± 0,5	0,48 ± 0,5	0,37 ± 0,4	0,42 ± 0,5	0,98 ± 1,3	0,56 ± 1,3	0,56 ± 0,9	0,39 ± 0,4	1,09 ± 2,1	1,41 ± 3,7	0,51 ± 0,6
Iraty	1,10 ± 1,1	1,23 ± 1,1	1,12 ± 1,0	1,06 ± 1,5	1,40 ± 2,2	0,96 ± 1,6	1,65 ± 1,6	1,65 ± 3,7	0,98 ± 3,7	0,95 ± 1,4	0,96 ± 0,8	1,23 ± 2,3
P.Vieille	0,59 ± 0,3	0,70 ± 0,3	0,48 ± 0,2	0,49 ± 0,1	0,44 ± 0,2	0,61 ± 0,2	0,54 ± 0,2	0,54 ± 0,4	0,54 ± 0,2	0,54 ± 0,2	0,53 ± 0,1	0,56 ± 0,2
La Crouzille	1,32 ± 1,2	0,98 ± 0,8	0,81 ± 1,0	0,74 ± 0,7	0,76 ± 0,8	0,71 ± 1,3	0,66 ± 1,3	0,66 ± 0,9	0,54 ± 0,5	1,07 ± 1,8	2,00 ± 1,8	0,97 ± 1,6
La Hague	2,91 ± 6,0	3,14 ± 4,4	1,62 ± 2,7	1,21 ± 1,4	1,25 ± 0,9	0,98 ± 6,5	1,48 ± 6,5	1,48 ± 2,5	1,35 ± 1,8	3,31 ± 6,7	2,73 ± 5,7	2,06 ± 4,4
Brotonne	3,23 ± 2,1	3,80 ± 2,8	3,09 ± 1,7	3,37 ± 2,2	3,14 ± 2,4	3,76 ± 2,8	4,11 ± 2,8	4,11 ± 2,6	2,80 ± 2,6	3,61 ± 3,5	4,05 ± 6,2	7,22 ± 14,2

Tableau 12-4 : Taux de changement moyens (%.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de concentrations mensuelles en SO₂ sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement (%.an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	- 5,9 *	- 5,3	- 6,9 *	- 6,4 *	- 7,5 ***	- 7,9 ***	- 5,9 **	- 4,5 *	- 4,7	- 6,6 +	- 6,1 **	- 5,8 **
Revin	- 4,8 +	- 5,0	- 4,9 *	- 3,0	- 5,5 +	- 5,9 **	- 4,9 *	- 5,3 *	+ 3,5	- 5,7 *	- 7,1 **	- 6,3 *
Morvan	- 4,9 *	- 6,4 **	- 3,4	- 6,2 *	- 6,9 ***	- 4,5 **	- 4,1	- 4,3	- 2,5	- 5,8 *	- 5,8 *	- 5,1 **
Bonnevaux	- 11,1	- 11,0	- 4,7	+ 3,5	- 14,5	- 9,5	- 11,8	- 7,1	- 11,7	- 13,2	- 13,8	+ 26,7
Montandon	+ 6,7	0	+ 7,2 +	+ 19,3	+ 4,9	- 2,4	+ 6,9	+ 8,8	+ 11,9	0	- 3,4	- 4,6
Le Casset	- 2,1	0	- 3,1	+ 4,0	- 2,6	- 5,3	- 5,3	+ 0,4	+ 5,4	0	- 3,9	+ 1,5
Iraty	- 6,2	- 4,8	- 6,4	+ 3,7	- 4,2	- 6,4	- 5,1	- 4,4	- 5,7	- 6,5	- 5,5	- 6,0
P.Vieille	- 1,1	- 4,9	- 0,3	- 4,9 +	- 5,1 **	- 5,0	- 3,2	- 5,1	- 4,9	- 6,1	- 3,5	- 0,6
La Crouzille	- 7,3 ***	- 6,6 *	- 4,1 +	- 6,6 **	- 6,4 ***	- 5,4	- 4,4	- 0,5	- 2,7	- 5,8 **	- 2,7	- 5,2 +
La Hague	- 3,6	- 7,1	- 3,5	- 4,8	- 6,1	0	0	- 2,5	- 2,9	- 4,7	- 6,7	0
Brotonne	- 4,2	- 5,7	- 3,2 +	- 5,9 **	- 5,9 *	- 5,6 **	- 4,7 **	- 4,1 *	- 4,7	- 7,3 **	- 6,7 *	- 5,0 *

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : α = 0,001 *** ; 0,01 ** ; 0,05 * ; 0,1+ ; > 0,1.

Tableau 12-5 : Concentrations moyennes mensuelles, et écarts types, en Sulfates particuliers ($\mu\text{g.m}^{-3}$) dans les stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Concentrations en Ozone ($\mu\text{g.m}^{-3}$)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	0,56 ± 0,40	0,62 ± 0,35	1,04 ± 1,00	1,04 ± 0,84	0,94 ± 0,60	1,13 ± 0,77	0,86 ± 0,39	0,93 ± 0,45	0,61 ± 0,11	0,54 ± 0,19	0,45 ± 0,28	0,85 ± 1,69
Revin	0,83 ± 0,47	0,96 ± 0,42	1,27 ± 0,73	1,14 ± 0,57	1,00 ± 0,25	1,15 ± 0,33	1,23 ± 0,55	1,14 ± 0,31	0,94 ± 0,29	0,80 ± 0,28	0,82 ± 0,42	0,70 ± 0,23
Morvan	0,89 ± 0,69	0,70 ± 0,35	0,88 ± 0,56	1,07 ± 0,79	1,00 ± 0,67	1,52 ± 1,08	0,92 ± 0,42	0,91 ± 0,41	0,73 ± 0,22	0,55 ± 0,11	0,51 ± 0,24	0,48 ± 0,19
Bonnevaux	0,52 ± 0,17	0,53 ± 0,19	0,77 ± 0,37	0,98 ± 0,43	0,90 ± 0,37	1,83 ± 1,45	0,96 ± 0,36	0,91 ± 0,43	0,60 ± 0,22	0,54 ± 0,17	0,56 ± 0,52	0,94 ± 1,46
Montandon	0,36 ± 0,13	0,41 ± 0,13	0,46 ± 0,14	0,48 ± 0,24	0,47 ± 0,12	0,58 ± 0,18	0,55 ± 0,10	0,56 ± 0,06	0,49 ± 0,11	0,32 ± 0,08	0,28 ± 0,10	0,27 ± 0,09
Le Casset	0,14 ± 0,08	0,17 ± 0,10	0,28 ± 0,18	0,36 ± 0,30	0,46 ± 0,32	0,96 ± 1,02	0,42 ± 0,20	0,51 ± 0,23	0,36 ± 0,13	0,25 ± 0,13	0,16 ± 0,08	0,38 ± 0,91
Iraty	0,42 ± 0,30	0,50 ± 0,22	0,70 ± 0,30	0,72 ± 0,27	1,09 ± 0,81	1,27 ± 1,19	1,06 ± 0,36	0,93 ± 0,30	0,85 ± 0,40	0,56 ± 0,27	0,38 ± 0,20	0,32 ± 0,19
P.Vieille	0,50 ± 0,21	0,54 ± 0,21	0,76 ± 0,33	0,55 ± 0,19	0,77 ± 0,31	1,05 ± 0,32	0,99 ± 0,27	1,09 ± 0,41	0,80 ± 0,31	0,70 ± 0,47	0,42 ± 0,13	0,50 ± 0,32
La Crouzille	0,83 ± 0,57	0,70 ± 0,40	0,97 ± 0,74	0,86 ± 0,43	0,92 ± 0,38	1,30 ± 0,84	0,99 ± 0,46	0,88 ± 0,29	0,71 ± 0,18	0,55 ± 0,20	0,54 ± 0,27	0,61 ± 0,36
La Hague	1,74 ± 3,61	1,01 ± 1,21	1,09 ± 1,04	1,22 ± 1,01	1,09 ± 0,82	1,67 ± 2,05	1,61 ± 2,13	0,82 ± 0,53	0,90 ± 0,57	2,11 ± 3,49	0,56 ± 0,33	1,98 ± 4,55
Brotonne	0,98 ± 0,64	0,84 ± 0,48	0,95 ± 0,37	1,21 ± 1,16	0,97 ± 0,48	1,35 ± 1,35	1,12 ± 0,51	1,14 ± 0,43	0,81 ± 0,33	0,75 ± 0,33	0,76 ± 0,55	1,09 ± 1,55

Tableau 12-6 : Taux de changement moyens ($\%.\text{an}^{-1}$) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de concentrations mensuelles en Sulfates particuliers sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement ($\%.\text{an}^{-1}$)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	- 3,3	- 3,9	- 4,9 ⁺	- 6,1 [*]	- 4,9 ^{**}	- 6,1 [*]	- 4,8 [*]	- 3,0 [*]	- 1,9 ⁺	- 3,4 [*]	- 3,0 [*]	- 1,7
Revin	- 1,8	- 2,2	- 1,9	- 2,9	- 1,9	- 4,1 ^{**}	- 2,6 [*]	0	- 3,1	- 3,7 ⁺	- 4,8 ⁺	- 2,9
Morvan	- 6,2 [*]	- 4,7 [*]	- 4,2 ⁺	- 6,0 [*]	- 6,0 ^{**}	- 6,5 ^{***}	- 5,9 ^{***}	- 4,0 [*]	- 4,1 ^{**}	- 2,5 ⁺	- 4,3	- 3,2 ⁺
Bonnevaux	+ 2,0	- 2,4	- 4,0	- 6,9	- 10,4 ^{**}	- 9,5 [*]	- 8,5	- 8,6	+ 1,9	- 2,8	- 3,2	- 2,9
Montandon	+ 16,4	+ 20,6	+ 10,6	+ 21,6	- 2,8	+ 10,7	- 3,7	- 2,6	- 4,0	+ 12,8	- 5,5	- 3,0
Le Casset	+ 1,3	+ 7,8	+ 3,2	+ 7,7	- 1,0	+ 5,5	+ 5,1	- 1,7	+ 3,7	+ 12,7	- 0,8	+ 3,1
Iraty	- 3,4	- 1,9	- 3,2	- 3,2	- 3,5	- 3,8 [*]	- 4,0 ⁺	- 2,4	+ 3,0	ns	- 4,2 ⁺	- 2,0
P.Vieille	- 5,8 ⁺	- 1,2	- 5,9 [*]	0	- 4,0	- 4,2 ⁺	- 5,0 ^{**}	- 3,8	- 4,4 [*]	- 6,6 [*]	- 5,3	- 6,0 [*]
La Crouzille	- 3,4	ns	- 0,4	- 5,7 [*]	- 4,6 [*]	- 6,0 ^{**}	- 6,5 ^{***}	- 5,0 ^{**}	- 1,0	- 1,1	- 2,9	- 4,7
La Hague	- 3,7	- 4,6	- 4,6	- 4,6	- 4,3	- 5,8 ⁺	- 6,4 ⁺	- 2,0	- 3,3	- 4,8	- 3,6	- 3,9
Brotonne	- 2,2	- 5,7 ⁺	- 3,4 [*]	- 6,2 ^{**}	- 3,9 ⁺	- 5,2 ^{***}	- 4,6 [*]	- 4,0 [*]	- 2,2	- 4,6 [*]	- 4,8 [*]	- 3,2

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; $0,01$ **; $0,05$ *; $0,1$ +; $> 0,1$.

Tableau 12-7 : Pluviométries moyennes mensuelles et écarts types (mm) dans les stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Pluviométrie (mm)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	134 ± 68	127 ± 91	130 ± 92	103 ± 54	121 ± 52	108 ± 49	138 ± 50	92 ± 41	129 ± 69	153 ± 71	168 ± 88	176 ± 114
Revin	113 ± 79	93 ± 88	69 ± 55	77 ± 57	63 ± 43	86 ± 44	91 ± 54	77 ± 43	100 ± 62	113 ± 67	112 ± 66	126 ± 75
Morvan	98 ± 80	106 ± 62	79 ± 66	92 ± 64	91 ± 45	91 ± 51	88 ± 37	78 ± 34	106 ± 56	119 ± 54	124 ± 63	120 ± 80
Bonnevaux	113 ± 117	134 ± 133	107 ± 88	111 ± 48	159 ± 84	161 ± 64	150 ± 64	106 ± 58	165 ± 93	167 ± 62	197 ± 122	189 ± 94
Montandon	70 ± 35	80 ± 52	95 ± 99	109 ± 49	112 ± 55	92 ± 52	137 ± 25	98 ± 19	124 ± 53	141 ± 33	117 ± 76	87 ± 44
Le Casset	44 ± 46	41 ± 35	45 ± 58	49 ± 23	64 ± 26	73 ± 32	49 ± 28	61 ± 30	87 ± 62	91 ± 46	70 ± 58	36 ± 31
Iraty	55 ± 51	61 ± 62	67 ± 38	113 ± 64	128 ± 59	113 ± 63	94 ± 53	96 ± 69	158 ± 125	151 ± 106	167 ± 99	95 ± 71
P.Vieille	70 ± 37	56 ± 19	51 ± 26	82 ± 55	82 ± 34	53 ± 27	66 ± 31	61 ± 28	65 ± 45	64 ± 34	101 ± 62	71 ± 40
La Cruzille	63 ± 51	85 ± 66	58 ± 56	94 ± 54	75 ± 49	55 ± 48	51 ± 41	56 ± 33	95 ± 65	102 ± 54	99 ± 62	76 ± 60
La Hague	82 ± 55	72 ± 35	52 ± 36	57 ± 37	45 ± 36	44 ± 36	39 ± 25	60 ± 44	74 ± 45	105 ± 62	111 ± 68	126 ± 41
Brotonne	59 ± 37	51 ± 28	44 ± 44	54 ± 32	58 ± 35	65 ± 52	57 ± 34	58 ± 50	75 ± 40	84 ± 53	79 ± 54	84 ± 43

Tableau 12-8 : Taux de changement moyens (%.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de pluviométries mensuelles sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement (%.an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	+ 0,9	+ 10,4	+ 10,0	+ 3,4	+ 3,7	- 1,5	- 1,1	- 2,0	- 2,3	+ 0,6	+ 1,2	+ 0,6
Revin	+ 18,4	+ 16,0	+ 4,1	+ 11,6 *	+ 17,3 +	- 4,2	+ 14,6 *	+ 5,2	- 1,2	+ 3,5	+ 3,8	+ 6,1
Morvan	+ 7,2	+ 1,6	+ 4,5	0	+ 0,3	- 3,3	+ 3,4	+ 4,1	- 3,6	- 2,1	- 2,6	+ 2,8
Bonnevaux	+ 5,0	- 2,9	- 2,3	- 3,9	+ 63,7 *	- 7,0	+ 8,4	+ 25,5	- 5,5	- 3,1	+ 7,3	- 6,6
Montandon	+ 11,2	- 7,1 +	- 6,4	- 5,9	+ 11,8	- 4,1	- 1,3	+ 3,6	- 5,9	+ 2,4	- 3,4	- 6,1
Le Casset	+ 1,5	+ 0,4	- 3,6	+ 17,5 *	+ 5,4	- 1,9	+ 21,3 *	+ 0,6	+ 0,8	+ 3,9	+ 3,9	+ 1,2
Iraty	+ 35,6	ns	+ 4,3	+ 8,5	+ 1,2	- 1,9	+ 7,3	+ 17,6	0	+ 6,1	+ 11,1	ns
P.Vieille	- 4,1	+ 1,0	+ 13,0	- 1,5	+ 7,9	+ 3,4	- 4,1	- 3,5	- 7,0	+ 15,8	- 5,0	- 2,9
La Cruzille	+ 4,9	- 3,0	- 0,7	+ 2,2	- 1,5	- 2,4	+ 4,2	+ 2,8	- 2,3	- 0,5	+ 17,1	+ 0,4
La Hague	+ 10,9	+ 7,8	+ 10,2	+ 1,4	+ 24,0 +	+ 0,8	+ 6,7	+ 3,1	+ 2,6	+ 16,4	+ 23,7	+ 2,1
Brotonne	+ 4,2	+ 5,4	+ 7,6	+ 1,1	+ 8,9	ns	+ 1,7	+ 2,7	+ 4,0	+ 2,3	+ 1,8	+ 2,4

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ *** ; $0,01$ ** ; $0,05$ * ; $0,1$ + ; $> 0,1$.

Tableau 12-9 : pH moyens mensuels (unité pH) et écarts types des précipitations recueillies dans les stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	pH (unité pH)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	4,95 ± 0,20	5,00 ± 0,56	5,25 ± 0,32	4,84 ± 0,40	4,99 ± 0,30	5,01 ± 0,28	4,99 ± 0,32	5,06 ± 0,33	4,85 ± 0,23	4,96 ± 0,24	4,81 ± 0,35	4,87 ± 0,23
Revin	4,99 ± 0,24	5,13 ± 0,42	5,57 ± 0,55	5,22 ± 0,47	5,11 ± 0,51	4,90 ± 0,38	4,94 ± 0,21	5,10 ± 0,36	4,92 ± 0,35	4,98 ± 0,23	4,78 ± 0,21	4,86 ± 0,18
Morvan	5,28 ± 0,40	5,34 ± 0,39	5,48 ± 0,50	5,27 ± 0,41	5,07 ± 0,40	5,30 ± 0,42	5,23 ± 0,30	5,24 ± 0,30	5,20 ± 0,41	5,34 ± 0,35	5,18 ± 0,48	5,25 ± 0,42
Bonnevaux	5,36 ± 0,30	5,47 ± 0,56	5,41 ± 0,51	5,13 ± 0,24	5,24 ± 0,47	5,18 ± 0,37	5,28 ± 0,47	5,36 ± 0,35	5,21 ± 0,35	5,51 ± 0,22	5,21 ± 0,19	5,27 ± 0,19
Montandon	4,99 ± 0,21	4,82 ± 0,39	5,19 ± 0,18	5,11 ± 0,38	5,20 ± 0,27	5,27 ± 0,46	5,06 ± 0,31	5,15 ± 0,32	4,98 ± 0,12	5,01 ± 0,15	4,86 ± 0,22	5,01 ± 0,20
Le Casset	5,51 ± 0,44	5,59 ± 0,44	5,50 ± 0,39	5,57 ± 0,52	5,59 ± 0,29	5,43 ± 0,40	5,39 ± 0,53	5,33 ± 0,37	5,32 ± 0,34	5,50 ± 0,30	5,54 ± 0,27	5,50 ± 0,38
Iraty	5,40 ± 0,64	5,30 ± 0,46	5,33 ± 0,46	5,29 ± 0,32	5,30 ± 0,39	5,44 ± 0,36	5,45 ± 0,38	5,36 ± 0,41	5,21 ± 0,31	5,31 ± 0,48	5,11 ± 0,34	5,35 ± 0,56
P.Vieille	4,94 ± 0,19	5,07 ± 0,33	5,12 ± 0,32	5,12 ± 0,18	5,14 ± 0,36	5,32 ± 0,61	5,19 ± 0,50	5,07 ± 0,39	4,90 ± 0,17	5,07 ± 0,31	4,92 ± 0,34	4,92 ± 0,19
La Crouzille	5,27 ± 0,53	5,26 ± 0,48	5,46 ± 0,49	5,32 ± 0,37	5,49 ± 0,22	5,61 ± 0,53	5,64 ± 0,54	5,46 ± 0,34	5,27 ± 0,26	5,43 ± 0,51	5,33 ± 0,51	5,17 ± 0,38
La Hague	5,15 ± 0,55	5,37 ± 0,51	5,44 ± 0,48	5,05 ± 0,46	5,30 ± 0,52	5,07 ± 0,70	5,45 ± 0,79	5,25 ± 0,49	5,19 ± 0,49	5,37 ± 0,42	5,10 ± 0,39	5,03 ± 0,39
Brotonne	5,08 ± 0,34	5,18 ± 0,29	5,45 ± 0,48	5,02 ± 0,43	5,03 ± 0,32	5,05 ± 0,47	4,95 ± 0,37	4,99 ± 0,51	4,91 ± 0,33	5,11 ± 0,34	4,98 ± 0,30	5,09 ± 0,33

Tableau 12-10 : Taux de changement moyens (unité pH.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de pH mensuels des précipitations recueillies sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement (unité pH.an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	- 0,042 **	- 0,022	- 0,040	+ 0,040	0	+ 0,007	- 0,008	- 0,014	- 0,004	- 0,017 +	- 0,015	- 0,020 *
Revin	0	- 0,013	+ 0,006	+ 0,046 +	+ 0,058 +	+ 0,049 *	0	- 0,032	- 0,023	- 0,039 *	- 0,009	- 0,020
Morvan	- 0,065 *	- 0,015	- 0,009	- 0,007	+ 0,005	- 0,001	0	+ 0,002	- 0,040	- 0,043	- 0,056 *	- 0,065 +
Bonnevaux	- 0,060	- 0,086	+ 0,042	+ 0,070	- 0,018	+ 0,031	- 0,013	- 0,074	- 0,056	+ 0,005	- 0,061	- 0,077 +
Montandon	+ 0,037	- 0,047	+ 0,079	+ 0,050	+ 0,050	+ 0,075	+ 0,062	+ 0,092	+ 0,008	- 0,028	+ 0,018	- 0,002
Le Casset	- 0,014	- 0,060	- 0,012	+ 0,019	+ 0,049 *	+ 0,012	+ 0,053 +	+ 0,029	+ 0,010	- 0,018	- 0,013	+ 0,006
Iraty	- 0,080	- 0,049	0	+ 0,003	- 0,004	- 0,015	- 0,031	- 0,006	- 0,025	- 0,052 *	- 0,009	- 0,008 +
P.Vieille	- 0,018	- 0,042	+ 0,004	+ 0,010	+ 0,040	+ 0,031	+ 0,012	- 0,002	- 0,011	- 0,055	- 0,044 *	- 0,050 **
La Crouzille	- 0,044	+ 0,027	- 0,036 +	+ 0,052	- 0,018	+ 0,024	- 0,018	+ 0,030	- 0,009	- 0,042	- 0,057 +	- 0,036
La Hague	- 0,048	- 0,046	- 0,050 *	+ 0,035	- 0,035	+ 0,013	- 0,097 *	- 0,051 *	- 0,071	- 0,067 *	- 0,075	- 0,012
Brotonne	- 0,036	- 0,043 *	- 0,037	+ 0,024	- 0,018	- 0,021	- 0,015	- 0,049	- 0,042 +	- 0,051 *	- 0,045	- 0,067 +

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ *** ; 0,01 ** ; 0,05 * ; 0,1 + ; > 0,1.

Tableau 12-11 : Dépôts humides moyens mensuels, et écarts types, en ions H⁺ (mg.m².an⁻¹) dans les stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Dépôts humides moyens en H ⁺ (mg.m ² .an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	1,66 ± 1,20	1,59 ± 1,46	0,99 ± 1,01	1,69 ± 1,17	1,38 ± 0,85	1,26 ± 0,80	1,70 ± 1,29	1,16 ± 1,09	1,92 ± 1,21	1,78 ± 0,89	2,73 ± 1,47	2,51 ± 1,42
Revin	1,09 ± 0,85	0,77 ± 0,64	0,33 ± 0,34	0,71 ± 0,80	0,55 ± 0,39	1,52 ± 1,47	1,19 ± 0,91	0,97 ± 1,34	1,23 ± 0,68	1,40 ± 1,18	1,86 ± 1,16	1,66 ± 1,12
Morvan	0,56 ± 0,53	0,68 ± 0,78	0,37 ± 0,44	0,92 ± 1,31	0,78 ± 0,71	0,51 ± 0,39	0,59 ± 0,40	0,58 ± 0,49	0,68 ± 0,40	0,61 ± 0,39	1,10 ± 0,77	0,89 ± 0,79
Bonnevaux	0,74 ± 0,96	0,87 ± 0,94	0,49 ± 0,35	0,99 ± 0,71	1,14 ± 0,96	1,22 ± 0,89	1,66 ± 2,30	0,62 ± 0,54	0,98 ± 0,65	0,61 ± 0,38	1,24 ± 0,83	1,03 ± 0,84
Montandon	0,77 ± 0,45	0,51 ± 0,28	0,71 ± 0,75	1,16 ± 0,93	0,83 ± 0,62	0,77 ± 0,78	1,45 ± 0,70	0,90 ± 0,68	1,36 ± 0,68	1,40 ± 0,70	1,49 ± 0,73	0,86 ± 0,27
Le Casset	0,28 ± 0,40	0,14 ± 0,15	0,20 ± 0,24	0,19 ± 0,15	0,20 ± 0,17	0,42 ± 0,45	0,40 ± 0,69	0,42 ± 0,49	0,46 ± 0,36	0,34 ± 0,24	0,27 ± 0,28	0,18 ± 0,18
Iraty	0,46 ± 0,48	0,57 ± 0,58	0,47 ± 0,45	0,65 ± 0,52	0,86 ± 0,88	0,42 ± 0,36	0,51 ± 0,51	0,62 ± 0,72	1,21 ± 1,12	1,16 ± 1,03	1,33 ± 0,90	0,64 ± 0,71
P.Vieille	0,71 ± 0,33	0,60 ± 0,38	0,44 ± 0,29	0,70 ± 0,53	0,59 ± 0,37	0,42 ± 0,41	0,61 ± 0,36	0,69 ± 0,61	0,80 ± 0,53	0,70 ± 0,64	1,24 ± 0,56	0,82 ± 0,47
La Crouzille	0,44 ± 0,37	0,38 ± 0,29	0,33 ± 0,57	0,67 ± 0,76	0,26 ± 0,14	0,26 ± 0,35	0,23 ± 0,31	0,27 ± 0,32	0,66 ± 0,67	0,57 ± 0,56	0,59 ± 0,51	0,39 ± 0,29
La Hague	0,62 ± 0,65	0,45 ± 0,50	0,34 ± 0,40	0,80 ± 0,67	0,57 ± 0,97	0,77 ± 1,30	0,36 ± 0,63	0,46 ± 0,39	0,63 ± 0,49	0,67 ± 0,58	1,24 ± 1,17	1,50 ± 1,22
Brotonne	0,46 ± 0,31	0,36 ± 0,24	0,30 ± 0,44	0,79 ± 0,76	0,76 ± 0,75	0,76 ± 0,98	0,77 ± 0,78	0,66 ± 0,61	1,02 ± 0,64	0,84 ± 0,74	1,02 ± 1,15	0,79 ± 0,51

Tableau 12-12 : Taux de changement moyens (%.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de dépôts humides en H⁺ mensuels sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement (%.an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	+ 6,5	+ 8,1	+ 9,2	- 3,5	+ 0,4	- 3,7	+ 1,5	- 1,4	- 0,4	+ 4,3	+ 6,7	+ 4,9
Revin	+ 7,4	+ 10,5 ⁺	+ 8,4	- 3,3	- 1,0	- 6,7 ⁺	+ 4,5	+ 8,2	+ 2,9	+ 7,8 [*]	+ 6,1 ⁺	+ 7,9 [*]
Morvan	+ 12,2 [*]	+ 2,6	+ 3,6	- 0,6	+ 1,0	- 1,8	+ 3,4	+ 5,9	+ 2,3	+ 7,1	+ 7,4 ⁺	+ 5,0
Bonnevaux	+ 8,9	+ 10,9	- 6,8	- 6,0	+ 42,6	- 10,9	+ 32,5	+ 18,4 ⁺	- 6,2	- 7,4	+ 9,1	+ 10,4
Montandon	+ 11,6	- 6,5	- 6,6	- 7,2	+ 9,0	- 7,3	- 5,6	- 6,6	- 5,8	+ 2,5	- 5,7	+ 10,2
Le Casset	+ 2,4	+ 11,5	+ 3,0	+ 3,2	- 5,9	- 3,4	- 3,5	- 4,6	- 2,4	+ 8,0	+ 7,9	- 3,0
Iraty	+ 12,5	+ 14,0 ⁺	+ 0,4	+ 7,0	- 0,6	+ 8,1	+ 5,9	+ 8,3	+ 3,5	+ 7,4	+ 7,1	+ 11,5
P.Vieille	- 3,2	+ 18,2	+ 4,1	- 2,5	- 3,6	- 3,7	- 0,4	- 3,5	- 6,6	ns	+ 0,8	+ 14,9
La Crouzille	+ 9,3	- 4,1	+ 6,2	- 6,1	+ 2,4	- 6,8	+ 8,8	- 2,5	+ 1,2	+ 5,4	+ 6,7	+ 6,5
La Hague	+ 12,7 ^{**}	+ 8,6 ⁺	+ 12,3 [*]	ns	+ 3,3	- 5,4	+ 9,8 [*]	+ 8,6	+ 3,4	+ 11,8 [*]	+ 10,2	- 0,8
Brotonne	+ 10,1 ⁺	+ 9,6 [*]	+ 11,5 ⁺	- 1,2	+ 9,2	+ 6,7	+ 6,2	+ 9,0 ⁺	+ 6,0	+ 9,3 ⁺	+ 5,2	+ 11,4 ^{**}

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ *** ; $0,01$ ** ; $0,05$ * ; $0,1$ + ; $> 0,1$.

Tableau 12-13 : Concentrations moyennes mensuelles, et écarts types, en ions nss-SO₄²⁻ (mgS.L⁻¹) dans les précipitations recueillies au sein des stations MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Concentrations moyennes mensuelles en ions nss-SO ₄ ²⁻ (mgS.L ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	0,30 ± 0,13	0,59 ± 0,46	0,66 ± 0,43	0,94 ± 0,68	0,62 ± 0,33	0,56 ± 0,14	0,41 ± 0,12	0,48 ± 0,21	0,39 ± 0,16	0,33 ± 0,11	0,35 ± 0,18	0,31 ± 0,11
Revin	0,52 ± 0,39	0,70 ± 0,49	0,83 ± 0,39	0,75 ± 0,40	0,82 ± 0,50	0,64 ± 0,26	0,48 ± 0,15	0,55 ± 0,34	0,56 ± 0,24	0,46 ± 0,17	0,51 ± 0,20	0,42 ± 0,18
Morvan	0,32 ± 0,21	0,38 ± 0,36	0,67 ± 0,61	0,60 ± 0,27	0,57 ± 0,47	0,56 ± 0,28	0,45 ± 0,14	0,52 ± 0,22	0,37 ± 0,18	0,32 ± 0,15	0,26 ± 0,11	0,23 ± 0,11
Bonnevaux	0,24 ± 0,10	0,45 ± 0,36	0,62 ± 0,50	0,61 ± 0,17	0,51 ± 0,17	0,50 ± 0,14	0,48 ± 0,14	0,47 ± 0,09	0,30 ± 0,11	0,25 ± 0,06	0,21 ± 0,07	0,17 ± 0,06
Montandon	0,19 ± 0,05	0,35 ± 0,16	0,29 ± 0,11	0,47 ± 0,24	0,34 ± 0,16	0,47 ± 0,16	0,50 ± 0,14	0,45 ± 0,10	0,27 ± 0,07	0,21 ± 0,05	0,19 ± 0,07	0,20 ± 0,11
Le Casset	0,13 ± 0,07	0,19 ± 0,12	0,30 ± 0,12	0,51 ± 0,42	0,39 ± 0,17	0,52 ± 0,16	0,63 ± 0,28	0,57 ± 0,24	0,24 ± 0,10	0,23 ± 0,16	0,14 ± 0,07	0,14 ± 0,07
Iraty	0,45 ± 0,45	0,78 ± 1,34	0,65 ± 0,38	0,46 ± 0,18	0,55 ± 0,26	0,72 ± 0,28	0,87 ± 0,56	0,81 ± 0,30	0,56 ± 0,28	0,40 ± 0,31	0,31 ± 0,21	0,33 ± 0,21
P.Vieille	0,33 ± 0,16	0,38 ± 0,15	0,50 ± 0,24	0,52 ± 0,17	0,58 ± 0,14	0,75 ± 0,24	0,68 ± 0,18	0,78 ± 0,19	0,57 ± 0,20	0,40 ± 0,14	0,30 ± 0,06	0,31 ± 0,15
La Crouzille	0,41 ± 0,27	0,62 ± 0,72	0,76 ± 0,82	0,56 ± 0,35	0,46 ± 0,16	0,64 ± 0,34	0,64 ± 0,54	0,48 ± 0,18	0,43 ± 0,14	0,32 ± 0,15	0,34 ± 0,31	0,26 ± 0,14
La Hague	1,03 ± 0,96	0,69 ± 0,57	0,66 ± 0,28	0,58 ± 0,23	0,73 ± 0,45	1,12 ± 1,08	1,50 ± 3,08	0,63 ± 0,52	0,50 ± 0,28	0,44 ± 0,15	0,44 ± 0,20	0,46 ± 0,14
Brotonne	0,41 ± 0,18	0,45 ± 0,27	0,90 ± 0,74	0,70 ± 0,32	0,85 ± 0,49	0,80 ± 0,44	0,68 ± 0,26	0,77 ± 0,38	0,57 ± 0,38	0,57 ± 0,16	0,42 ± 0,15	0,34 ± 0,07

Tableau 12-14 : Taux de changement moyens (%.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de concentrations moyennes mensuelles en ions nss-SO₄²⁻ sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement (%.an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	- 0,4	- 2,0	- 6,2 ^{**}	- 6,3 [*]	- 5,1 ^{***}	- 1,4	- 3,6 [*]	- 3,2	- 3,9 ^{**}	- 2,9	- 36,0	- 2,8
Revin	- 4,1	- 3,8 ⁺	- 2,7	- 5,2 ^{**}	- 5,7 ^{**}	- 1,6	- 3,1	- 3,2	- 3,7	- 0,8	- 3,6 [*]	- 1,8
Morvan	- 0,8	- 4,8 ⁺	- 7,0 ^{**}	- 4,2 ⁺	- 3,7	+ 0,3	- 2,2	- 0,6	+ 1,3	- 0,8	- 1,9	- 2,6
Bonnevaux	- 5,0	- 1,8	- 7,6	- 3,5	- 7,9 [*]	- 2,9	- 6,9 ⁺	- 2,4	+ 9,9	- 7,6 [*]	- 0,9	+ 11,7
Montandon	+ 0,9	+ 7,0	+ 0,7	- 2,8	+ 7,0	+ 3,3	+ 5,0	+ 9,5	- 1,6	+ 9,1	- 5,8 [*]	+ 7,6
Le Casset	- 4,0	- 5,1	- 4,4 [*]	+ 2,0	- 3,6 ⁺	ns	- 3,1	- 2,1	- 3,9 [*]	- 2,1	0	- 1,3
Iraty	- 5,0	- 4,5 [*]	- 6,1 [*]	- 0,9	- 3,9 [*]	- 1,3	- 3,3	- 1,9	- 4,9 [*]	- 3,1 ⁺	- 3,8	- 2,8
P.Vieille	+ 2,1	- 2,8	- 4,5	- 1,9	- 2,9	- 2,1	- 2,7	- 0,9	- 1,0	- 5,5 [*]	+ 0,8	+ 11,4
La Crouzille	- 3,6	- 6,9 [*]	- 4,6	- 4,7 ⁺	- 1,9	+ 3,2	ns	+ 3,1	+ 2,8	- 3,8 [*]	- 5,0 [*]	- 3,7
La Hague	- 6,4 ^{**}	- 3,5 [*]	- 2,2	+ 0,3	- 2,2	- 4,6	- 1,4	- 1,2	- 5,4 ⁺	- 3,5	- 4,2	- 4,3 ⁺
Brotonne	- 3,2	- 3,5	- 5,7 [*]	- 4,4	- 5,5 ^{**}	- 0,8	- 2,5	+ 0,5	- 2,1	- 2,5	- 2,6	- 2,2

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; 0,01** ; 0,05* ; 0,1+ ; > 0,1.

Tableau 12-15 : Dépôts humides moyens mensuels, et écarts types, en ions nss-SO₄²⁻ (mgS.m².an⁻¹) dans les stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Dépôts humides moyens mensuels en ions nss-SO ₄ ²⁻ (mgS.m ² .an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	37 ± 25	46 ± 27	59 ± 37	74 ± 46	67 ± 33	55 ± 25	54 ± 26	39 ± 21	45 ± 22	50 ± 33	46 ± 14	47 ± 22
Revin	40 ± 24	42 ± 33	45 ± 24	46 ± 21	35 ± 14	49 ± 27	39 ± 20	37 ± 25	47 ± 27	47 ± 22	47 ± 20	43 ± 21
Morvan	18 ± 12	26 ± 15	34 ± 29	46 ± 28	40 ± 22	36 ± 24	39 ± 20	35 ± 12	34 ± 18	35 ± 23	28 ± 11	24 ± 17
Bonnevaux	22 ± 19	35 ± 24	44 ± 22	63 ± 20	71 ± 47	70 ± 39	67 ± 37	46 ± 24	39 ± 20	44 ± 26	34 ± 18	27 ± 22
Montandon	12 ± 4	12 ± 9	19 ± 10	46 ± 18	35 ± 17	38 ± 16	66 ± 11	43 ± 11	33 ± 16	27 ± 10	18 ± 8	16 ± 4
Le Casset	5 ± 5	8 ± 12	10 ± 7	20 ± 20	24 ± 15	35 ± 14	27 ± 15	32 ± 20	20 ± 18	22 ± 30	9 ± 7	4 ± 3
Iraty	16 ± 9	22 ± 10	40 ± 33	38 ± 22	71 ± 50	53 ± 24	61 ± 40	58 ± 37	63 ± 42	39 ± 19	40 ± 28	17 ± 14
P.Vieille	17 ± 7	19 ± 6	20 ± 8	38 ± 19	41 ± 20	33 ± 11	41 ± 18	40 ± 15	34 ± 25	22 ± 10	27 ± 14	19 ± 9
La Crouzille	17 ± 11	25 ± 26	24 ± 15	49 ± 41	32 ± 16	28 ± 24	34 ± 58	22 ± 12	36 ± 25	31 ± 33	20 ± 13	16 ± 13
La Hague	51 ± 50	38 ± 20	28 ± 11	30 ± 19	30 ± 22	30 ± 27	32 ± 27	32 ± 40	23 ± 11	24 ± 16	39 ± 21	40 ± 19
Brotonne	18 ± 11	18 ± 8	21 ± 12	31 ± 18	37 ± 21	37 ± 25	38 ± 30	31 ± 19	38 ± 18	32 ± 22	26 ± 17	26 ± 12

Tableau 12-16 : Taux de changement moyens (%.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de dépôts humides moyens mensuels en ions nss-SO₄²⁻ sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement (%.an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	+ 1,9	+ 5,9	- 4,3	- 5,3 *	- 3,7	- 3,2	- 3,6	- 3,8	- 4,6 *	0	- 1,9	- 1,8
Revin	+ 2,5	+ 6,1	+ 2,5	+ 0,4	+ 2,6	- 4,8 *	+ 5,7	+ 3,7	- 5,6	ns	- 0,5	+ 6,3
Morvan	+ 9,4	- 4,0	- 6,8 *	- 5,4	- 3,3	- 3,9 ⁺	- 0,5	0	- 1,9	- 4,0	- 3,2	- 1,0
Bonnevaux	- 1,5	- 5,4	- 8,4 *	- 6,8	+ 8,8	- 11,0 **	- 7,1	+ 22,2	- 3,2	- 10,6	- 2,9	- 2,8
Montandon	+ 10,6	- 6,4	- 7,0	- 5,7	+ 12,0	- 3,5	- 3,2	+ 14,9	- 6,1	+ 9,4	- 6,6	+ 9,7
Le Casset	- 1,6	- 5,0	- 6,4	+ 20,8 *	- 3,6	- 2,4	+ 3,2	- 1,8	- 1,7	- 1,0	+ 2,1	- 3,1
Iraty	+ 3,8	+ 3,4	- 4,4	+ 27,7	- 3,1	+ 4,3	+ 2,0	+ 12,0	- 2,8	- 0,5	+ 7,5	+ 2,4
P.Vieille	- 4,0	- 2,4	ns	- 2,6	+ 4,2	+ 5,7	- 4,6 ⁺	- 3,6	- 5,8 ⁺	- 4,0	- 4,9	+ 7,7
La Crouzille	- 4,8	- 6,1	- 2,9	- 3,8	- 3,9	- 4,1	+ 2,5	+ 0,3	- 2,9	- 5,3	- 4,1	- 4,2
La Hague	- 3,9	- 1,5	- 1,6	+ 0,4	+ 2,6	- 4,9	- 1,5	- 0,5	- 3,4	+ 11,7	+ 13,4	- 2,4
Brotonne	- 1,3	0	+ 1,0	- 3,6	+ 3,0	ns	- 3,8	ns	0	- 2,3	- 1,8	+ 3,4

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; 0,01** ; 0,05* ; 0,1⁺ ; > 0,1.

Tableau 12-17 : Concentrations moyennes mensuelles, et écarts types, en ions NO_3^- (mgN.L^{-1}) dans les précipitations recueillies au sein des stations MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Concentrations moyennes mensuelles en ions NO_3^- (mgN.L^{-1})											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	0,20 ± 0,07	0,44 ± 0,35	0,48 ± 0,27	0,73 ± 0,47	0,43 ± 0,14	0,38 ± 0,10	0,30 ± 0,07	0,35 ± 0,12	0,30 ± 0,13	0,23 ± 0,06	0,29 ± 0,15	0,24 ± 0,09
Revin	0,34 ± 0,19	0,47 ± 0,30	0,56 ± 0,33	0,54 ± 0,17	0,56 ± 0,26	0,44 ± 0,17	0,36 ± 0,08	0,41 ± 0,18	0,41 ± 0,15	0,29 ± 0,08	0,37 ± 0,10	0,31 ± 0,11
Morvan	0,25 ± 0,15	0,27 ± 0,19	0,52 ± 0,47	0,44 ± 0,18	0,42 ± 0,30	0,37 ± 0,19	0,31 ± 0,10	0,36 ± 0,14	0,28 ± 0,15	0,20 ± 0,07	0,23 ± 0,12	0,20 ± 0,10
Bonnevaux	0,17 ± 0,04	0,29 ± 0,16	0,47 ± 0,37	0,43 ± 0,12	0,35 ± 0,13	0,28 ± 0,08	0,28 ± 0,08	0,27 ± 0,06	0,20 ± 0,10	0,16 ± 0,05	0,15 ± 0,07	0,11 ± 0,04
Montandon	0,19 ± 0,06	0,47 ± 0,34	0,32 ± 0,15	0,45 ± 0,20	0,35 ± 0,16	0,37 ± 0,13	0,38 ± 0,12	0,35 ± 0,10	0,25 ± 0,07	0,17 ± 0,05	0,25 ± 0,11	0,21 ± 0,09
Le Casset	0,10 ± 0,06	0,14 ± 0,07	0,27 ± 0,13	0,27 ± 0,14	0,24 ± 0,08	0,29 ± 0,09	0,35 ± 0,15	0,33 ± 0,15	0,17 ± 0,05	0,13 ± 0,05	0,09 ± 0,05	0,11 ± 0,05
Iraty	0,27 ± 0,35	0,63 ± 1,15	0,46 ± 0,35	0,30 ± 0,16	0,31 ± 0,13	0,33 ± 0,14	0,37 ± 0,18	0,42 ± 0,14	0,29 ± 0,09	0,25 ± 0,22	0,21 ± 0,20	0,19 ± 0,08
P.Vieille	0,20 ± 0,09	0,24 ± 0,14	0,37 ± 0,23	0,36 ± 0,16	0,32 ± 0,08	0,41 ± 0,16	0,38 ± 0,11	0,43 ± 0,18	0,33 ± 0,10	0,23 ± 0,08	0,20 ± 0,09	0,21 ± 0,09
La Crouzille	0,27 ± 0,16	0,45 ± 0,47	0,51 ± 0,59	0,32 ± 0,15	0,30 ± 0,09	0,40 ± 0,33	0,32 ± 0,26	0,28 ± 0,09	0,31 ± 0,16	0,21 ± 0,08	0,25 ± 0,22	0,21 ± 0,11
La Hague	0,57 ± 0,74	0,52 ± 0,61	0,44 ± 0,19	0,46 ± 0,27	0,61 ± 0,60	0,50 ± 0,30	0,45 ± 0,33	0,49 ± 0,47	0,38 ± 0,20	0,26 ± 0,11	0,33 ± 0,21	0,28 ± 0,16
Brotonne	0,21 ± 0,13	0,28 ± 0,20	0,39 ± 0,23	0,52 ± 0,31	0,59 ± 0,39	0,40 ± 0,22	0,39 ± 0,18	0,44 ± 0,29	0,30 ± 0,09	0,21 ± 0,06	0,23 ± 0,09	0,17 ± 0,07

Tableau 12-18 : Taux de changement moyens ($\%.\text{an}^{-1}$) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de concentrations moyennes mensuelles en ions NO_3^- sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement ($\%.\text{an}^{-1}$)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	+ 5,9 ⁺	+ 4,4	- 4,4 [*]	- 3,1	- 3,0 ⁺	+ 1,7	0	- 0,4	- 1,3	0	+ 0,8	+ 0,8
Revin	- 1,5	- 1,8	+ 2,7	- 3,8 ⁺	- 3,6 ⁺	+ 0,5	- 2,7 [*]	+ 0,3	- 1,4	- 0,4	- 1,0	0
Morvan	+ 2,9	- 3,3	- 6,5 [*]	- 1,8	- 2,6	+ 1,5	- 0,4	+ 1,0	+ 4,1	- 0,6	+ 1,6	- 1,8
Bonnevaux	- 2,0	- 1,0	- 5,6	- 3,4	- 7,8 ^{**}	- 5,8	- 2,0	- 0,9	+ 13,5	- 5,0	+ 6,4	+ 30,0 ⁺
Montandon	+ 7,4	+ 16,2	- 1,9	+ 7,6	+ 1,2	+ 5,5	+ 7,1	+ 15,9	+ 9,5	+ 13,9	- 4,6	+ 16,7
Le Casset	0	- 3,3	- 3,2	+ 4,0	- 3,9	+ 6,5 ⁺	0	+ 2,5	0	0	+ 18,2	+ 4,2
Iraty	- 3,2	- 2,2	- 6,6 ⁺	+ 7,4	- 2,4	+ 2,5	ns	- 2,0	- 3,0 [*]	- 1,6	- 2,8	- 1,3
P.Vieille	+ 5,9	+ 15,3	- 5,0	+ 6,4	- 0,6	- 2,3	- 1,7	+ 5,4	+ 0,6	- 3,1	- 0,8	+ 6,5
La Crouzille	- 0,8	- 5,4 ⁺	- 3,4	- 1,3	+ 0,6	+ 9,9	+ 2,9	+ 3,3	+ 12,5	0	- 5,0 ⁺	- 2,3
La Hague	- 2,9	- 5,5	- 2,8	+ 3,6	0	- 3,0	+ 2,8	ns	- 6,7 [*]	- 4,9 [*]	- 2,5	- 4,2
Brotonne	+ 2,3	- 4,7	- 4,1	- 3,6 ⁺	- 3,7	+ 8,7	+ 0,5	+ 7,4	+ 2,5	- 1,0	+ 5,3	+ 4,3

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; $0,01$ **; $0,05$ *; $0,1$ +; $> 0,1$.

Tableau 12-19 : Dépôts humides moyens mensuels, et écarts types, en ions NO_3^- ($\text{mgN.m}^2.\text{an}^{-1}$) dans les stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Dépôts humides moyens mensuels en ions NO_3^- ($\text{mgN.m}^2.\text{an}^{-1}$)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	26 ± 17	35 ± 26	46 ± 28	57 ± 25	48 ± 20	37 ± 16	39 ± 14	28 ± 14	35 ± 17	34 ± 19	38 ± 10	39 ± 19
Revin	27 ± 17	28 ± 22	30 ± 16	34 ± 15	26 ± 13	33 ± 17	29 ± 14	29 ± 17	32 ± 15	30 ± 13	35 ± 14	33 ± 17
Morvan	14 ± 11	18 ± 10	25 ± 18	34 ± 21	30 ± 17	23 ± 13	26 ± 12	24 ± 10	24 ± 11	21 ± 11	23 ± 9	19 ± 13
Bonnevaux	15 ± 13	24 ± 14	33 ± 14	44 ± 13	46 ± 27	41 ± 23	39 ± 20	26 ± 14	27 ± 16	29 ± 18	23 ± 12	19 ± 16
Montandon	12 ± 6	13 ± 7	19 ± 11	42 ± 10	34 ± 14	29 ± 10	50 ± 13	33 ± 14	30 ± 12	22 ± 10	22 ± 8	16 ± 3
Le Casset	4 ± 4	5 ± 4	9 ± 7	11 ± 6	14 ± 5	19 ± 6	15 ± 7	18 ± 10	13 ± 10	11 ± 7	5 ± 4	3 ± 3
Iraty	9 ± 6	15 ± 8	28 ± 29	25 ± 16	37 ± 18	24 ± 12	28 ± 18	31 ± 22	37 ± 30	23 ± 11	23 ± 17	11 ± 10
P.Vieille	11 ± 6	12 ± 7	14 ± 8	26 ± 12	22 ± 5	18 ± 7	23 ± 10	20 ± 7	20 ± 17	13 ± 7	16 ± 6	12 ± 6
La Crouzille	11 ± 6	17 ± 13	15 ± 9	30 ± 27	21 ± 8	15 ± 12	19 ± 32	13 ± 7	25 ± 18	20 ± 17	14 ± 7	11 ± 8
La Hague	19 ± 9	25 ± 14	19 ± 6	23 ± 17	24 ± 19	14 ± 7	51 ± 12	17 ± 8	21 ± 17	22 ± 11	30 ± 18	28 ± 13
Brotonne	8 ± 4	9 ± 4	11 ± 10	23 ± 13	25 ± 14	20 ± 16	22 ± 18	16 ± 12	21 ± 12	15 ± 8	15 ± 11	13 ± 4

Tableau 12-20 : Taux de changement moyens ($\%.\text{an}^{-1}$) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de dépôts humides moyens mensuels en ions NO_3^- sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement ($\%.\text{an}^{-1}$)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	+ 8,4	+ 12,5*	+ 0,4	- 3,3	- 0,6	- 0,4	+ 0,6	- 2,4	- 4,0	+ 4,0	+ 3,0 ⁺	ns
Revin	+ 9,2	+ 16,9 ⁺	+ 17,9 ⁺	+ 3,3	+ 6,3	- 2,6	+ 7,8	+ 5,0	- 3,4	+ 1,8	+ 3,3	+ 13,3 ⁺
Morvan	+ 42,9*	ns	- 6,0*	- 1,5	- 2,2	- 3,8	+ 0,4	+ 2,6	- 1,3	- 2,7	+ 0,6	- 0,4
Bonnevaux	+ 1,2	- 3,4	- 6,9*	- 4,0	+ 15,3	- 11,0*	+ 7,1	+ 46,4	+ 2,0	- 11,0	+ 9,7	- 3,0
Montandon	+ 16,3	- 5,7	- 7,0	- 4,3	+ 13,1	- 0,6	- 0,8	+ 14,4	- 4,4	+ 12,1	- 3,9	+ 9,5
Le Casset	+ 10,0	- 4,7	- 2,7	+ 37,9*	- 1,0	- 0,6	+ 4,9	+ 4,3	+ 2,0	+ 0,9	+ 34,5	+ 4,5
Iraty	+ 10,3	+ 6,2	- 4,9	+ 12,3*	- 2,9	+ 11,3*	+ 6,5	+ 7,7	- 2,0	+ 3,2	+ 12,1	+ 5,1
P.Vieille	- 2,9	+ 6,6	+ 7,0	+ 0,6	+ 3,2	+ 3,0	- 4,9	+ 0,8	- 5,4	- 3,6	- 4,1	- 1,1
La Crouzille	+ 0,9	- 5,0	- 1,1	- 2,0	- 2,5	- 1,7	+ 14,4	- 1,1	+ 0,9	- 2,5	- 2,0	- 4,6
La Hague	+ 5,5	- 5,0	ns	- 0,8	ns	- 2,0	+ 0,4	+ 1,3	- 6,1	+ 1,2	+ 8,0	- 4,8
Brotonne	+ 7,8	- 1,5	+ 9,5	- 2,0	+ 8,5	+ 7,6	ns	+ 18,3	+ 4,9	0	+ 5,2	+ 9,4

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; $0,01$ **; $0,05$ *; $0,1$ +; $> 0,1$.

Tableau 12-21 : Concentrations moyennes mensuelles, et écarts types, en ions NH_4^+ (mgN.L^{-1}) dans les précipitations recueillies au sein des stations MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Concentrations moyennes mensuelles en ions NH_4^+ (mgN.L^{-1})											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	0,25 ± 0,14	0,76 ± 0,65	1,00 ± 0,68	1,21 ± 0,61	0,79 ± 0,42	0,71 ± 0,33	0,48 ± 0,21	0,64 ± 0,50	0,43 ± 0,21	0,30 ± 0,15	0,33 ± 0,24	0,29 ± 0,20
Revin	0,45 ± 0,35	1,02 ± 1,14	1,53 ± 0,98	1,14 ± 0,47	1,07 ± 0,69	0,73 ± 0,29	0,70 ± 0,55	0,76 ± 0,47	0,57 ± 0,27	0,43 ± 0,18	0,58 ± 0,39	0,43 ± 0,25
Morvan	0,45 ± 0,28	0,58 ± 0,51	1,15 ± 0,93	0,83 ± 0,38	0,84 ± 0,66	0,88 ± 0,57	0,71 ± 0,44	0,74 ± 0,34	0,52 ± 0,24	0,38 ± 0,28	0,43 ± 0,58	0,35 ± 0,23
Bonnevaux	0,27 ± 0,17	0,53 ± 0,45	0,86 ± 0,57	0,84 ± 0,27	0,83 ± 0,70	0,76 ± 0,32	0,69 ± 0,30	0,88 ± 0,61	0,45 ± 0,19	0,33 ± 0,15	0,37 ± 0,32	0,19 ± 0,11
Montandon	0,18 ± 0,05	0,37 ± 0,11	0,37 ± 0,23	0,64 ± 0,37	0,44 ± 0,28	0,53 ± 0,24	0,50 ± 0,23	0,50 ± 0,21	0,26 ± 0,10	0,16 ± 0,05	0,15 ± 0,05	0,18 ± 0,11
Le Casset	0,49 ± 1,18	0,18 ± 0,19	0,35 ± 0,42	0,38 ± 0,30	0,39 ± 0,23	0,45 ± 0,19	0,55 ± 0,37	0,53 ± 0,23	0,26 ± 0,17	0,22 ± 0,25	0,27 ± 0,69	0,12 ± 0,11
Iraty	0,41 ± 0,50	0,91 ± 1,42	0,63 ± 0,47	0,50 ± 0,36	0,61 ± 0,42	0,81 ± 0,47	0,89 ± 0,72	0,82 ± 0,48	0,70 ± 0,57	0,41 ± 0,43	0,33 ± 0,37	0,54 ± 0,83
P.Vieille	0,21 ± 0,13	0,31 ± 0,17	0,53 ± 0,29	0,54 ± 0,45	0,46 ± 0,21	0,76 ± 0,51	0,53 ± 0,18	0,63 ± 0,24	0,44 ± 0,20	0,39 ± 0,38	0,19 ± 0,08	0,19 ± 0,08
La Crouzille	0,53 ± 0,47	0,76 ± 0,89	0,67 ± 0,45	0,67 ± 0,48	0,62 ± 0,31	0,87 ± 0,60	0,86 ± 0,51	1,24 ± 1,75	0,61 ± 0,29	0,40 ± 0,33	0,62 ± 1,01	0,35 ± 0,25
La Hague	0,60 ± 0,53	0,92 ± 1,28	0,79 ± 0,42	0,65 ± 0,43	0,80 ± 0,80	0,87 ± 0,55	2,68 ± 6,45	0,82 ± 1,00	0,74 ± 0,70	0,48 ± 0,40	0,41 ± 0,33	0,29 ± 0,15
Brotonne	0,41 ± 0,21	0,61 ± 0,44	1,11 ± 0,73	1,00 ± 0,68	1,04 ± 0,68	0,83 ± 0,49	1,22 ± 1,52	0,92 ± 0,50	0,59 ± 0,30	0,40 ± 0,25	0,41 ± 0,30	0,34 ± 0,20

Tableau 12-22 : Taux de changement moyens ($\%.\text{an}^{-1}$) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de concentrations moyennes mensuelles en ions NH_4^+ sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement ($\%.\text{an}^{-1}$)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	- 2,8	- 5,5	- 5,6 *	- 4,5	- 6,2 **	- 2,6 +	- 3,6 +	- 2,9	- 6,0 **	- 3,9	- 5,0	- 5,3 *
Revin	- 4,9 *	- 5,0 +	- 3,7	- 3,9 *	- 5,9 **	- 3,2	- 6,1 **	- 4,3	- 4,1	- 4,0	- 6,2 *	- 3,4
Morvan	- 4,8	- 5,4	- 6,9 **	- 4,8 *	- 7,1 **	- 5,5	- 4,9 **	- 3,4	- 5,6 *	- 6,7 *	- 6,6 *	- 6,6 *
Bonnevaux	- 8,2 *	+ 2,7	- 3,6	- 5,4	- 11,7 *	- 8,6	- 5,8	- 11,1 *	- 6,9	- 11,8 *	- 9,1	- 7,4
Montandon	- 3,8	+ 5,4	- 7,4	+ 17,9	+ 11,1	+ 12,6	+ 14,3	ns	+ 12,0	ns	- 4,7	+ 8,3
Le Casset	- 7,0 **	- 8,0 **	- 6,0 *	- 5,6	- 6,9 **	- 1,0	- 5,8 *	- 2,7	- 6,7 *	- 6,8 *	- 7,0 *	- 8,7 ***
Iraty	- 6,0	- 6,9 +	- 6,5 **	+ 6,5	- 6,7 **	- 4,0	- 4,6	- 4,3 +	- 7,3 **	- 5,1 *	- 6,0 +	- 6,7
P.Vieille	- 2,1	- 3,0	- 2,7	- 1,8	- 4,8	- 1,0	- 3,3	- 2,0	- 2,3	- 6,7 +	- 1,6	+ 11,1
La Crouzille	- 4,8	- 6,4	- 5,9 **	- 6,7 *	- 5,5 *	- 4,0	+ 3,1	+ 9,2	- 1,8	- 4,8	- 7,6 **	- 6,9 *
La Hague	- 6,0 *	- 5,5 *	- 5,8 +	- 1,9	- 5,4 *	- 6,9 **	- 6,4	- 5,3 *	- 7,8 **	- 8,7 **	- 7,0 *	- 5,1
Brotonne	- 5,6 *	- 4,5	- 6,5 *	- 5,4 *	- 6,8 **	- 3,8	- 6,3 ***	- 3,6	- 5,8 ***	- 5,3 +	- 7,3 **	- 5,9 *

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; $0,01$ **; $0,05$ *; $0,1$ +; $> 0,1$.

Tableau 12-23 : Dépôts humides moyens mensuels, et écarts types, en ions NH_4^+ ($\text{mgN.m}^2.\text{an}^{-1}$) dans les stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Dépôts humides moyens mensuels en ions NH_4^+ ($\text{mgN.m}^2.\text{an}^{-1}$)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	36 ± 35	51 ± 25	90 ± 62	98 ± 57	88 ± 52	68 ± 37	64 ± 38	45 ± 24	52 ± 32	46 ± 37	42 ± 24	46 ± 41
Revin	38 ± 29	47 ± 35	79 ± 39	67 ± 22	44 ± 18	56 ± 32	52 ± 33	46 ± 26	46 ± 24	42 ± 18	49 ± 32	41 ± 23
Morvan	30 ± 36	37 ± 28	59 ± 50	63 ± 40	62 ± 49	59 ± 51	59 ± 41	47 ± 17	51 ± 40	50 ± 59	41 ± 36	39 ± 42
Bonnevaux	27 ± 27	35 ± 17	64 ± 32	86 ± 29	102 ± 68	113 ± 81	96 ± 58	68 ± 28	67 ± 48	58 ± 40	46 ± 22	37 ± 45
Montandon	11 ± 4	15 ± 11	28 ± 8	57 ± 12	42 ± 22	39 ± 11	65 ± 20	47 ± 18	31 ± 12	21 ± 10	14 ± 3	14 ± 7
Le Casset	6 ± 8	5 ± 7	11 ± 11	14 ± 8	24 ± 14	30 ± 12	22 ± 12	32 ± 24	21 ± 25	18 ± 29	20 ± 60	5 ± 9
Iraty	17 ± 25	21 ± 9	43 ± 42	39 ± 29	82 ± 84	56 ± 32	53 ± 31	50 ± 24	72 ± 59	38 ± 30	40 ± 48	20 ± 31
P.Vieille Ile	11 ± 5	15 ± 7	21 ± 12	35 ± 20	30 ± 8	33 ± 16	33 ± 19	31 ± 13	28 ± 30	19 ± 19	15 ± 6	11 ± 5
La Crouzille	25 ± 36	27 ± 22	27 ± 19	60 ± 55	46 ± 36	41 ± 42	42 ± 56	54 ± 70	51 ± 34	41 ± 62	26 ± 18	20 ± 22
La Hague	26 ± 17	42 ± 48	33 ± 13	32 ± 24	29 ± 25	25 ± 21	29 ± 24	27 ± 17	31 ± 25	33 ± 21	31 ± 18	31 ± 19
Brotonne	20 ± 18	21 ± 13	29 ± 21	41 ± 26	45 ± 32	42 ± 37	61 ± 72	43 ± 42	39 ± 20	27 ± 22	25 ± 21	24 ± 14

Tableau 12-24 : Taux de changement moyens ($\%.\text{an}^{-1}$) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de dépôts humides moyens mensuels en ions NH_4^+ sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement ($\%.\text{an}^{-1}$)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	- 3,1	+ 5,3	- 4,4	- 2,5	- 3,1	- 5,0	- 4,1	- 4,4	- 6,1 *	- 1,7	- 5,6 *	- 4,9
Revin	- 1,4	+ 5,4	ns	+ 3,7	+ 1,9	- 5,2 **	- 3,1	+ 1,1	- 4,9 +	- 1,2	- 4,2 *	+ 2,4
Morvan	+ 6,5	- 2,0	- 6,8 *	- 5,9 +	- 5,2	- 7,6 **	- 4,4	- 3,0	- 6,9 *	- 6,3 *	- 6,5 **	- 6,5 *
Bonnevaux	- 4,7	- 6,2	- 6,2	- 6,5 +	+ 1,8	- 13,5 **	- 8,1	- 1,2	- 10,9	- 13,1 *	- 10,7 +	- 12,1
Montandon	+ 8,8	- 6,0	- 6,3	+ 8,9	+ 14,5	+ 2,3	+ 8,0	+ 21,0	+ 0,9	+ 24,1	- 4,2	+ 14,3
Le Casset	- 7,4 +	- 5,7 *	- 6,9	- 2,6	- 5,5	- 4,4 *	- 2,6	- 2,4	- 4,0	- 5,5	- 5,5	- 8,0 **
Iraty	- 2,4	- 1,6	- 5,9	+ 19,1 +	- 6,2 **	- 2,8	+ 1,9	+ 5,2	- 5,7	- 2,8	- 1,2	ns
P.Vieille Ile	- 5,4	- 1,8	+ 5,2	- 4,5	- 3,2	+ 9,5	- 5,8	+ 1,3	- 5,2	- 5,7	- 4,4 *	- 4,0
La Crouzille	0	- 3,1	- 5,7	- 6,4	- 6,3 *	- 6,2	+ 2,7	+ 1,6	- 4,7	- 4,9	- 7,2 **	- 5,7
La Hague	ns	- 3,5 +	- 3,7	- 1,9	- 4,0	- 5,9	- 6,0	- 5,1	- 7,2	- 4,9	- 4,1	- 5,4
Brotonne	- 3,1	ns	ns	- 4,5	- 0,7	- 3,4	- 5,9 *	- 2,1	- 4,9 +	- 6,0 *	- 6,5 *	- 4,2

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; $0,01$ **; $0,05$ *; $0,1$ +; $> 0,1$.

Tableau 12-25 : Concentrations moyennes mensuelles, et écarts types, en ions nss-Ca²⁺ (mg.L⁻¹) dans les précipitations recueillies au sein des stations MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Concentrations moyennes mensuelles en ions nss-Ca ²⁺ (mg.L ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	0,48 ± 1,37	0,17 ± 0,13	0,35 ± 0,27	0,32 ± 0,34	0,32 ± 0,23	0,33 ± 0,21	0,26 ± 0,12	0,38 ± 0,37	0,16 ± 0,06	0,14 ± 0,08	0,10 ± 0,10	0,09 ± 0,05
Revin	0,47 ± 1,15	0,25 ± 0,19	0,58 ± 0,53	0,40 ± 0,19	0,51 ± 0,25	0,33 ± 0,19	0,30 ± 0,18	0,38 ± 0,17	0,30 ± 0,25	0,17 ± 0,07	0,19 ± 0,15	0,15 ± 0,13
Morvan	0,23 ± 0,24	0,22 ± 0,19	0,35 ± 0,28	0,80 ± 1,44	0,32 ± 0,18	0,43 ± 0,36	0,44 ± 0,33	0,44 ± 0,17	0,33 ± 0,14	0,33 ± 0,36	0,14 ± 0,12	0,15 ± 0,14
Bonnevaux	0,28 ± 0,24	0,69 ± 0,77	0,66 ± 0,49	0,48 ± 0,20	0,48 ± 0,35	0,43 ± 0,35	0,50 ± 0,29	0,62 ± 0,32	0,29 ± 0,18	0,59 ± 0,32	0,24 ± 0,19	0,13 ± 0,11
Montandon	0,06 ± 0,03	0,17 ± 0,13	0,24 ± 0,13	0,42 ± 0,22	0,32 ± 0,12	0,41 ± 0,18	0,72 ± 0,45	0,45 ± 0,23	0,18 ± 0,06	0,15 ± 0,06	0,12 ± 0,07	0,11 ± 0,04
Le Casset	0,29 ± 0,22	0,55 ± 0,49	0,69 ± 0,47	2,32 ± 4,11	0,92 ± 0,64	0,96 ± 0,65	1,22 ± 1,01	1,01 ± 0,74	0,40 ± 0,26	0,71 ± 0,91	0,42 ± 0,28	0,46 ± 0,36
Iraty	0,85 ± 1,80	0,82 ± 1,02	1,28 ± 1,92	0,56 ± 0,64	0,72 ± 0,26	0,88 ± 0,56	1,24 ± 1,00	1,06 ± 0,58	0,47 ± 0,20	0,44 ± 0,61	0,26 ± 0,28	0,47 ± 0,98
P.Vieille	0,14 ± 0,06	0,24 ± 0,15	0,36 ± 0,22	0,48 ± 0,40	0,69 ± 0,56	0,77 ± 0,43	0,79 ± 0,46	0,87 ± 0,47	0,45 ± 0,37	0,33 ± 0,31	0,24 ± 0,20	0,21 ± 0,17
La Crouzille	0,16 ± 0,09	0,21 ± 0,11	0,86 ± 1,79	0,74 ± 1,07	0,49 ± 0,33	0,81 ± 1,35	0,59 ± 0,48	0,55 ± 0,72	0,31 ± 0,15	0,29 ± 0,45	0,22 ± 0,16	0,17 ± 0,16
La Hague	0,60 ± 0,56	0,42 ± 0,23	0,57 ± 0,28	0,38 ± 0,21	0,49 ± 0,37	0,46 ± 0,38	1,50 ± 4,14	0,57 ± 0,59	0,26 ± 0,14	0,36 ± 0,20	0,29 ± 0,14	0,33 ± 0,29
Brotonne	0,16 ± 0,09	0,26 ± 0,18	0,54 ± 0,52	0,30 ± 0,17	0,36 ± 0,22	0,46 ± 0,43	0,36 ± 0,18	0,42 ± 0,21	0,26 ± 0,12	0,19 ± 0,14	0,20 ± 0,14	0,14 ± 0,08

Tableau 12-26 : Taux de changement moyens (%.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de concentrations moyennes mensuelles en ions nss-Ca²⁺ sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement (%.an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	- 4,3	- 1,0	- 7,1 **	- 2,7 *	- 3,4	+ 27,9 *	- 1,4	- 5,1	- 3,4 +	0	+ 9,4	- 2,0
Revin	- 4,0	ns	- 1,7	- 2,3	- 2,6	+ 10,8 *	- 2,8	- 1,5	- 1,4	- 0,6	+ 7,1	0
Morvan	- 4,6	- 5,1	- 6,8	ns	- 1,6	+ 7,0	+ 1,0	ns	ns	+ 2,3	+ 6,7	+ 3,0
Bonnevaux	+ 28,6	- 1,9	- 3,7	- 0,5	- 6,5	+ 6,5	+ 5,0	- 9,6 *	- 0,9	+ 11,8	+ 1,2	ns
Montandon	+ 3,2	- 6,7	+ 8,8	- 1,3	+ 7,7	+ 8,4	+ 13,9	+ 12,2	- 5,3	+ 8,3	0	+ 1,5
Le Casset	- 0,8	- 3,0	- 2,3	+ 7,1 *	+ 8,5	+ 1,1	+ 16,8 *	+ 5,6	- 1,2	- 3,3	+ 7,2	ns
Iraty	- 5,6	- 6,4	- 1,5	+ 3,7	+ 0,6	+ 7,2	- 1,8	- 3,7	- 4,4 *	ns	+ 1,4	- 3,3
P.Vieille	+ 6,4	- 4,9	- 3,3	+ 5,3	ns	+ 13,1	- 5,8	+ 11,7	- 2,9	- 6,8 +	- 2,8	- 4,9
La Crouzille	- 3,1	- 4,4	- 5,6	+ 4,7	+ 13,1	+ 7,6 +	+ 2,6	+ 3,5	ns	+ 1,6	- 5,2	+ 7,8
La Hague	- 6,8 *	- 3,5	- 5,2 *	+ 1,7	- 4,5	- 2,5	- 3,7	- 6,4	- 4,9 +	- 2,8	- 4,9 *	- 3,7
Brotonne	- 2,4	- 4,4	- 4,9	+ 0,8	+ 3,0	+ 9,9	- 1,3	- 2,8	- 3,3	+ 2,1	- 1,3	+ 7,5

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; 0,01 **; 0,05 *; 0,1+; > 0,1.

Tableau 12-27 : Dépôts humides moyens mensuels, et écarts types, en ions nss-Ca²⁺ (mg.m².an⁻¹) dans les stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Dépôts humides moyens mensuels en ions nss-Ca ²⁺ (mg.m ² .an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	22 ± 38	15 ± 11	29 ± 18	22 ± 10	35 ± 19	30 ± 20	32 ± 17	24 ± 16	19 ± 9	18 ± 11	12 ± 7	15 ± 16
Revin	15 ± 10	17 ± 18	26 ± 17	22 ± 8	26 ± 17	23 ± 9	22 ± 10	24 ± 12	25 ± 20	17 ± 8	17 ± 11	16 ± 14
Morvan	8 ± 5	15 ± 16	18 ± 13	60 ± 120	28 ± 24	27 ± 29	41 ± 42	30 ± 11	34 ± 26	28 ± 19	13 ± 6	14 ± 12
Bonnevaux	17 ± 18	36 ± 24	41 ± 24	47 ± 12	79 ± 88	50 ± 22	59 ± 23	54 ± 31	43 ± 34	96 ± 59	33 ± 26	25 ± 38
Montandon	4 ± 2	5 ± 3	18 ± 14	42 ± 28	32 ± 16	31 ± 12	91 ± 35	41 ± 21	23 ± 12	18 ± 4	12 ± 8	9 ± 3
Le Casset	8 ± 7	26 ± 54	23 ± 24	96 ± 188	61 ± 56	61 ± 38	55 ± 36	60 ± 66	39 ± 53	80 ± 168	20 ± 12	12 ± 9
Iraty	35 ± 84	23 ± 13	58 ± 69	42 ± 38	97 ± 63	76 ± 65	86 ± 97	76 ± 61	56 ± 46	29 ± 17	33 ± 30	12 ± 8
P.Vieille	9 ± 6	11 ± 5	13 ± 6	33 ± 21	58 ± 60	33 ± 18	44 ± 28	42 ± 23	32 ± 43	16 ± 15	17 ± 8	11 ± 6
La Crouzille	7 ± 8	14 ± 16	20 ± 15	47 ± 36	32 ± 18	22 ± 15	31 ± 55	22 ± 23	27 ± 25	15 ± 7	15 ± 13	11 ± 15
La Hague	38 ± 41	26 ± 18	23 ± 10	16 ± 8	18 ± 12	13 ± 10	27 ± 62	19 ± 11	14 ± 11	32 ± 20	27 ± 14	33 ± 22
Brotonne	7 ± 5	10 ± 5	11 ± 5	12 ± 6	18 ± 12	19 ± 21	19 ± 16	17 ± 13	18 ± 13	11 ± 8	12 ± 6	13 ± 12

Tableau 12-28 : Taux de changement moyens (%.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de dépôts humides moyens mensuels en ions nss-Ca²⁺ sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement (%.an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	- 3,6	+ 3,5	- 5,5	- 2,9	- 2,4	+ 4,9	- 1,3	- 1,2	- 4,5	- 1,1	+ 6,8	+ 0,7
Revin	+ 0,7	+ 6,9	+ 4,7	+ 7,2 *	+ 5,9	+ 2,8	+ 3,1	+ 2,2	- 4,9	+ 3,4	+ 8,7 +	+ 7,8
Morvan	+ 6,9	- 1,3	- 6,0 *	- 2,3	ns	- 2,0	+ 3,4	+ 0,8	- 4,6	- 1,2	ns	+ 5,5
Bonnevaux	+ 6,9	- 8,9	- 5,9 **	ns	+ 13,3	- 4,5	- 4,3	+ 5,1	- 9,2	- 7,2	- 3,9	ns
Montandon	+ 15,5	- 2,9	- 5,7	- 4,4	+ 11,0	+ 10,3	+ 8,0 *	+ 13,0	- 6,8 **	+ 6,3	- 2,8	+ 7,0
Le Casset	0	- 1,7	- 3,3	+ 14,7 *	+ 6,7	+ 4,0	+ 10,2 **	+ 2,4	+ 1,0	- 2,8	+ 6,4	- 2,9
Iraty	- 2,6	0	+ 2,0	+ 12,4 *	+ 3,6	+ 8,7	+ 3,9	+ 2,9	- 5,2	+ 4,5	+ 6,0 +	+ 1,0
P.Vieille	- 2,9	- 5,5 +	+ 9,2	+ 13,6	ns	+ 16,4	- 7,1 **	- 3,1	- 5,1	- 5,3	- 5,7 +	- 5,4
La Crouzille	- 3,0	- 2,9	- 1,2	+ 6,3	+ 5,3	+ 5,1	+ 6,0	+ 1,5	- 2,7	- 2,7	- 3,6	+ 2,0
La Hague	- 3,9	+ 2,2	- 4,8 *	ns	+ 9,9	+ 2,9	- 2,1	- 5,0 +	- 4,0	+ 6,6	+ 1,9	- 5,3
Brotonne	+ 5,7	- 1,3	+ 2,6	+ 2,2	+ 8,0	+ 8,4	ns	+ 2,6	- 1,0	+ 3,9	+ 8,5	+ 6,3

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; 0,01** ; 0,05* ; 0,1+ ; > 0,1.

Tableau 12-29 : Concentrations moyennes mensuelles, et écarts types, en ions nss-Mg²⁺ (mg.L⁻¹) dans les précipitations recueillies au sein des stations MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Concentrations moyennes mensuelles en ions nss-Mg ²⁺ (mg.L ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	0,07 ± 0,04	0,09 ± 0,07	0,14 ± 0,29	0,12 ± 0,25	0,05 ± 0,04	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,02	0,04 ± 0,02	0,03 ± 0,02	0,03 ± 0,02
Revin	0,15 ± 0,17	0,10 ± 0,06	0,13 ± 0,09	0,08 ± 0,04	0,08 ± 0,03	0,05 ± 0,02	0,05 ± 0,03	0,05 ± 0,02	0,07 ± 0,04	0,08 ± 0,04	0,08 ± 0,05	0,10 ± 0,08
Morvan	0,07 ± 0,06	0,09 ± 0,12	0,05 ± 0,04	0,05 ± 0,05	0,04 ± 0,04	0,04 ± 0,04	0,05 ± 0,03	0,04 ± 0,03	0,05 ± 0,04	0,06 ± 0,07	0,04 ± 0,06	0,05 ± 0,04
Bonnevaux	0,06 ± 0,02	0,12 ± 0,14	0,09 ± 0,06	0,08 ± 0,04	0,13 ± 0,14	0,04 ± 0,04	0,05 ± 0,04	0,08 ± 0,06	0,05 ± 0,03	0,12 ± 0,06	0,04 ± 0,03	0,05 ± 0,04
Montandon	0,03 ± 0,02	0,06 ± 0,04	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,02	0,04 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,02
Le Casset	0,05 ± 0,04	0,04 ± 0,03	0,05 ± 0,03	0,09 ± 0,09	0,08 ± 0,08	0,06 ± 0,04	0,10 ± 0,13	0,06 ± 0,04	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,03	0,04 ± 0,03	0,03 ± 0,04
Iraty	0,13 ± 0,24	0,15 ± 0,22	0,06 ± 0,04	0,08 ± 0,10	0,04 ± 0,02	0,08 ± 0,07	0,10 ± 0,07	0,08 ± 0,06	0,04 ± 0,02	0,06 ± 0,08	0,06 ± 0,09	0,06 ± 0,09
P.Vieille	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,04	0,04 ± 0,03	0,03 ± 0,02	0,04 ± 0,03	0,05 ± 0,04	0,04 ± 0,02	0,03 ± 0,04	0,03 ± 0,02	0,03 ± 0,03	0,03 ± 0,02	0,04 ± 0,02
La Crouzille	0,06 ± 0,07	0,06 ± 0,06	0,07 ± 0,13	0,04 ± 0,03	0,06 ± 0,04	0,09 ± 0,09	0,07 ± 0,07	0,08 ± 0,07	0,09 ± 0,11	0,07 ± 0,06	0,06 ± 0,06	0,05 ± 0,08
La Hague	0,13 ± 0,06	0,15 ± 0,10	0,09 ± 0,06	0,06 ± 0,04	0,07 ± 0,03	0,09 ± 0,08	0,42 ± 0,16	0,08 ± 0,04	0,11 ± 0,15	0,11 ± 0,10	0,11 ± 0,07	0,11 ± 0,14
Brotonne	0,05 ± 0,03	0,06 ± 0,06	0,06 ± 0,05	0,04 ± 0,02	0,12 ± 0,14	0,08 ± 0,11	0,06 ± 0,05	0,06 ± 0,05	0,05 ± 0,04	0,07 ± 0,05	0,04 ± 0,02	0,05 ± 0,05

Tableau 12-30 : Taux de changement moyens (%.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de concentrations moyennes mensuelles en ions nss-Mg²⁺ sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement (%.an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	- 4,4	- 3,7	- 7,1 **	- 2,1	- 4,2 *	0	0	0	0	0	0	+ 4,5
Revin	- 3,4	+ 7,6	- 4,2	0	0	+ 3,7	- 3,7 +	- 5,0 +	- 5,1 +	0	- 1,6	- 1,4
Morvan	- 7,0 **	- 7,7 **	- 7,2 **	- 4,6	- 6,1	- 0,6	- 5,4	- 6,6 **	- 8,0 **	- 5,5	- 7,4 *	- 8,8 *
Bonnevaux	- 4,0	- 5,1	+ 1,0	0	- 1,5	ns	- 2,9	+ 43,8	0	- 7,4	0	- 7,7
Montandon	+ 20,0	+ 12,5	0	0	0	- 6,2	+ 11,1	0	0	0	0	- 7,4
Le Casset	- 5,9 +	0	- 3,6	ns	0	+ 6,9	+ 8,0	0	0	- 4,4 *	+ 2,8	0
Iraty	- 8,5 *	- 7,8 **	- 4,8	- 4,0	- 1,0	+ 4,4	- 4,8	- 4,6	- 3,8	- 7,3 **	- 6,8 *	- 6,2
P.Vieille	- 5,8 +	- 6,7	- 7,5 *	+ 3,1	+ 16,7	+ 3,2	- 3,6	- 1,6	- 7,2 *	- 7,5	- 6,4	- 5,0
La Crouzille	- 5,7 +	- 7,1 *	- 4,6	+ 16,6	+ 2,4	ns	+ 42,0 +	0	+ 8,9	- 5,3	- 5,4	- 2,0
La Hague	- 5,2	- 2,7	- 4,1	+ 6,1	+ 1,9	+ 7,1	- 4,7	- 4,7 *	- 2,9	+ 0,6	- 3,0	+ 15,3
Brotonne	- 4,7 +	- 3,7	- 6,0 **	+ 1,6	- 4,3	- 1,4	- 6,4 *	- 6,2 +	- 5,0	- 5,1	- 3,9	- 3,0

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; 0,01 **; 0,05 *; 0,1+; > 0,1.

Tableau 12-31 : Dépôts humides moyens mensuels, et écarts types, en ions nss-Mg²⁺ (mg.m².an⁻¹) dans les stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Dépôts humides moyens mensuels en ions nss-Mg ²⁺ (mg.m ² .an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	7,98 ± 6,4	8,01 ± 5,9	10,63 ± 16,0	6,85 ± 9,2	6,58 ± 6,9	3,94 ± 2,2	3,82 ± 2,2	3,27 ± 2,2	4,86 ± 3,1	5,80 ± 5,2	4,65 ± 1,8	6,66 ± 6,5
Revin	17,88 ± 14,2	10,15 ± 10,6	7,91 ± 6,7	5,49 ± 3,0	4,09 ± 2,8	3,31 ± 1,8	3,58 ± 1,6	3,18 ± 1,7	6,29 ± 4,5	8,77 ± 6,0	7,33 ± 3,1	12,66 ± 13,5
Morvan	4,85 ± 6,5	4,91 ± 4,7	3,16 ± 3,3	3,84 ± 4,8	3,2 ± 3,5	2,43 ± 3,2	4,28 ± 4,5	2,96 ± 1,9	5,63 ± 5,9	6,06 ± 7,2	3,42 ± 3,7	6,42 ± 8,9
Bonnevaux	6,29 ± 6,2	10,58 ± 11,4	8,00 ± 8,2	8,42 ± 4,6	22,33 ± 40,4	5,58 ± 2,9	5,85 ± 2,1	8,71 ± 10,4	7,74 ± 9,6	22,42 ± 13,7	7,44 ± 8,4	8,17 ± 10,0
Montandon	1,95 ± 0,79	2,24 ± 2,0	2,08 ± 1,8	3,99 ± 2,5	3,2 ± 1,7	3,2 ± 1,9	4,78 ± 1,5	2,65 ± 0,6	3,42 ± 2,9	4,00 ± 2,2	2,64 ± 1,2	3,22 ± 1,6
Le Casset	1,46 ± 1,36	2,03 ± 3,5	1,76 ± 1,8	3,67 ± 4,4	5,60 ± 7,8	4,01 ± 2,7	3,55 ± 2,7	3,81 ± 3,3	2,63 ± 2,6	4,61 ± 5,7	1,89 ± 1,4	0,85 ± 0,7
Iraty	3,25 ± 3,85	3,80 ± 3,6	3,18 ± 2,7	4,07 ± 2,0	5,68 ± 5,1	5,33 ± 4,0	7,48 ± 6,9	5,18 ± 5,1	5,60 ± 5,3	5,78 ± 8,3	5,49 ± 6,3	2,17 ± 1,9
P.Vieille	1,84 ± 1,46	2,13 ± 2,0	1,59 ± 0,9	2,77 ± 2,5	3,38 ± 3,8	2,06 ± 1,3	2,11 ± 1,4	1,09 ± 2,8	2,64 ± 3,2	1,35 ± 1,1	2,95 ± 2,9	2,47 ± 1,9
La Crouzille	4,52 ± 8,69	3,75 ± 4,3	2,22 ± 2,9	3,51 ± 2,5	3,85 ± 3,0	2,72 ± 2,7	3,56 ± 5,1	3,87 ± 3,9	8,08 ± 10,3	6,83 ± 9,0	4,00 ± 3,1	3,90 ± 5,6
La Hague	26,70 ± 51,2	9,15 ± 7,8	4,18 ± 3,1	2,92 ± 2,8	3,19 ± 3,3	2,80 ± 2,2	4,67 ± 8,7	3,95 ± 2,8	7,10 ± 8,3	10,27 ± 11,3	10,81 ± 7,5	10,45 ± 11,5
Brotonne	2,69 ± 2,61	2,49 ± 1,9	1,76 ± 1,7	1,57 ± 1,2	2,21 ± 2,0	3,75 ± 2,9	3,52 ± 4,9	2,13 ± 1,6	3,42 ± 3,2	4,93 ± 5,2	2,57 ± 1,6	3,78 ± 4,1

Tableau 12-32 : Taux de changement moyens (%.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de dépôts humides moyens mensuels en ions nss-Mg²⁺ sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement (%.an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	- 3,5	+ 1,1	- 4,0	- 2,58	- 1,8	- 1,3	- 2,5	- 4,6	- 1,7	ns	0	+ 11,9
Revin	+ 2,2	+ 9,2	+ 3,0	+ 7,8 ⁺	+ 8,4 [*]	- 0,6	- 1,4	- 4,2	- 5,3	+ 1,4	+ 2,4	+ 7,1
Morvan	- 6,0	- 7,0	- 6,8 [*]	- 3,5	- 4,0	- 7,3 [*]	- 3,3	- 5,7 [*]	- 7,9 [*]	- 5,8 [*]	- 7,3 ^{**}	- 7,2 ⁺
Bonnevaux	- 3,0	- 9,1	- 4,4	+ 8,0	+ 38,9	+ 13,5	- 1,0	ns	- 8,2	- 10,3	+ 2,5	- 7,9
Montandon	+ 30,2	- 6,5	- 5,8	- 3,3	+ 22,0	- 6,9	+ 4,4	+ 7,6	- 6,6	- 3,2	- 2,4	+ 3,6
Le Casset	- 3,9	- 0,7	- 5,8	+ 11,3 ^{***}	+ 1,8	+ 4,6	+ 9,7 ^{**}	+ 1,0	0	- 3,0	+ 7,0	+ 0,8
Iraty	- 6,5	- 5,2	- 2,1	+ 3,8	- 0,6	+ 7,6	- 1,4	- 1,7	- 4,8	- 5,3	- 3,7	+ 7,6
P.Vieille	- 7,4 ⁺	- 0,7	- 5,9 ^{**}	+ 10,0	+ 25,5	+ 6,2	- 6,7 [*]	- 5,8	- 7,7 [*]	- 6,69	- 6,2 [*]	- 6,3
La Crouzille	- 5,7	- 6,8	- 1,8	+ 9,6	+ 1,1	+ 5,6	+ 10,2	+ 1,3	- 3,2	- 4,4	+ 1,0	- 5,0
La Hague	+ 2,9	+ 9,0	- 3,4	+ 6,2	+ 11,0 ⁺	+ 4,4	- 7,1	- 3,0	- 1,7	+ 8,3	+ 2,6	+ 1,6
Brotonne	- 3,3	- 0,7	- 4,4	+ 1,6	+ 5,5	- 2,7	- 6,7 [*]	- 5,0	- 2,9	- 4,2	- 2,1	ns

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; 0,01** ; 0,05* ; 0,1+ ; > 0,1.

Tableau 12-33 : Concentrations moyennes mensuelles, et écarts types, en ions nss-K⁺ (mg.L⁻¹) dans les précipitations recueillies au sein des stations MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Concentrations moyennes mensuelles en ions nss-K ⁺ (mg.L ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	0,06 ± 0,06	0,12 ± 0,15	0,15 ± 0,30	0,12 ± 0,25	0,08 ± 0,06	0,06 ± 0,04	0,03 ± 0,01	0,08 ± 0,12	0,03 ± 0,02	0,03 ± 0,03	0,04 ± 0,03	0,06 ± 0,07
Revin	0,07 ± 0,09	0,05 ± 0,04	0,06 ± 0,04	0,06 ± 0,04	0,07 ± 0,03	0,04 ± 0,03	0,04 ± 0,02	0,05 ± 0,02	0,06 ± 0,09	0,03 ± 0,02	0,05 ± 0,02	0,04 ± 0,02
Morvan	0,06 ± 0,07	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,04	0,08 ± 0,06	0,08 ± 0,06	0,09 ± 0,05	0,09 ± 0,08	0,06 ± 0,03	0,16 ± 0,17	0,25 ± 0,14	0,08 ± 0,14	0,03 ± 0,02
Bonnevaux	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,02	0,09 ± 0,17	0,08 ± 0,11	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,03	0,05 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Montandon	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,02	0,05 ± 0,03	0,06 ± 0,03	0,07 ± 0,02	0,05 ± 0,04	0,04 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01
Le Casset	0,07 ± 0,09	0,04 ± 0,03	0,10 ± 0,14	0,26 ± 0,43	0,09 ± 0,06	0,14 ± 0,26	0,31 ± 0,82	0,09 ± 0,06	0,04 ± 0,04	0,05 ± 0,12	0,12 ± 0,12	0,05 ± 0,04
Iraty	0,07 ± 0,11	0,11 ± 0,15	0,22 ± 0,42	0,04 ± 0,02	0,05 ± 0,02	0,07 ± 0,05	0,07 ± 0,08	0,06 ± 0,05	0,06 ± 0,09	0,03 ± 0,05	0,04 ± 0,05	0,10 ± 0,17
P.Vieille	0,04 ± 0,02	0,07 ± 0,05	0,07 ± 0,04	0,12 ± 0,04	0,10 ± 0,07	0,09 ± 0,08	0,05 ± 0,02	0,10 ± 0,09	0,06 ± 0,02	0,07 ± 0,03	0,05 ± 0,03	0,11 ± 0,12
La Cruzille	0,03 ± 0,02	0,04 ± 0,02	0,13 ± 0,26	0,09 ± 0,08	0,08 ± 0,03	0,11 ± 0,11	0,18 ± 0,25	0,19 ± 0,34	0,08 ± 0,07	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,03
La Hague	0,59 ± 1,19	0,19 ± 0,11	0,16 ± 0,13	0,15 ± 0,10	0,57 ± 1,56	0,15 ± 0,13	0,55 ± 1,51	0,28 ± 0,56	0,07 ± 0,04	0,15 ± 0,09	0,12 ± 0,09	0,16 ± 0,10
Brotonne	0,04 ± 0,03	0,05 ± 0,04	0,08 ± 0,09	0,09 ± 0,10	0,09 ± 0,08	0,07 ± 0,07	0,07 ± 0,05	0,08 ± 0,07	0,04 ± 0,03	0,06 ± 0,09	0,08 ± 0,09	0,04 ± 0,04

Tableau 12-34 : Taux de changement moyens (%.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de concentrations moyennes mensuelles en ions nss-K⁺ sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement (%.an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	- 6,2 *	- 6,2 *	- 7,5 *	0	- 3,7	+ 2,1	+ 6,4 ⁺	0	0	0	- 2,7	- 5,6 *
Revin	0	+ 6,1 ⁺	+ 6,7 *	+ 6,1	+ 10,9 ⁺	+ 5,0 ⁺	+ 5,6	0	+ 7,7	+ 6,2	- 2,7	+ 4,3
Morvan	+ 1,9	ns	+ 3,6	+ 4,1	+ 12,7	+ 20,5 *	+ 2,4	+ 7,8 ⁺	+ 10,2 *	+ 10,4 *	+ 15,4	- 1,9
Bonnevaux	0	0	- 3,6	+ 42,1	+ 25,0	+ 21,9	0	0	+ 37,5 *	+ 30,8	0	0
Montandon	0	0	0	+ 27,8	+ 10,0	- 2,6	+ 44,4	0	0	0	0	0
Le Casset	- 2,6	+ 1,1	- 2,8	- 1,5	+ 1,7	+ 5,2	+ 22,2 ⁺	+ 8,3 **	+ 4,7	+ 2,3	- 5,3	0
Iraty	- 6,1	- 5,2	ns	+ 13,6	ns	+ 2,4	+ 16,7	+ 9,7	+ 7,2	- 1,0	+ 1,6	- 2,9
P.Vieille	+ 12,5	- 5,5	+ 1,2	+ 0,4	- 5,5	+ 24,3	+ 3,2	- 1,5	- 1,7	- 5,0	- 0,5	- 5,5
La Cruzille	+ 6,9	0	- 7,2	+ 3,9	- 4,6 *	+ 11,1 **	+ 32,6	+ 35,6 *	+ 10,6	- 5,0	- 4,8 ⁺	+ 2,5
La Hague	- 7,0 *	- 3,7	- 3,2	- 1,7	+ 7,7	ns	- 7,0	- 8,3 ⁺	- 1,8	+ 2,7	- 1,9	- 6,4
Brotonne	+ 12,2	- 1,0	- 1,8	+ 8,3	+ 2,6	+ 2,1	- 2,2	+ 3,7	+ 5,6	+ 6,7	+ 8,3	- 4,0

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; 0,01 **; 0,05*; 0,1⁺; > 0,1.

Tableau 12-35 : Dépôts humides moyens mensuels, et écarts types, en ions nss-K⁺ (mg.m².an⁻¹) dans les stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Dépôts humides moyens mensuels en ions nss-K ⁺ (mg.m ² .an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	5,83 ± 4,7	8,91 ± 7,7	10,69 ± 16,4	6,38 ± 5,9	9,49 ± 7,8	6,11 ± 4,6	4,70 ± 3,0	4,31 ± 2,0	4,00 ± 2,6	4,01 ± 2,4	5,20 ± 3,3	14,17 ± 30,0
Revin	3,95 ± 2,6	5,28 ± 6,4	3,92 ± 3,7	3,66 ± 2,3	4,21 ± 4,3	2,34 ± 0,9	3,58 ± 2,5	3,08 ± 1,8	4,91 ± 5,6	3,52 ± 2,4	4,99 ± 4,4	4,75 ± 4,0
Morvan	2,30 ± 1,9	2,12 ± 1,9	1,74 ± 1,2	5,73 ± 4,8	6,84 ± 6,7	5,98 ± 4,3	7,94 ± 6,4	4,81 ± 2,8	13,43 ± 22,7	20,47 ± 20,7	9,40 ± 19,8	3,45 ± 3,3
Bonnevaux	2,56 ± 2,3	5,51 ± 7,9	8,70 ± 17,9	6,72 ± 7,4	15,00 ± 12,0	5,12 ± 2,2	5,30 ± 2,5	4,72 ± 2,1	3,53 ± 2,3	8,62 ± 4,3	3,52 ± 1,8	4,91 ± 3,8
Montandon	1,74 ± 1,1	1,39 ± 1,3	2,14 ± 1,8	4,73 ± 1,8	6,36 ± 4,2	5,69 ± 3,2	8,66 ± 3,2	3,63 ± 0,4	3,05 ± 1,3	2,81 ± 1,3	2,16 ± 1,0	2,16 ± 0,9
Le Casset	1,43 ± 0,9	1,55 ± 2,1	2,24 ± 2,2	6,49 ± 5,9	6,03 ± 4,8	10,49 ± 22,7	9,07 ± 15,3	4,75 ± 3,7	3,43 ± 3,2	4,89 ± 3,6	6,44 ± 10,2	1,42 ± 1,6
Iraty	3,12 ± 4,7	3,76 ± 4,5	15,67 ± 33,4	3,91 ± 2,4	6,04 ± 3,3	5,13 ± 4,4	4,34 ± 3,0	3,77 ± 2,4	5,85 ± 6,5	3,06 ± 3,1	5,87 ± 6,8	4,04 ± 8,7
P.Vieille	2,03 ± 1,2	3,38 ± 2,6	2,93 ± 1,5	10,37 ± 8,3	7,50 ± 7,1	4,03 ± 2,9	3,18 ± 1,6	5,78 ± 8,2	3,88 ± 2,9	3,52 ± 2,4	4,62 ± 3,9	7,87 ± 11,2
La Crouzille	1,63 ± 1,9	2,68 ± 2,3	2,61 ± 3,0	7,99 ± 8,8	6,04 ± 3,7	3,78 ± 3,7	5,74 ± 6,1	7,91 ± 13,6	7,06 ± 6,3	3,02 ± 2,2	2,06 ± 1,9	2,86 ± 4,6
La Hague	41,85 ± 80,7	13,67 ± 11,4	6,84 ± 6,1	7,10 ± 6,0	17,66 ± 42,2	4,22 ± 3,3	6,87 ± 10,1	7,27 ± 7,6	4,70 ± 3,7	14,67 ± 13,1	10,19 ± 4,8	17,76 ± 14,5
Brotonne	1,93 ± 1,7	2,61 ± 2,3	1,92 ± 1,4	2,91 ± 1,8	4,17 ± 3,2	2,88 ± 1,9	4,23 ± 4,2	4,56 ± 6,5	3,38 ± 3,1	4,83 ± 4,4	4,95 ± 6,3	3,68 ± 3,8

Tableau 12-36 : Taux de changement moyens (%.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de dépôts humides moyens mensuels en ions nss-K⁺ sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement (%.an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	- 6,8 *	- 4,9	- 5,0	ns	- 2,4	- 2,0	+ 6,7	- 1,8	- 2,9	- 0,4	- 3,7	- 4,1
Revin	+ 5,2	+ 8,9	+ 11,6 **	+ 11,4 **	+ 9,5 *	+ 3,9 ⁺	+ 7,9	+ 6,0	- 3,0	+ 9,8	+ 8,0	+ 5,6
Morvan	+ 9,0 ⁺	+ 6,2	+ 11,7	0	+ 5,3	+ 5,1	+ 6,5	+ 6,0	+ 9,2 ⁺	+ 11,3 *	+ 6,2	+ 4,7
Bonnevaux	- 3,5	- 6,6	- 4,3	+ 2,6	ns	- 1,5	+ 5,2	+ 35,2	ns	- 3,2	ns	- 6,9
Montandon	+ 8,2	- 6,6	- 6,0	- 3,2	+ 7,2	- 2,0	+ 10,5	+ 2,6	- 6,1	+ 3,4	- 3,4	+ 34,2
Le Casset	+ 1,0	+ 6,5	- 3,6	+ 5,9	+ 7,0	+ 0,9	+ 12,2 **	+ 8,8 *	+ 0,7	+ 4,4	- 4,1	- 2,3
Iraty	- 0,7	+ 0,9	+ 6,1	+ 7,4 *	- 1,5	+ 6,4	+ 9,9 *	+ 8,2	+ 8,2	+ 5,3	+ 5,1	+ 6,2
P.Vieille	- 2,6	- 1,5	+ 10,4	+ 3,1	- 6,2	+ 29,9	- 3,1	- 3,6	- 5,2	- 6,4	- 7,0 ⁺	- 5,6
La Crouzille	- 2,2	- 4,8	- 5,1	+ 5,2	- 5,6	+ 10,5	+ 8,8 ⁺	+ 9,3	+ 9,4	- 5,4	- 3,6	- 1,4
La Hague	- 4,1	ns	- 3,9	+ 0,4	+ 11,7	+ 6,4	- 5,5	- 8,3 *	- 2,5	+ 5,7	+ 5,2	- 6,4 *
Brotonne	+ 6,8	ns	+ 0,4	+ 6,4	+ 7,6 *	+ 4,3	+ 2,6	+ 7,6	+ 8,0	+ 8,9	+ 4,9	- 1,1

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; 0,01 **; 0,05 *; 0,1⁺; > 0,1.

Tableau 12-37 : Concentrations moyennes mensuelles, et écarts types, en ions Na⁺ (mg.L⁻¹) dans les précipitations recueillies au sein des stations MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Concentrations moyennes mensuelles en ions Na ⁺ (mg.L ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	0,31 ± 0,10	0,59 ± 0,35	0,35 ± 0,22	0,22 ± 0,08	0,14 ± 0,11	0,15 ± 0,06	0,09 ± 0,04	0,18 ± 0,14	0,17 ± 0,16	0,18 ± 0,11	0,23 ± 0,08	0,31 ± 0,17
Revin	0,72 ± 0,42	0,69 ± 0,27	0,67 ± 0,48	0,44 ± 0,25	0,34 ± 0,20	0,21 ± 0,10	0,15 ± 0,07	0,18 ± 0,09	0,38 ± 0,19	0,55 ± 0,36	0,60 ± 0,25	0,61 ± 0,36
Morvan	0,60 ± 0,41	0,57 ± 0,40	0,43 ± 0,31	0,38 ± 0,25	0,18 ± 0,12	0,23 ± 0,10	0,14 ± 0,08	0,14 ± 0,05	0,23 ± 0,12	0,26 ± 0,11	0,40 ± 0,34	0,53 ± 0,32
Bonnevaux	0,23 ± 0,14	0,48 ± 0,58	0,28 ± 0,22	0,16 ± 0,10	0,09 ± 0,07	0,08 ± 0,04	0,06 ± 0,03	0,20 ± 0,25	0,13 ± 0,12	0,17 ± 0,09	0,15 ± 0,09	0,30 ± 0,23
Montandon	0,21 ± 0,16	0,45 ± 0,25	0,15 ± 0,05	0,14 ± 0,05	0,08 ± 0,07	0,14 ± 0,07	0,09 ± 0,04	0,08 ± 0,03	0,14 ± 0,07	0,17 ± 0,10	0,16 ± 0,09	0,24 ± 0,09
Le Casset	0,09 ± 0,07	0,09 ± 0,06	0,11 ± 0,07	0,17 ± 0,16	0,14 ± 0,18	0,11 ± 0,07	0,12 ± 0,10	0,11 ± 0,07	0,07 ± 0,04	0,07 ± 0,08	0,08 ± 0,08	0,08 ± 0,06
Iraty	0,71 ± 0,45	0,80 ± 0,56	0,42 ± 0,36	0,72 ± 0,49	0,34 ± 0,42	0,41 ± 0,30	0,35 ± 0,17	0,31 ± 0,20	0,34 ± 0,18	0,51 ± 0,59	0,43 ± 0,26	0,81 ± 0,37
P.Vieille	0,93 ± 0,51	2,19 ± 2,87	0,91 ± 0,53	0,71 ± 0,46	0,46 ± 0,33	0,59 ± 0,37	0,29 ± 0,15	0,38 ± 0,22	0,48 ± 0,24	0,84 ± 0,59	1,03 ± 0,65	1,87 ± 1,80
La Crouzille	1,19 ± 0,67	1,02 ± 0,70	1,44 ± 2,54	0,53 ± 0,23	0,28 ± 0,16	0,35 ± 0,20	0,42 ± 0,37	0,19 ± 0,14	0,34 ± 0,16	0,50 ± 0,25	0,78 ± 0,50	0,92 ± 0,80
La Hague	14,57 ± 19,63	8,38 ± 5,31	5,80 ± 5,06	4,51 ± 3,65	3,99 ± 1,97	2,49 ± 0,74	4,53 ± 8,03	3,32 ± 3,07	2,86 ± 1,33	6,94 ± 0,13	5,44 ± 2,21	7,97 ± 5,83
Brotonne	1,41,266 ±	1,87 ± 1,41	1,27 ± 1,15	1,14 ± 0,99	0,40 ± 0,29	0,66 ± 0,77	0,53 ± 0,44	0,61 ± 0,58	0,76 ± 0,48	1,76 ± 1,37	1,62 ± 1,13	1,68 ± 1,19

Tableau 12-38 : Taux de changement moyens (%.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de concentrations moyennes mensuelles en ions Na⁺ sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement (%.an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	+ 3,3	- 3,4	- 6,8 **	+ 1,7	0	- 1,2	0	- 4,8 +	- 2,8	+ 7,1	0	+ 4,0
Revin	+ 1,4	+ 5,9	- 2,5	- 1,6	+ 9,1	+ 4,2	+ 5,4	- 1,9	- 3,5	+ 4,3	- 3,6	+ 0,6
Morvan	+ 11,2	- 0,6	- 4,5	- 1,7	+ 7,1	- 2,7	+ 10,9	+ 3,8	+ 9,7	+ 5,7	0	- 3,0
Bonnevaux	- 7,0	0	+ 7,0	+ 1,9	+ 24,1	+ 14,1	- 3,1	ns	ns	- 3,4	- 7,3	+ 10,2
Montandon	+ 38,0	+ 22,7	ns	ns	ns	- 6,4 *	+ 7,1	+ 23,3	- 6,8 *	ns	- 6,1	- 5,6
Le Casset	0	- 0,5	- 6,3 +	ns	+ 4,8	+ 1,3	+ 6,8	+ 3,7	- 2,8	0	- 3,2	- 5,7
Iraty	+ 2,3	- 1,2	- 4,5	0	+ 29,7 *	0	- 0,8	- 3,6	+ 3,6	- 4,2	+ 9,6	- 1,6
P.Vieille	+ 7,0	- 2,4	- 6,9 **	+ 0,5	- 5,7	- 4,9	+ 1,6	- 2,1	- 4,3	- 4,3	+ 1,4	+ 32,2
La Crouzille	- 2,4	+ 11,8 +	- 4,2	- 0,6	+ 1,5	+ 8,9	ns	ns	+ 10,2	+ 2,6	+ 2,0	+ 9,5
La Hague	- 5,6	- 3,1	- 2,3	- 2,3	- 0,5	+ 2,3	- 3,1	- 6,4	- 1,9	+ 2,1	+ 2,2	- 4,7
Brotonne	+ 5,3	- 2,5	- 6,1 +	- 2,6	+ 12,4	- 4,3	- 4,2	- 1,8	- 4,4	+ 0,8	- 3,6	ns

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; 0,01** ; 0,05* ; 0,1+ ; > 0,1.

Tableau 12-39 : Dépôts humides moyens mensuels, et écarts types, en ions Na⁺ (mg.m².an⁻¹) dans les stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Dépôts humides moyens mensuels en ions Na ⁺ (mg.m ² .an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	42 ± 31	54 ± 41	36 ± 32	21 ± 13	15 ± 7	14 ± 6	12 ± 8	13 ± 10	20 ± 15	28 ± 25	34 ± 12	58 ± 60
Revin	75 ± 66	67 ± 69	43 ± 31	31 ± 21	18 ± 17	15 ± 7	13 ± 8	12 ± 5	36 ± 29	61 ± 48	57 ± 26	71 ± 52
Morvan	45 ± 45	48 ± 34	26 ± 23	29 ± 23	14 ± 11	17 ± 13	12 ± 9	11 ± 9	23 ± 18	28 ± 15	40 ± 23	63 ± 75
Bonnevaux	29 ± 31	46 ± 57	24 ± 21	20 ± 16	15 ± 19	10 ± 3	8 ± 6	21 ± 21	17 ± 13	31 ± 21	28 ± 25	54 ± 71
Montandon	12 ± 8	17 ± 17	10 ± 7	15 ± 8	8 ± 6	11 ± 6	11 ± 5	7 ± 2	20 ± 19	22 ± 16	16 ± 10	21 ± 12
Le Casset	2 ± 2	4 ± 6	3 ± 3	7 ± 6	10 ± 18	7 ± 6	6 ± 5	6 ± 5	7 ± 9	8 ± 15	4 ± 4	2 ± 2
Iraty	39 ± 39	47 ± 57	24 ± 26	57 ± 51	40 ± 45	33 ± 29	31 ± 25	22 ± 21	58 ± 62	52 ± 51	81 ± 72	53 ± 49
P.Vieille	62 ± 49	115 ± 161	47 ± 45	64 ± 67	32 ± 20	28 ± 18	16 ± 8	21 ± 20	36 ± 33	43 ± 26	102 ± 78	128 ± 138
La Crouzille	74 ± 78	74 ± 62	50 ± 46	50 ± 40	18 ± 14	16 ± 16	18 ± 22	10 ± 10	36 ± 38	42 ± 23	71 ± 83	71 ± 109
La Hague	1011 ± 916	630 ± 578	268 ± 256	254 ± 238	181 ± 171	88 ± 71	137 ± 234	129 ± 78	1622 ± 117	685 ± 583	556 ± 392	836 ± 628
Brotonne	92 ± 102	94 ± 91	37 ± 34	59 ± 87	22 ± 20	26 ± 22	23 ± 16	22 ± 18	53 ± 40	163 ± 196	115 ± 92	145 ± 140

Tableau 12-40 : Taux de changement moyens (%.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de dépôts humides moyens mensuels en ions Na⁺ sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement (%.an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	+ 5,2	+ 1,2	- 3,0	+ 1,8	ns	+ 2,1	- 1,2	- 3,9	- 0,9	+ 6,6 ⁺	- 1,9	+ 8,6
Revin	+ 8,5	+ 9,4	+ 4,8	+ 7,7	+ 10,1 [*]	- 2,0	+ 7,1 [*]	- 1,0	- 3,8	+ 7,1	+ 0,6	+ 6,5
Morvan	+ 9,5	+ 5,6	- 2,5	- 4,1	+ 7,6 ⁺	- 4,9	+ 5,8 ⁺	+ 5,3	- 1,9	+ 1,9	+ 0,4	- 2,9
Bonnevaux	+ 0,7	+ 2,9	- 2,2	+ 3,2	ns	- 5,1	- 2,9	ns	+ 27,0	- 8,7	- 11,7	- 5,7
Montandon	ns	- 6,4	- 6,8	- 3,5	ns	- 7,4 [*]	+ 2,1	+ 12,6 [*]	- 7,6 [*]	+ 26,4	- 3,4	+ 12,1
Le Casset	+ 6,6	+ 1,1	- 6,6	+ 12,1 ^{**}	+ 5,4	ns	+ 8,2	+ 6,1	- 2,5	- 1,0	- 2,7	- 5,7
Iraty	+ 9,4	+ 10,7	- 1,8	+ 10,7	+ 6,8	+ 4,0	+ 6,3	+ 1,0	+ 4,9	+ 9,8	+ 9,8 ⁺	+ 10,3
P.Vieille	- 1,4	- 0,7	- 6,4	- 1,0	- 3,9	- 1,4	+ 1,4	- 3,1	- 7,5	+ 32,8	- 6,6	+ 16,5
La Crouzille	- 2,8	+ 1,7	- 2,3	- 2,3	ns	- 1,5	+ 8,9	+ 6,2	- 1,1	ns	+ 4,0	+ 1,6
La Hague	- 3,4	ns	- 1,1	0	+ 10,6	+ 9,9	ns	- 3,6	+ 1,3	+ 6,6	+ 7,9 [*]	- 6,0
Brotonne	+ 7,9	0	+ 3,5	- 5,4	+ 10,7 [*]	ns	- 3,8	- 1,5	ns	+ 1,2	ns	+ 4,8

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; 0,01** ; 0,05* ; 0,1+ ; > 0,1.

Tableau 12-41 : Concentrations moyennes mensuelles, et écarts types, en ions nss-Cl⁻ (mg.L⁻¹) dans les précipitations recueillies au sein des stations MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Concentrations moyennes mensuelles en ions nss-Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	0,52 ± 0,22	0,95 ± 0,51	0,60 ± 0,40	0,60 ± 0,64	0,24 ± 0,17	0,29 ± 0,24	0,17 ± 0,10	0,33 ± 0,29	0,30 ± 0,29	0,34 ± 0,18	0,42 ± 0,12	0,53 ± 0,30
Revin	1,24 ± 0,68	1,25 ± 0,43	1,21 ± 0,96	0,79 ± 0,41	0,62 ± 0,39	0,41 ± 0,25	0,29 ± 0,12	0,35 ± 0,15	0,70 ± 0,37	1,00 ± 0,64	1,07 ± 0,43	1,03 ± 0,60
Morvan	0,32 ± 0,22	0,30 ± 0,23	0,28 ± 0,37	0,20 ± 0,17	0,10 ± 0,07	0,12 ± 0,09	0,09 ± 0,05	0,09 ± 0,05	0,14 ± 0,04	0,20 ± 0,07	0,28 ± 0,26	0,27 ± 0,20
Bonnevaux	0,41 ± 0,29	0,81 ± 0,96	0,49 ± 0,42	0,32 ± 0,17	0,16 ± 0,07	0,15 ± 0,06	0,16 ± 0,13	0,36 ± 0,41	0,22 ± 0,21	0,33 ± 0,14	0,28 ± 0,18	0,51 ± 0,42
Montandon	0,37 ± 0,29	0,70 ± 0,36	0,25 ± 0,07	0,24 ± 0,09	0,15 ± 0,10	0,22 ± 0,10	0,16 ± 0,05	0,12 ± 0,03	0,22 ± 0,11	0,29 ± 0,18	0,27 ± 0,15	0,40 ± 0,14
Le Casset	0,14 ± 0,12	0,14 ± 0,08	0,17 ± 0,12	0,42 ± 0,62	0,18 ± 0,07	0,21 ± 0,17	0,27 ± 0,19	0,22 ± 0,11	0,13 ± 0,08	0,16 ± 0,13	0,15 ± 0,12	0,13 ± 0,09
Iraty	0,36 ± 0,38	0,30 ± 0,24	0,23 ± 0,17	0,31 ± 0,27	0,15 ± 0,18	0,14 ± 0,17	0,14 ± 0,13	0,13 ± 0,21	0,17 ± 0,11	0,22 ± 0,19	0,26 ± 0,17	0,31 ± 0,24
P.Vieille	0,53 ± 0,33	1,23 ± 1,87	0,47 ± 0,39	0,35 ± 0,20	0,22 ± 0,16	0,26 ± 0,25	0,12 ± 0,09	0,12 ± 0,07	0,21 ± 0,14	0,45 ± 0,33	0,58 ± 0,35	1,04 ± 0,92
La Crouzille	0,72 ± 0,39	0,66 ± 0,56	0,37 ± 0,22	0,31 ± 0,17	0,13 ± 0,09	0,18 ± 0,11	0,16 ± 0,10	0,11 ± 0,07	0,20 ± 0,11	0,28 ± 0,13	0,48 ± 0,27	0,52 ± 0,51
La Hague	8,13 ± 8,45	5,31 ± 3,14	3,52 ± 3,22	2,46 ± 2,12	2,11 ± 1,57	1,26 ± 0,60	1,62 ± 2,39	2,29 ± 2,46	2,83 ± 4,72	4,34 ± 2,40	2,96 ± 1,44	4,27 ± 2,78
Brotonne	0,84 ± 0,65	1,04 ± 0,70	0,71 ± 0,61	0,73 ± 0,64	0,27 ± 0,14	0,39 ± 0,41	0,34 ± 0,28	0,35 ± 0,34	0,58 ± 0,45	1,27 ± 0,78	1,03 ± 0,78	0,90 ± 0,62

Tableau 12-42 : Taux de changement moyens (%.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de concentrations moyennes mensuelles en ions nss-Cl⁻ sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement (%.an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	+ 4,9	- 4,0	- 6,5 *	- 2,0	- 1,4	- 0,9	0	- 3,3 +	- 2,4	+ 3,2	- 1,0	+ 2,6
Revin	+ 1,7	+ 1,7	- 3,6	- 1,5	+ 2,6	+ 0,6	- 1,1	- 4,2	- 5,3 *	ns	- 4,5 *	- 1,4
Morvan	+ 4,0	- 2,4	- 3,9	- 1,4	+ 4,8	- 6,2 *	- 4,3 +	- 5,5	+ 0,6	+ 2,8	- 4,9 *	- 1,8
Bonnevaux	- 4,5	- 2,8	+ 18,0	- 1,5	- 2,4	+ 8,3	- 11,7	ns	+ 25,6	+ 2,4	- 6,7	+ 4,3
Montandon	+ 25,6	+ 2,5	+ 30,6	+ 16,7	+ 33,3	- 6,3 *	+ 15,4	+ 18,8 *	- 6,6 *	+ 10,2	- 6,1	- 2,4
Le Casset	0	- 3,7	- 4,2	+ 26,3	- 1,7	+ 6,7	+ 1,5	+ 5,4	- 0,9	0	+ 4,0	- 1,6
Iraty	+ 23,1	+ 0,7	- 6,3	+ 6,7	ns	- 4,6	- 5,3	- 2,1	- 1,7	+ 3,3	+ 2,0	+ 1,4
P.Vieille	+ 10,8	- 4,0	- 7,2 +	+ 2,7	- 4,8	- 3,3	- 1,9	ns	- 6,4	- 1,4	+ 14,6	+ 5,2
La Crouzille	- 4,2	+ 1,9	- 5,6 *	- 1,6	+ 5,5	+ 1,8	+ 8,7	- 0,7	- 2,8	- 2,7	- 3,2	ns
La Hague	- 6,7	- 4,9	- 3,0	- 2,6	+ 1,7	+ 5,2	- 3,6	- 7,8 +	- 5,4	- 3,0	+ 2,2	- 3,1
Brotonne	+ 6,5	- 3,4	- 6,0 +	- 4,1	- 1,4	- 6,5 **	- 6,3 **	- 6,1	- 7,2 **	+ 0,9	- 4,7	+ 1,7

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; 0,01** ; 0,05* ; 0,1+ ; > 0,1.

Tableau 12-43 : Dépôts humides moyens mensuels, et écarts types, en ions nss-Cl⁻ (mg.m².an⁻¹) dans les stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Dépôts humides moyens mensuels en ions Cl ⁻ (mg.m ² .an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	73 ± 65	89 ± 67	61 ± 57	45 ± 24	26 ± 13	24 ± 8	22 ± 17	23 ± 17	34 ± 24	52 ± 41	64 ± 31	99 ± 106
Revin	132 ± 116	121 ± 117	76 ± 53	55 ± 36	33 ± 26	32 ± 26	23 ± 12	23 ± 10	64 ± 45	108 ± 85	104 ± 52	118 ± 91
Morvan	30 ± 48	24 ± 19	16 ± 17	16 ± 15	7 ± 5	9 ± 9	7 ± 4	6 ± 5	13 ± 8	31 ± 8	31 ± 28	34 ± 45
Bonnevaux	56 ± 65	79 ± 104	41 ± 38	38 ± 28	23 ± 21	18 ± 5	20 ± 14	35 ± 34	27 ± 17	60 ± 33	54 ± 51	92 ± 127
Montandon	21 ± 14	28 ± 29	17 ± 13	26 ± 14	15 ± 8	19 ± 10	21 ± 6	12 ± 3	32 ± 29	39 ± 29	28 ± 16	36 ± 21
Le Casset	4 ± 3	6 ± 10	5 ± 5	14 ± 13	12 ± 7	14 ± 13	12 ± 9	13 ± 10	12 ± 13	17 ± 24	7 ± 4	4 ± 3
Iraty	16 ± 20	23 ± 32	14 ± 12	25 ± 26	18 ± 19	13 ± 16	13 ± 16	9 ± 12	28 ± 30	29 ± 29	44 ± 44	26 ± 30
P.Vieille	36 ± 31	66 ± 104	26 ± 30	31 ± 31	15 ± 8	13 ± 12	7 ± 5	7 ± 5	17 ± 16	23 ± 14	58 ± 43	71 ± 70
La Crouzille	44 ± 44	42 ± 38	23 ± 27	28 ± 20	8 ± 5	9 ± 9	7 ± 6	5 ± 3	21 ± 26	24 ± 17	41 ± 41	37 ± 59
La Hague	610 ± 724	385 ± 335	162 ± 161	141 ± 133	90 ± 73	48 ± 43	67 ± 106	91 ± 82	102 ± 63	403 ± 334	302 ± 215	442 ± 282
Brotonne	164 ± 175	159 ± 144	68 ± 64	103 ± 151	39 ± 34	46 ± 36	42 ± 29	37 ± 30	99 ± 68	309 ± 384	208 ± 171	247 ± 229

Tableau 12-44 : Taux de changement moyens (%.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à partir des données de dépôts humides moyens mensuels en ions nss-Cl⁻ sur la période 1990-2003.

STATIONS	Taux de changement (%.an ⁻¹)											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Donon	+ 5,8	+ 1,3	- 4,5	- 2,4	- 0,8	- 1,1	- 0,9	- 3,2	- 2,4	+ 7,7	- 1,4	+ 4,7
Revin	+ 8,9	+ 7,9	+ 3,0	+ 5,8	+ 8,9 ⁺	- 2,6	+ 7,4	- 2,3	- 6,2	+ 3,5	ns	+ 8,1
Morvan	+ 8,4	+ 5,4	- 5,9	- 4,4	+ 7,3	- 7,9 [*]	- 1,5	- 1,2	- 4,1	- 1,3	- 6,6 ⁺	- 2,3
Bonnevaux	0	+ 0,8	- 2,0	- 10,3	ns	- 6,4 [*]	- 9,7	ns	+ 25,9	- 7,8	- 12,6	- 2,0
Montandon	ns	- 6,5	- 6,8	ns	ns	- 6,6	- 1,0	+ 8,5	- 7,5 [*]	+ 23,0 [*]	- 4,0	+ 16,3
Le Casset	+ 9,2	- 2,1	- 1,5	+ 12,1 ^{**}	- 1,6	+ 3,1	+ 6,3	+ 4,9	- 2,2	+ 1,6	+ 1,0	- 1,2
Iraty	+ 10,8	+ 13,6	- 5,9	+ 9,3 ⁺	+ 6,4	- 1,8	- 1,7	+ 6,8	+ 4,0	+ 10,8	+ 6,7	+ 9,6
P.Vieille	- 1,1	- 3,1	- 6,9	- 1,1	- 4,2	- 1,1	- 4,5	+ 2,9	- 7,1	+ 7,0	- 6,0	+ 17,1
La Crouzille	- 3,1	+ 2,3	- 3,4	- 3,5	+ 5,7	- 4,3	+ 4,2	- 3,1	- 3,0	- 2,0	+ 4,3	- 2,4
La Hague	- 4,8	- 1,5	- 2,2	+ 0,6	+ 7,1	+ 5,4	+ 1,3	- 6,1	- 5,1	+ 5,5	+ 9,1	- 6,1
Brotonne	+ 9,4	+ 0,8	- 0,6	- 4,7	+ 9,7	- 4,2	- 4,6	- 2,1	- 3,1	+ 2,1	- 1,8	+ 4,9

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ***; 0,01** ; 0,05* ; 0,1+ ; > 0,1.

Tableau 12-45 : Concentrations moyennes mensuelles, écarts types, en NO_x (µg.m⁻³) et taux de changement moyens (%.an⁻¹) obtenus par le test Seasonal Kendall à Peyrusse-Vieille sur la période 1996-2003.

STATIONS	Concentrations moyennes mensuelles en NO _x (µg.m ⁻³) dans l'air ambiant de Peyrusse-Vieille											
	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Concentrations (µg.m ⁻³)	18,89 ± 5,08	14,17 ± 6,28	13,54 ± 5,27	11,48 ± 4,83	12,09 ± 3,62	13,33 ± 3,79	15,16 ± 6,18	11,80 ± 4,26	10,73 ± 2,68	10,55 ± 3,75	13,28 ± 5,87	15,63 ± 7,74
%.an ⁻¹	- 5,6 *	- 4,8	- 6,0 *	- 4,3	- 5,0	- 2,4	- 3,2	- 2,6	- 4,8	+ 3,6	- 1,8	- 5,0

ns : statistiquement non significatif, niveaux de signification : α = 0,001 *** ; 0,01 ** ; 0,05* ; 0,1+ ; > 0,

ANNEXE 13

Comparaison des concentrations dans les précipitations et dépositions humides moyennes mesurées dans diverses stations en zone rurale

Tableau 13-1 : Concentrations dans les précipitations mesurées dans diverses zones rurales.

Pays	Auteurs	Période d'étude	Concentrations dans les précipitations (mg/L)									
			H+	pH	Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	N-NH ₄ ⁺
Alaska	Galloway <i>et al.</i> (1982)	1979-1981	0,01	5,0	0,17	0,16 ^a	0,03	0,05	0,006	0,01	0,07	0,03
Allemagne (12) ^b	Zimmermann <i>et al.</i> (2003)	1992-2000		4,50								
Amsterdam Island	Galloway <i>et al.</i> (1982)	1979-1981	0,02	4,90	14,4	0,18 ^a	0,04	7,68	0,89	0,31	0,28	0,07
Angleterre (9)	Stedman (1990)	1988	0,03		4,30	0,64 ^a	0,31	2,16	0,27	0,24	0,13	0,46
Angleterre (10)	Raper <i>et al.</i> (1996)	1987	0,04		3,00	1,35	0,47	1,08	0,16	0,91	0,09	
Angleterre S-Est	Beverland <i>et al.</i> (1998)	1989	0,04	4,40	2,45	1,01	0,53	5,34	0,49	1,18		
Angleterre S-Est	Beverland <i>et al.</i> (1998)	1982-1985	0,04		2,66	1,02	0,43					
Angleterre Nord	Miller <i>et al.</i> (2000)	1998			3,53		0,18	1,95	0,26			0,41
Asie Est (18)	Fujita <i>et al.</i> (2000)	1992-1993		4,89	3,94	1,17	0,28	2,21	0,32	0,80	0,27	0,48
Australie	Galloway <i>et al.</i> (1982)	1979-1981	0,02	4,80	0,73	0,11 ^a	0,08	0,26	0,04	0,11	0,05	0,04
Belgique (1)	Rajsic <i>et al.</i> (1991)	1988-1990		4,80	2,70	1,54	0,60					0,99
Canada (18)	Brydges <i>et al.</i> (1989)	1985	0,03	4,60	0,24	0,48	0,26	0,13	0,03	0,13	0,03	0,18
Espagne N-Est (1)	Avila <i>et al.</i> (1999)	1983-1994	0,01	6,40	1,00	0,74	0,29	0,51	0,12	1,15	0,16	0,31
Espagne (2)	Rodà <i>et al.</i> (2002)	1983-1999					0,29					0,32
Finlande (19)	Vuorenmaa (2004)	1991-2000		4,90								
France (Est) (9)	Sanusi <i>et al.</i> (1996)	1991-1992	0,12	4,60	2,80	0,99	0,64	0,71	0,12	0,48	0,90	0,81
France (Centre)	Négreil <i>et al.</i> (1998)	1994-1995		5,22	0,67	0,74	0,36	0,32	0,07	0,71	0,14	
Italie (Nord) (2)	Balestrini <i>et al.</i> (2001)	1994-1999	0,01		0,60	0,67	0,66	0,28	0,21	1,16	2,07	0,25
Japon (5)	Fujita <i>et al.</i> (2000)	1992-1993		4,82	6,47	0,85	0,25	3,70	0,46	0,41	0,17	0,26
Rép. Tchèque (4)	Moldan (1987)	1976-1984	0,05	4,37	0,37	5,01	2,78	0,14	0,08	0,58	0,09	1,04
Suisse (<1000m)	NABEL (2003)	2002		5,13	0,16	0,27	0,27	0,08	0,02	0,20	0,04	0,38
Suisse (>1000m)	NABEL (2003)	2002		4,96	0,07	0,27	0,31	0,04	0,01	0,16	0,03	0,41
Turquie (1)	Topçu <i>et al.</i> (2002)	1994-1996	0,02	6,30	0,72	0,77	0,41	0,36	0,11	1,43	0,38	1,21
Venezuela	Galloway <i>et al.</i> (1982)	1979-1981	0,02	4,80	0,15	0,05 ^a	0,05	0,06	0,01	0,01	0,04	0,03
France (11)	Cette étude (2005)	1990-2003	0,009	5,07	2,06	0,50	0,29	1,15	0,19	0,40	0,11	0,50
France (11)	Cette étude (2005)	1990-2003			0,87^a	0,43^a		0,06^a	0,37^a	0,08^a		

^a valeurs corrigées de la fraction marine,

^b (x) nombre de stations de mesure ayant servi pour moyenner.

Tableau 13-2 : Dépositions humides mesurées dans diverses zones rurales.

Pays	Auteurs	Période d'étude	Dépositions humides dans les précipitations (mg/m ² /an)									
			H+	Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	N-NH ₄ ⁺	PI (mm)
Allemagne (12) ^b	Zimmermann <i>et al.</i> (2003)	1992-2000		510	1040	630	380	70	230	120	690	1068
Angleterre (10)	Raper <i>et al.</i> (1996)	1987	37	2850	1290	460	1030	150	760	80		952
Angleterre S-Est	Beverland <i>et al.</i> (1998)	1989	10		400	200						
Angleterre S-Est	Beverland <i>et al.</i> (1998)	1982-1985	30		750	350						
Angleterre Nord	Miller <i>et al.</i> (2000)	1998		4730		240	2610	350			550	1338
Autriche	Smidt <i>et al.</i> (1999)	1996-1998	14	950	540	340	1120	320	790	610	510	
Canada (18)	Brydges <i>et al.</i> (1989)	1985			456			36	136			997
Espagne (2)	Rodà <i>et al.</i> (2002)	1983-1999				271					296	929
Etats-Unis (2)	Zeller <i>et al.</i> (2000)	1986-1994			458	594					114	
Finlande (19)	Vuorenmaa (2004)	1991-2000	7,6	234	191 ^a	84					69	517
France (Vosges) (1)	Herckes <i>et al.</i> (2002)	2000	18	700	1540	1870	460	60	240	140	640	1265
France	Ulrich <i>et al.</i> (2002)	1993-1998	10,2	1700	500	280	990	160	390	80	490	
Italie (Nord) (2)	Balestrini <i>et al.</i> (2001)	1994-1999	11,7	696	786	763	327	137	1386	60	308	
Japon (17)	Seto <i>et al.</i> (2004)	1989-1998	33		747	305			220 ^a		363	
Rép. Tchèque	Elias <i>et al.</i> (1995)	1995		450	5350	3810	140	70	550	130	1510	
Suisse (<1000m)	NABEL (2003)	2002		153	262	265	78	19	197	38	377	990
Suisse (>1000m)	NABEL (2003)	2002		119	476	548	67	22	280	45	737	1798
Venezuela (2)	Morales <i>et al.</i> (1998)	1988-1989			1050	170					350	1014
France (11)	Cette étude (2005)	1990-2003	9,2	1149,0	450,2	267,1	838,5	139,0	349,4	81,2	479	1090
France (11)	Cette étude (2005)	1990-2003		480^a	431^a			61^a	346^a	65^a		1090

^a valeurs corrigées de la fraction marine,

^b (x) nombre de stations de mesure ayant servi pour moyenner.

ANNEXE 14

Tableau 14-1 : Taux de changement observés pour les concentrations dans les précipitations mesurées dans diverses zones rurales.

Pays	Auteurs	Période d'étude	Concentrations dans les précipitations													
			H+	pH	Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss- Ca ²⁺	K ⁺	N-NH ₄ ⁺	
Allemagne	Gauger <i>et al.</i> (2003)	1987-1995		+ 0,057		- 50										
Allemagne	Zimmermann <i>et al.</i> (2003)	1992-2000		+ 0,037												
Angleterre Nord	Miller <i>et al.</i> (2000)	1989-1998			- 46				+ 23	- 47	- 43				+ 36	
Angleterre	Hayman <i>et al.</i> (2004)	1986-2002						- 3,14 *	- 0,93 *							
Autriche	Puxbaum <i>et al.</i> (1998)	1984-1993		+ 0,022		- 33			ns				ns	ns		
Canada	Dillon <i>et al.</i> (1998)	1976-1986				- 29			ns							
Espagne	Avila <i>et al.</i> (1996)	1983-1994		+ 0,022		- 19									ns	
Europe Centrale	Vesely <i>et al.</i> (2002)	1985-1998		+ 0,050	- 23	- 17			- 49		- 13					
Finlande	Ruoho-Airola <i>et al.</i> (2003)	1990-2000		+ 0,057		- 50			ns						- 40	
France	Marin <i>et al.</i> (2001)	1986-1997		- 0,022												
Italie (Nord)	Balestrini <i>et al.</i> (2001)	1994-1999	- 25		- 32	- 26			- 21	- 20	- 30	- 14		- 41	+ 30	
Japon	Seto <i>et al.</i> (2002)	1989-1998						- 3,6 *	+ 2,9 *				0		- 0,20 *	
Pays-Bas	Ruijgrok <i>et al.</i> (1992)	1984-1991	- 9 *			- 3,0 *			0							
Suède	Leck <i>et al.</i> (1989)	1972-1986				- 40										
France	Cette étude (2005)	1990-2003	+ 15		- 32	- 40		- 44	- 17	- 40	- 52	- 63	- 23	- 24	- 42	- 71
France	Cette étude (2005)	1990-2003	+ 1,4 *	- 0,025 *	- 3,3 *	- 3,0 *	- 3,3 *	- 1,3 *	- 3,1 *	- 3,9 *	- 4,6 *	- 1,5 *	- 1,9 *	- 3,3 *	- 5,4 *	

% sur la période et %an⁻¹ indiqué par *, ns : statistiquement non significatif.

Tableau 14-2 : Taux de changement observés pour les dépositions humides mesurées dans diverses zones rurales.

Pays	Auteurs	Période d'étude	Dépositions humides													
			H+	Cl ⁻	nss-Cl ⁻	S-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss- Ca ²⁺	K ⁺	N-NH ₄ ⁺	PI (mm)
Allemagne	Gauger <i>et al.</i> (2003)	1987-1995	- 44		- 71	- 5,4	- 17	0		- 79	- 64	- 33	- 16			
Allemagne	Zimmermann <i>et al.</i> (2003)	1992-2000		+ 7		- 61	- 17	- 41	- 14		- 51	- 70	- 31	- 8		
Angleterre Nord	Miller <i>et al.</i> (2000)	1989-1998		- 50			+ 20	- 51	- 48				+ 28	- 5		
Autriche	Puxbaum <i>et al.</i> (1998)	1984-1993	- 36			- 40	0				0	ns	ns			
Canada	Dillon <i>et al.</i> (1998)	1976-1986				- 19							ns			
Etats-Unis	Bowen <i>et al.</i> (2000)	1920-1995				+ 75								- 62		
Etats-Unis	Zeller <i>et al.</i> (2000)	1986-1994				+ 24	+ 43							+ 66		
Etats-Unis	Zeller <i>et al.</i> (2000)	1986-1994				+ 2	+ 8							+ 17		
Japon	Seto <i>et al.</i> (2002)	1989-1998	- 3,0 *				- 2,9 *	+ 3,7 *				+ 1,4 *		+ 3,0 *		
Japon	Xu <i>et al.</i> (2003)	1897-1999													- 0,05 *	
Japon	Seto <i>et al.</i> (2004)	1989-1998	- 2,98 *				- 2,85 *	+ 3,7 *				+ 1,36 *		+ 3,04 *		
Norvège	Torseth <i>et al.</i> (1998)	1983-1996				- 33	- 23									
Suède	Leck <i>et al.</i> (1989)	1972-1980				- 20										
France	Cette étude (2005)	1990-2003	+ 48	+ 10	+ 48	- 29	- 31	0	- 19	- 31	- 55	+ 20	+ 27	- 22	- 51	+ 22
France	Cette étude (2005)	1990-2003	+ 4,3 *	+ 0,8 *	+ 7,1 *	- 2,2 *	- 2,4 *	0 *	- 1,5 *	- 2,4 *	- 4,2 *	+ 1,9 *	+ 2,9 *	- 1,7 *	- 4,0 *	+ 2,2 *

% sur la période et %an⁻¹ indiqué par *, ns : statistiquement non significatif

ANNEXE 15

Evolution temporelle des concentrations journalières françaises en SO₂

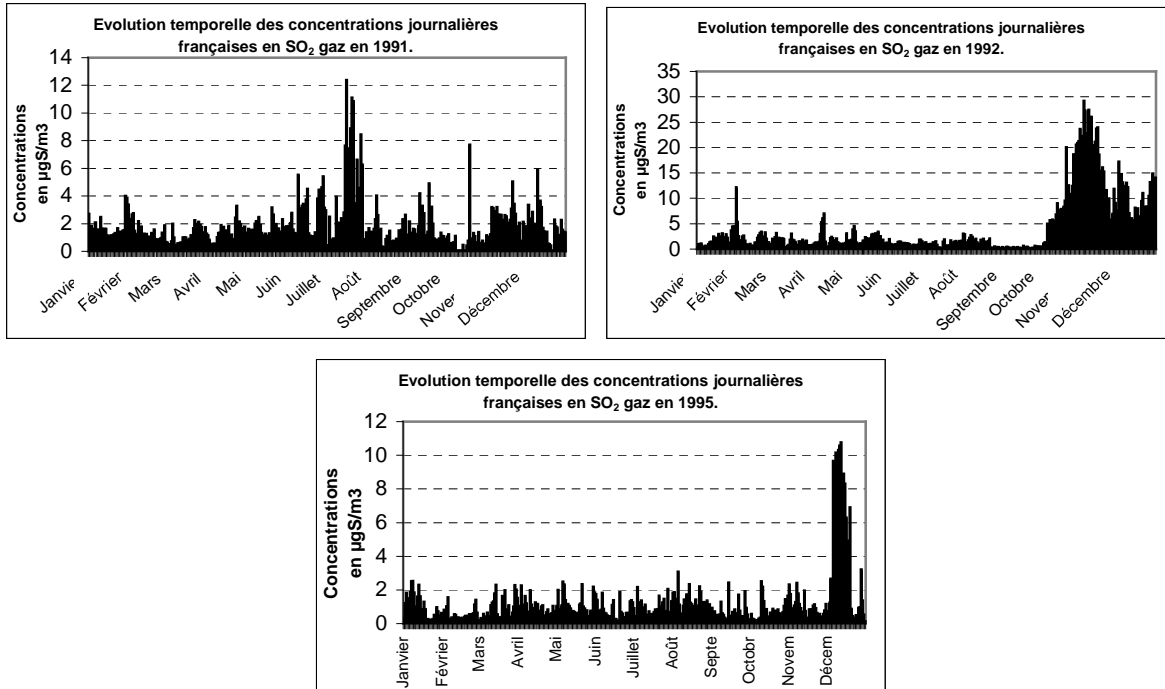


Figure 15-1 à 15-3 : Evolution temporelle des concentrations journalières en dioxyde de soufre en 1991 (15-1), 1992 (15-2) et 1995 (15-3) en France.

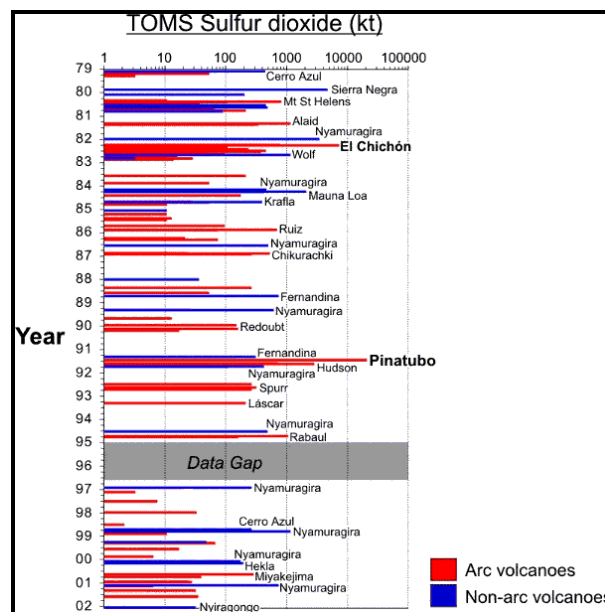
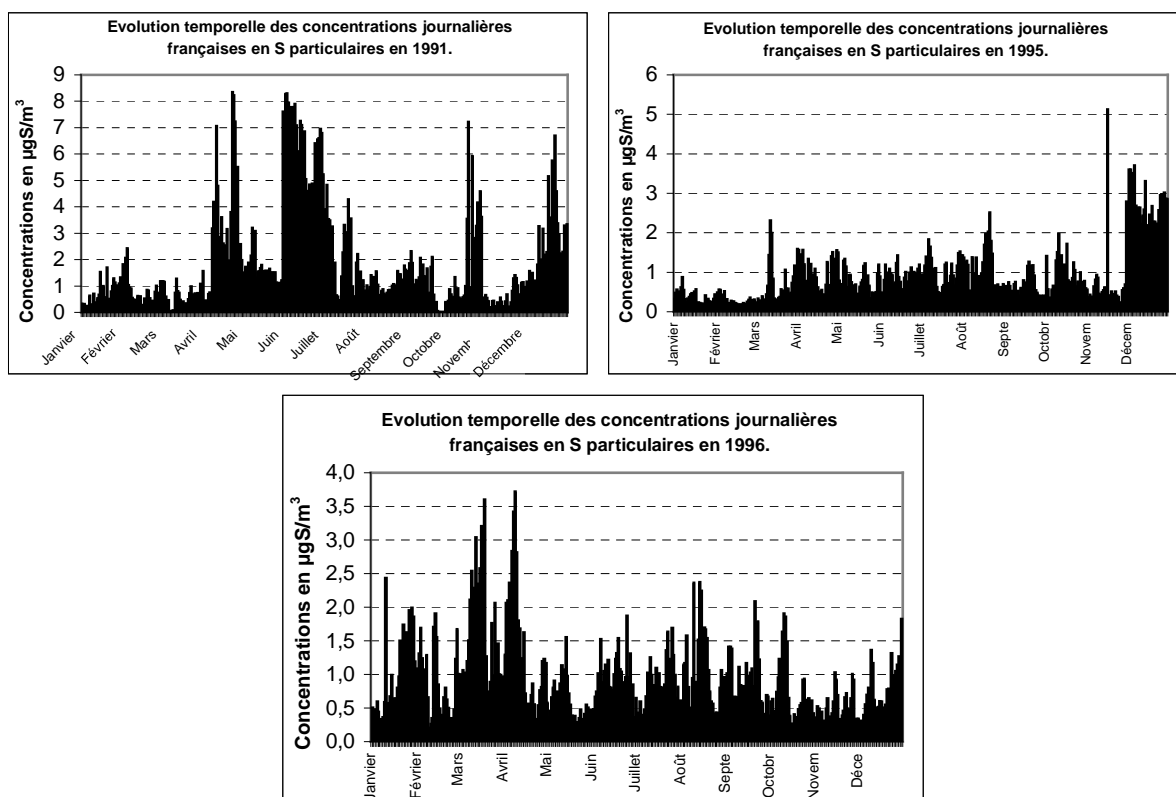


Figure 15-4 : Emissions de dioxyde de soufre par les éruptions volcaniques (Géo, 1995).

ANNEXE 16

Evolution temporelle des concentrations journalières françaises en sulfates
particulairesFigure 16-1 à 16-3 : Evolution temporelle des concentrations journalières françaises en sulfates
particulaires en 1991, 1995 et 1996.

ANNEXE 17

Tableau 17-1 : Ratios $\text{NO}_3^- / \text{nss-SO}_4^{2-}$ (%) annuels pour chacune des stations du dispositif MERA
entre 1990 et 2003 et taux de changement annuels moyens obtenus par le test de Mann-Kendall.

STATIONS	Ratio $\text{NO}_3^- / \text{nss-SO}_4^{2-}$ en %														\bar{X}	% .an ⁻¹
	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003		
Donon	60	65	57	61	66	69	79	76	79	85	90	97	93	107	77	^a + 6,7 ^{***}
Revin	59	63	59	65	65	65	69	70	67	81	83	80	82	98	75	+ 3,9 ^{***}
Morvan	62	67	56	64	67	70	78	68	78	81	77	88	80	94	74	+ 4,1 ^{***}
Brottonne	38	56	39	53	51	56	62	63	55	67	60	68	66	76	58	+ 5,1 ^{***}
Bonnevaux	57	54	61	64	67	68	76	71	83						67	+ 5,6 ^{***}
Montandon									78	83	90	92	97	108	91	+ 13,1 ^{**}
La Crouzille	58	49	54	58	60	64	74	73	63	68	70	63	73		64	+ 3,1 ^{***}
La Hague	26	103	54	80	69	73	70	62	63	67	59	71	56		66	- 1,8
Iraty	44	84	48	47	50	54	60	49	55	60	62	68	63	64	58	+ 3,5 ^{**}
P.Vieille						57	59	47	55	62	66	61	65	66	60	+ 2,4 [*]
Le Casset	49	64	45	53	61	63	64	57	65	69	50	61	81	58	60	+ 1,9

^a Niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ ^{***} ; 0,01 ^{**} ; 0,05 ^{*} ; 0,1 ⁺ ; > 0,1.

ANNEXE 18

Coefficients de corrélation R² obtenus entre les concentrations, dépositions humides et les émissions.Tableau 18-1 : Coefficients de corrélation obtenus entre les émissions nationales de SO₂ selon les secteurs d'activités et les concentrations moyennes nationales dans l'air ambiant en SO₂ et Sulfates particulaires.

Concentration dans l'air			Emissions nationales SO ₂ selon secteurs d'activités					
Stations	Période	Eléments	Transformation d'énergie	Industries manufacturières	Résidentiel Tertiaire	Agriculture Sylviculture	Transport routier	Autres transports
La Crouzille	1990-2002	SO ₂	0,51	0,51	0,68	0,60	0,44	0,32
La Crouzille	1990-2002	S _{particulaire}	0,70	0,78	0,67	0,70	0,79	0,42
La Hague	1990-2002	SO ₂	0,51	0,45	0,60	0,49	0,26	0,26
La Hague	1990-2002	S _{particulaire}	0,69	0,53	0,64	0,47	0,28	0,30
Morvan	1990-2003	SO ₂	0,70	0,74	0,80	0,80	0,65	0,38
Morvan	1990-2003	S _{particulaire}	0,91	0,95	0,84	0,82	0,79	0,56
Brottonne	1990-2003	SO ₂	0,54	0,61	0,51	0,61	0,55	0,20
Brottonne	1990-2003	S _{particulaire}	0,64	0,69	0,50	0,56	0,59	0,34
Iraty	1990-2003	SO ₂	0,71	0,71	0,79	0,78	0,53	0,39
Iraty	1990-2003	S _{particulaire}	0,34	0,34	0,51	0,54	0,40	0,54
Revin	1990-2003	SO ₂	0,91	0,92	0,75	0,82	0,76	0,29
Revin	1990-2003	S _{particulaire}	0,51	0,64	0,32	0,47	0,56	0,21
Donon	1990-2003	SO ₂	0,74	0,78	0,78	0,83	0,73	0,41
Donon	1990-2003	S _{particulaire}	0,54	0,57	0,43	0,53	0,56	0,30
Le Casset	1990-2003	SO ₂	0,50	0,45	0,61	0,56	0,32	0,27
Le Casset	1990-2003	S _{particulaire}	0,26	0,11	0,24	0,02	0,12	0,11
FRANCE	1990-2003	SO₂	0,70	0,74	0,69	0,68	0,53	0,31
FRANCE	1990-2003	S_{particulaire}	0,59	0,60	0,52	0,51	0,51	0,34

Tableaux 18-2 : Coefficients de corrélation obtenus entre les émissions nationales de NO_x selon les secteurs d'activités et les concentrations moyennes dans l'air ambiant de Peyrusse-Vieille.

Concentration dans l'air			Emissions nationales NO _x selon secteurs d'activités					
Stations	Période	Eléments	Transformation d'énergie	Industries manufacturières	Résidentiel Tertiaire	Agriculture Sylviculture	Transport routier	Autres transports
P Vieille	1996-2003	NO _x	0,68	0,80	0,18	0,20	0,67	0,21

Tableau 18-3 : Coefficients de corrélation obtenus entre les émissions nationales selon les secteurs d'activités et les concentrations moyennes nationales dans les précipitations.

Concentration dans les pluies			Emissions nationales SO ₂ , NO _x et NH ₃ selon secteurs d'activités					
	Période	Eléments	Transformation d'énergie	Industries manufacturières	Résidentiel Tertiaire	Agriculture Sylviculture	Transport routier	Autres transports
FRANCE	1990-2003	SO ₄ ²⁻	0,61	0,65	0,69	0,71	0,64	0,49
	1990-2003	nss-SO ₄ ²⁻	0,70	0,72	0,69	0,68	0,74	0,58
	1990-2003	NO ₃ ⁻	0,06	0,26	0,15	0,006	0,41	0,20
	1990-2003	NH ₄ ⁺		0,23		0,60	0,79	

Tableau 18-4 : Coefficients de corrélation obtenus entre les émissions nationales totales et les concentrations dans l'air ambiant, concentrations dans les précipitations et les dépositions humides.

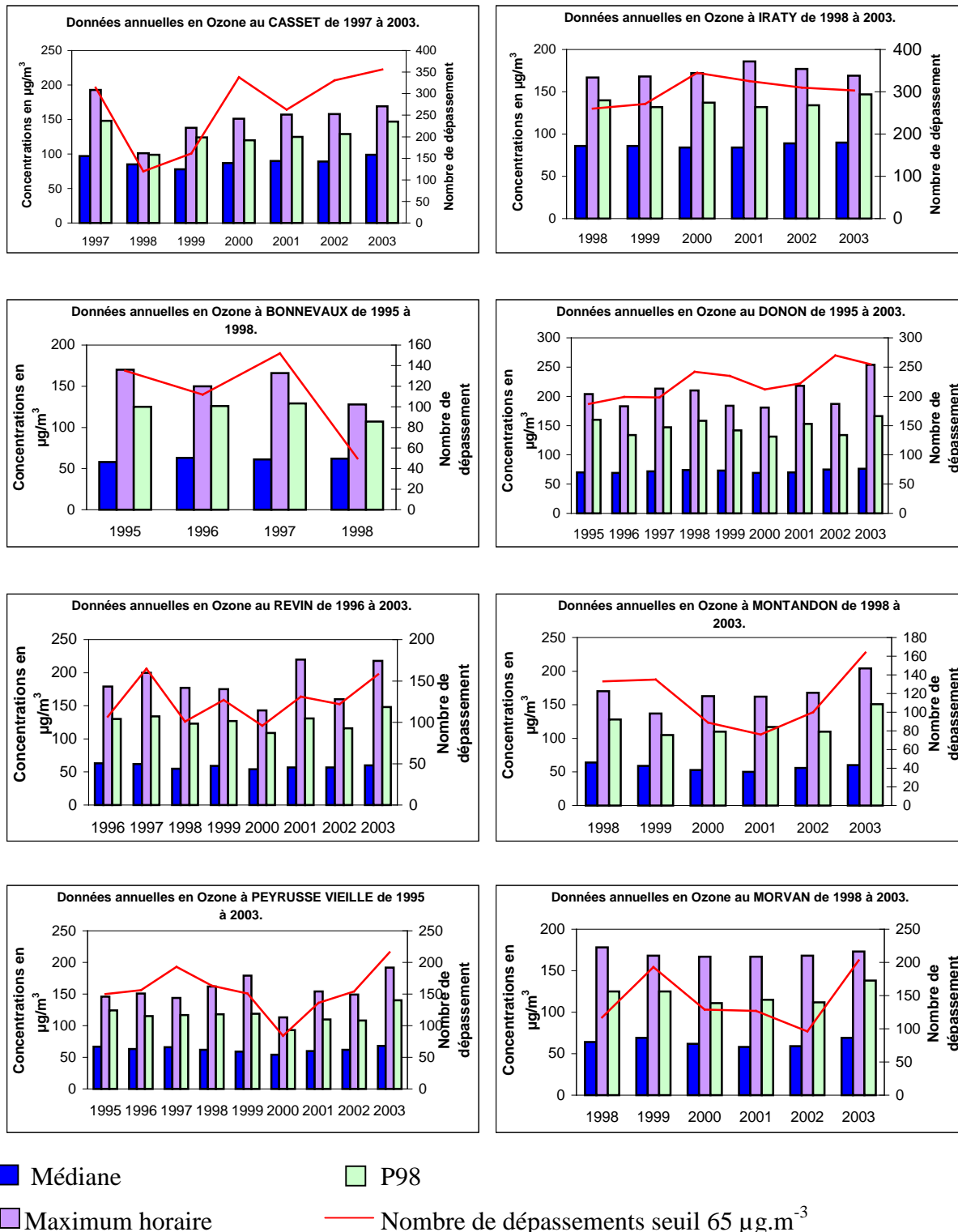
Stations	Période	Emissions nationales de SO ₂ , NO _x et NH ₃					
		Concentration dans les précipitations				Concentration dans l'air	
		SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₂	S _{particulaire}
La Crouzille	1980-2002	0,85	0,84	0,19	0,47		
La Crouzille	1990-2002	0,34	0,35	0,27	0,43	0,55	0,79
La Hague	1980-2002	0,41	0,53	0,30	0,05	0,72	0,52
La Hague	1990-2002	0,25	0,40	0,27	0,41	0,71	0,59
Morvan	1990-2003	0,66	0,66	0,33	0,43	0,73	0,94
Brotonne	1990-2003	0,66	0,67	0,25	0,65	0,68	0,63
Iraty	1990-2003	0,61	0,64	0,17	0,26	0,48	0,58
Revin	1990-2003	0,92		0,42	0,33	0,78	0,57
Donon	1990-2003	0,75		0,40	0,54	0,79	0,56
Le Casset	1990-2003	0,12		0,03	0,20	0,78	0,20
FRANCE	1990-2003	0,70	0,83	0,50	0,42	0,75	0,76

Tableau 18-5 : Coefficients de corrélation obtenus entre les émissions en zone EMEP et les concentrations dans l'air ambiant, concentrations dans les précipitations et les dépositions humides des stations MERA

Stations	Période	Emissions en zone EMEP de SO ₂ , NO _x et NH ₃					
		Concentration dans les précipitations				Concentration dans l'air	
		SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₂	S _{particulaire}
La Crouzille	1990-2002	0,31	0,34	0,24	0,32	0,40	0,72
La Hague	1990-2002	0,43	0,58	0,32	0,65	0,60	0,57
Morvan	1990-2003	0,66	0,65	0,10	0,53	0,78	0,82
Brotonne	1990-2003	0,63	0,64	0,05	0,53	0,48	0,45
Iraty	1990-2003	0,58	0,61	0,26	0,46	0,35	0,58
Revin	1990-2003	0,86		0,14	0,55	0,82	0,55
Donon	1990-2003	0,71		0	0,38	0,81	0,54
Le Casset	1990-2003	0,20		0,02	0,51	0,79	0,13
FRANCE	1990-2003	0,54	0,56	0,13	0,49	0,60	0,52

ANNEXE 19

Données annuelles en ozone pour les différentes stations du dispositif MERA



Figures 19-1 à 19-8 : Données statistiques annuelles pour l'ozone pour les stations du dispositif MERA entre 1995 et 2003.

ANNEXE 20

Evolution temporelle des concentrations en ozone

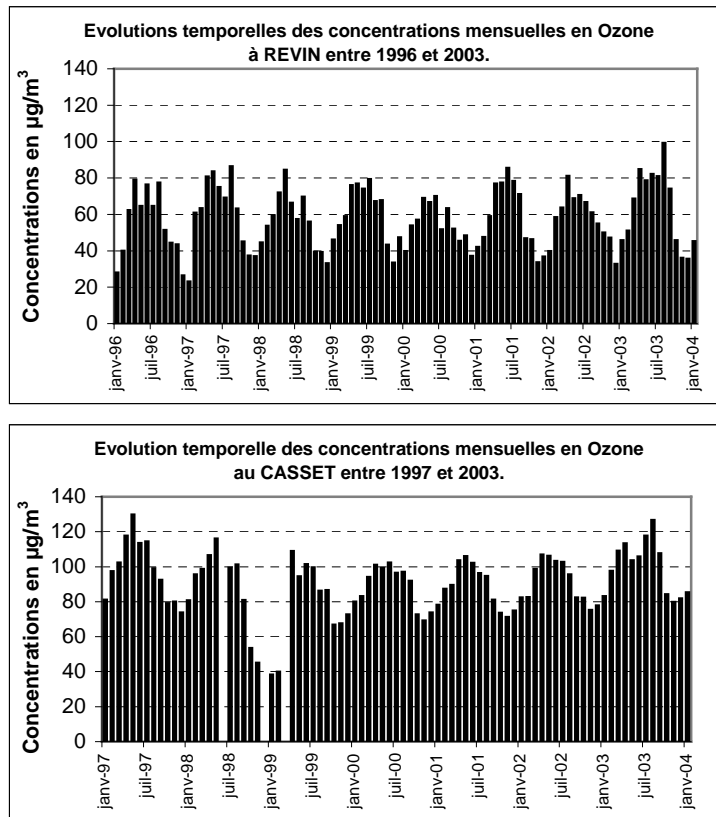


Figure 20-1: Evolution temporelle des niveaux moyens mensuels d'ozone au Revin (station de plaine) et au Casset (station d'altitude) de 1998 à 2003

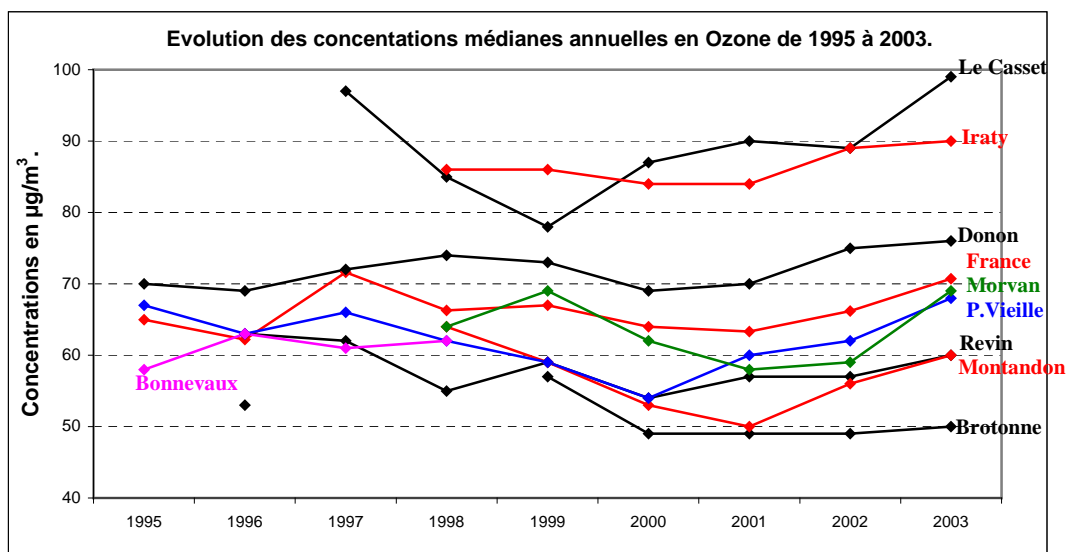
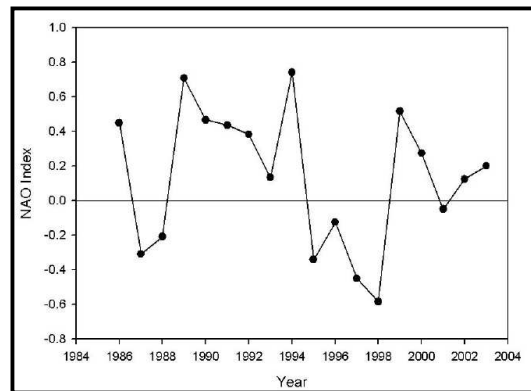


Figure 20-2 : Evolution temporelle des concentrations médianes annuelles en ozone pour chacune des stations MERA sur la période 1995-2003

ANNEXE 21

Moyenne annuelle de l'indice NAO



L'oscillation Nord Atlantique (NAO) est le principal mode de variabilité climatique actuelle autour du bassin nord atlantique. Issue de l'interaction entre océan et atmosphère, son activité est plus marquée en hiver. Cette activité est liée à la zone de hautes pressions des Açores, qui est soit renforcée (index NAO positif) soit diminuée (index NAO négatif) par rapport à la moyenne. Un renforcement des hautes pressions (index positif) défléchit le flux atmosphérique d'ouest vers le nord de l'Europe, donnant des hivers humides dans le nord de l'Europe et secs dans le sud (Jones *et al.*, 1997).

Si l'on considère ces deux séries temporelles, avec une valeur de pression atmosphérique tous les mois :

1. On soustrait à chaque mois des séries temporelles (Islande et Açores) le cycle saisonnier moyen calculé sur le long terme,
2. On soustrait ensuite à chaque mois sa moyenne annuelle sur le long terme,
3. On soustrait ensuite la variation à long terme (multidécadale) de la pression,

▫ Ces 3 premières étapes sont destinées à "homogénéiser" les valeurs pour pouvoir comparer les mois entre eux.

4. On calcule alors la variabilité de chaque série sur le long terme (déviation standard),
5. On normalise chaque série par sa déviation standard,

♣ L'index NAO est alors la différence entre les deux séries normalisées...

ANNEXE 22

Tableau 22-1 : Données météorologiques annuelles pour six stations du dispositif MERA.

Années	HR en %	P atmo en hPa	DONON		Rayt UV en mW/m ²	Pluviométrie (mm)
			T en °C			
1990		923,5	5,3		123,9	1183
1991	80,4	923,1	4,2		123,6	816
1992	83,4	923,1	6,8		87,0	1663
1993	81,6	922,7	6,0		114,1	1846
1994	84,9	922,2	7,3		113,9	1785
1995	82,3	922,0	6,8		113,9	1905
1996	81,1	922,6	8,8		114,2	1172
1997	79,2	922,9	7,5		127,8	1491
1998	81,7	924,0	7,2		119,1	1549
1999	85,9	922,8	6,9		116,3	2061
2000	81,1	922,6	8,8		114,2	1698
2001	81,9	922,4	7,7		124,8	1932
2002	80,6	922,6	8,0		102,2	1750
2003	75,5	924,6	7,2		183,4	1009
Années	HR en %	P atmo en hPa	REVIN		Rayt UV en mW/m ²	Pluviométrie (mm)
			T en °C			
2000	86,7	968,8	9,4		81,7	1520
2001	86,5	969,1	8,4		76,8	1533
2002	84,8	968,6	8,5		74,2	1540
2003	73,8	970,8	10,6		86,8	
Années	HR en %	P atmo en hPa	PEYRUSE VIEILLE		Rayt UV en mW/m ²	Pluviométrie (mm)
			T en °C			
1999	77,7	989,4	13,3		120,1	802
2000	75,8	988,4	12,7		109,4	882
2001	74,6	990,1	13,3		106,9	677
2002	76,3	989,9	13,6		99,1	803
2003	72,5	990,2	14,5		106,9	735
Années	HR en %	P atmo en hPa	MORVAN		Rayt UV en mW/m ²	Pluviométrie (mm)
			T en °C			
1999	87,4	943,3	9,8		107,8	1341
2000	85,8	943,1	9,8		98,9	1190
2001	87,9	946,0	9,0		98,0	1359
2002	86,0	946,9	10,0		99,5	1061
2003	80,2	947,3	11,1		118,5	550
Années	HR en %	P atmo en hPa	MONTANDON		Rayt UV en mW/m ²	Pluviométrie (mm)
			T en °C			
1999	81,1	932,0	9,8		105,1	1511
2000	81,5	931,6	10,6		110,7	1059
2001	84,1	931,5	7,6		108,3	1523
2002	82,7	929,7	8,3		107,1	1298
2003	74,5	931,8	11,9		132,1	860
Années	HR en %	P atmo en hPa	IRATY		Rayt UV en mW/m ²	Pluviométrie (mm)
			T en °C			
2000	79,1	859,1	6,6		110,1	1652
2001	79,5	859,2	6,1		115,7	1071
2002	79,1	859,4	7,0		110,6	1514
2003	77,9	855,5	7,1		87,0	1119

ANNEXE 23

Comparaison des rétrotrajectoires des masses d'air en janvier 1997 et janvier 1998 à Revin et au Morvan

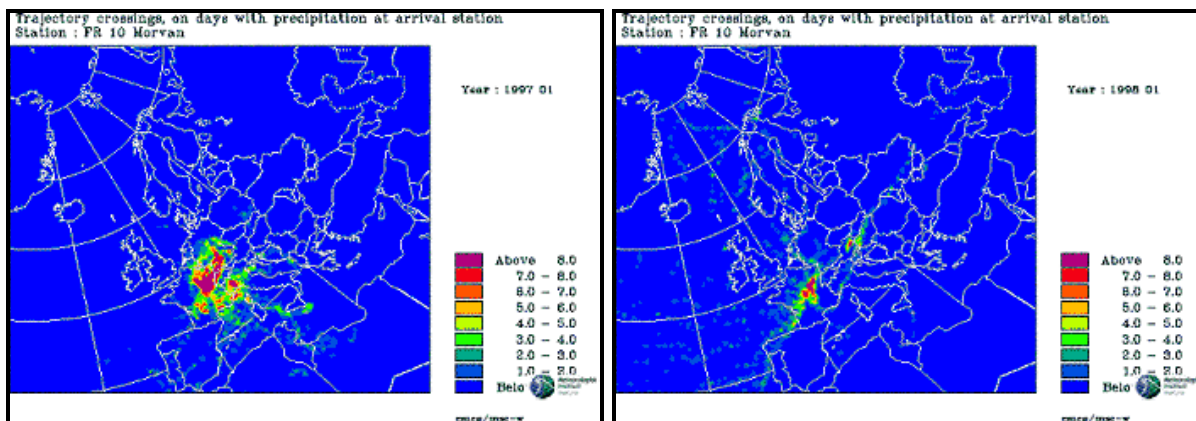


Figure 23-1 et 23-2 : Rétrotrajectoires des masses d'air arrivant à la station du Morvan en janvier 1997, janvier 1998 (EMEP, 2003).

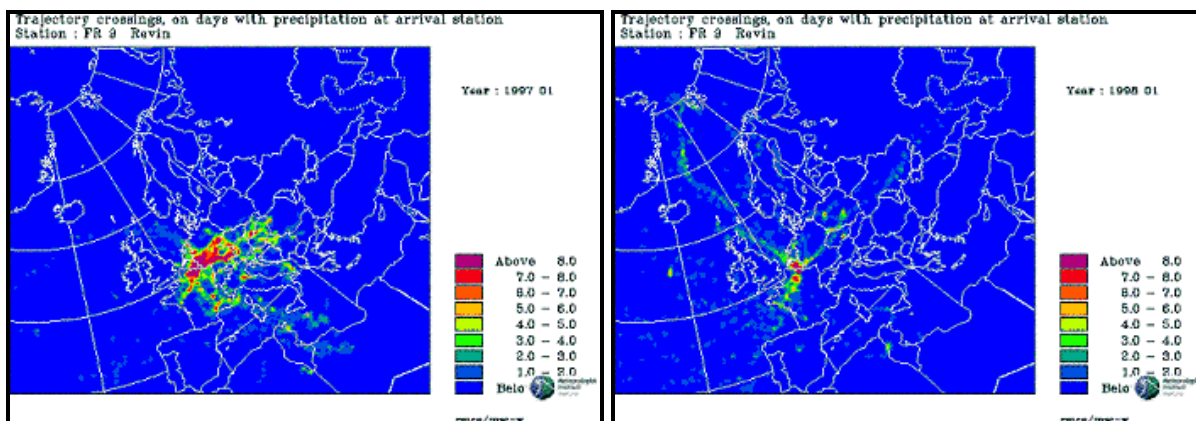


Figure 23-3 et 23-4 : Rétrotrajectoires des masses d'air arrivant à la station de Revin en janvier 1997 et janvier 1998 (EMEP, 2003).

ANNEXE 24

Evolution des Flux de 1950 à 2003

Une étude (Wetterzentrale, 2004) du géopotential 500 hPa (altitude à laquelle nous atteignons la pression de 500 hPa) et de la pression au sol depuis 1950, montre une variabilité spatiale et temporelle en fonction du type de masse d'air. Les points d'égale altitude sont reliés et donnent les isohypses à partir desquelles nous pouvons voir la direction du flux à 500 hPa, parallèle à ces isohypses. Toutes les cartes depuis le 1^{er} janvier 1950, à raison d'une carte par jour, ont été étudiées. L'orientation du flux (donc sa provenance) y est mentionnée ainsi que la direction du vent.

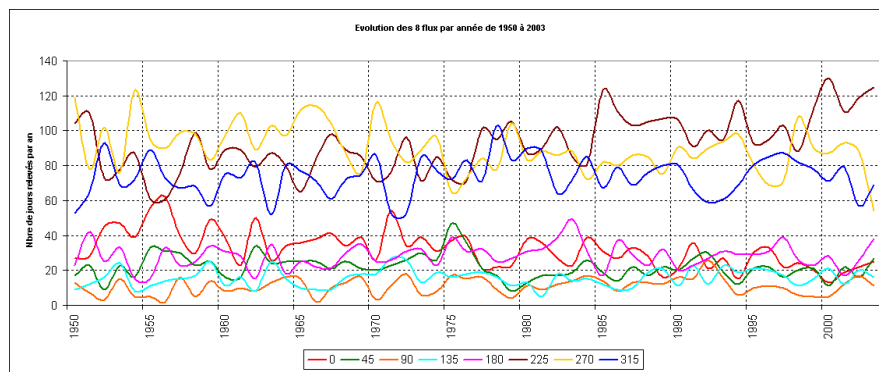


Figure 24-1 : Evolution des flux de 1950 à 2003 (Station de Beauvais)

Ce premier graphique montre que les flux de sud-ouest, ouest et nord-ouest sont les flux dominants. Nous remarquons principalement que:

1. Le flux de sud-ouest a nettement augmenté à partir du milieu des années 70 au détriment du flux d'ouest. Cette augmentation se poursuit fortement dans les dernières années,
2. Le flux de nord est en baisse constante,
3. Les flux de nord-est sont moins nombreux depuis le début des années 80,
4. La hausse des flux de sud-ouest se ferait surtout au détriment des flux de nord. C'est un élément important qui serait à lier avec une évolution depuis 1950 du placement des centres d'action (anticyclones et dépressions) sur l'Europe et l'Atlantique nord.

Ces modifications traduisent des évolutions dans le placement des centres d'action. Nous pouvons notamment penser que les anticyclones (tout du moins les hauts géopotentiels des Açores et d'Afrique du nord) aurait peut-être une position plus axée vers la Méditerranée et que ces hauts géopotentiels auraient moins tendance à se placer haut sur l'Atlantique pour donner des flux de nord. Les courbes ont montré qu'il existe des corrélations entre le flux à 500 hPa et la température. Il faut donc certainement rapprocher le réchauffement climatique constaté sur la zone aux variations des flux, ce qui sous entend que nous ne lions donc pas uniquement la hausse des températures à un réchauffement global de l'atmosphère mais aussi à une modification du placement des centres d'action.

ANNEXE 25

Etude des Potentiels Acidifiants de 1990 à 2003

Tableau 25-1 : Calculs par diverses formulations du Potentiel Acidifiant à partir des données de concentrations des différentes stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	PERIODE	Concentrations dans les précipitations ($\mu\text{eq.L}^{-1}$)		
		Méthode de Brydges <i>et al.</i> (1989) ¹		Cette Etude (2005) ²
		AP ₁	nss-AP ₁	nss-AP ₂
Donon	1990-2003	+ 12,71 ± 4,45	+ 12,71 ± 4,45	+ 45,01 ± 6,83
Revin	1990-2003	+ 12,63 ± 5,58	+ 12,63 ± 5,58	+ 60,54 ± 7,73
Morvan	1990-2003	+ 2,36 ± 6,86	+ 4,43 ± 6,58	+ 20,81 ± 7,29
Montandon	1998-2003	+ 3,19 ± 3,48	+ 3,19 ± 3,48	+ 30,59 ± 6,34
Bonnevaux	1990-1998	- 0,92 ± 5,42	- 0,92 ± 5,32	+ 24,77 ± 7,72
La Hague	1990-2002	- 42,76 ± 45,93	+ 4,01 ± 8,24	+ 20,94 ± 15,94
Brotonne	1990-2003	+ 8,11 ± 3,70	+ 15,91 ± 4,95	+ 34,91 ± 8,77
Iraty	1990-2003	- 5,56 ± 10,52	- 2,72 ± 10,19	+ 13,46 ± 16,49
P. Vieille	1995-2003	- 0,39 ± 3,11	+ 5,31 ± 3,57	+ 20,44 ± 4,84
La Crouzille	1990-2002	- 0,01 ± 8,02	+ 4,18 ± 7,83	+ 19,02 ± 10,14
Le Casset	1990-2003	- 23,73 ± 23,36	- 23,73 ± 23,36	- 7,33 ± 23,47
Moyenne	1990-2003	- 3,41 ± 23,42	+ 3,26 ± 14,52	+ 25,70 ± 9,01

$$^1: AP_1 = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] \text{ et } nss-AP_1 = [nss-\text{SO}_4^{2-}] - [nss-\text{Ca}^{2+} + nss-\text{Mg}^{2+}]$$

$$^2: nss-AP_2 = [nss-\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-] - [nss-\text{Ca}^{2+} + nss-\text{Mg}^{2+} + nss-\text{K}^+]$$

Tableau 25-2 : Calculs par diverses formulations du Potentiel Acidifiant à partir des données de dépositions des différentes stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	PERIODE	Dépositions humides ($\text{meq.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)		
		Méthode de Brydges <i>et al.</i> (1989) ¹		Cette Etude (2005) ²
		AP ₁	nss-AP ₁	nss-AP ₂
Donon	1990-2003	+ 23,15 ± 15,99	+ 23,15 ± 15,99	+ 74,08 ± 29,95
Revin	1990-2003	+ 16,17 ± 8,93	+ 16,17 ± 8,93	+ 55,01 ± 23,12
Morvan	1990-2003	- 10,36 ± 14,51	+ 11,89 ± 7,67	+ 44,80 ± 16,01
Montandon	1998-2003	- 2,92 ± 5,13	- 2,92 ± 5,13	+ 28,24 ± 8,32
Bonnevaux	1990-1998	- 2,35 ± 8,05	- 2,35 ± 8,05	+ 18,83 ± 9,40
La Hague	1990-2002	- 27,56 ± 14,18	+ 0,48 ± 9,23	+ 42,14 ± 15,24
Brotonne	1990-2003	- 7,67 ± 11,54	+ 6,05 ± 3,47	+ 36,76 ± 9,30
Iraty	1990-2003	- 45,18 ± 21,16	+ 35,26 ± 17,60	+ 75,92 ± 32,04
P. Vieille	1995-2003	- 28,21 ± 6,98	+ 15,27 ± 4,60	+ 45,50 ± 5,79
La Crouzille	1990-2002	- 10,58 ± 9,69	+ 10,74 ± 8,39	+ 38,17 ± 15,98
Le Casset	1990-2003	- 30,02 ± 28,43	- 30,02 ± 29,89	- 15,11 ± 28,37
Moyenne	1990-2003	- 11,51 ± 25,50	+ 8,35 ± 21,55	+ 40,40 ± 21,30

$$^1: AP_1 = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] \text{ et } nss-AP_1 = [nss-\text{SO}_4^{2-}] - [nss-\text{Ca}^{2+} + nss-\text{Mg}^{2+}]$$

$$^2: nss-AP_2 = [nss-\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-] - [nss-\text{Ca}^{2+} + nss-\text{Mg}^{2+} + nss-\text{K}^+]$$

Tableau 25-3: Ratios calculés à partir des données de concentrations pour chacune des stations du dispositif MERA sur la période 1990-2003.

STATIONS	Ratios calculés à partir des concentrations			
	nss-AP ₁ /nss-SO ₄ ²⁻ (%)	PN/PA	nss-AP ₂ /nss-SO ₄ ²⁻ (%)	PN/PA
Donon	48 ± 10	0,18 ± 0,07	131 ± 18	0,31 ± 0,06
Revin	38 ± 13	0,62 ± 0,13	116 ± 9	0,36 ± 0,06
Morvan	20 ± 28	0,90 ± 0,25	95 ± 30	0,48 ± 0,16
Montandon	16 ± 17	0,84 ± 0,17	116 ± 18	0,43 ± 0,08
Bonnevaux	- 5 ± 24	1,05 ± 0,24	66 ± 22	0,62 ± 0,13
La Hague	14 ± 24	1,61 ± 0,20	74 ± 34	0,59 ± 0,19
Brotonne	49 ± 10	0,78 ± 0,10	111 ± 14	0,33 ± 0,06
Iraty	- 14 ± 30	1,23 ± 0,31	46 ± 31	0,72 ± 0,19
P.Veille	18 ± 11	1,01 ± 0,09	80 ± 13	0,53 ± 0,07
La Crouzille	13 ± 32	1,04 ± 0,31	79 ± 29	0,54 ± 0,18
Le Casset	- 113 ± 91	2,13 ± 0,91	- 57 ± 92	1,33 ± 0,56
Moyenne	8 ± 44	1,04 ± 0,51	78 ± 51	0,57 ± 0,28

PA : Part Acidifiante, PN : Part Neutralisante

Tableau 25-4 : Taux de changement annuels obtenus par le test de Mann-Kendall pour les valeurs de Potentiel Acidifiant (nss-AP₁), calculées à partir des données de concentrations et dépositions.

STATIONS	Période	Concentrations (µeq.L ⁻¹ .an ⁻¹)			Dépositions (meq.m ⁻² .an ⁻¹)		
		PA	PN	nss-AP ₁	PA	PN	nss-AP ₁
Bonnevaux	1990-1998	- 1,06 *	- 0,21	- 0,72	- 1,16	- 1,31	- 0,11
Brotonne	1990-2003	- 3,87	- 3,44	- 0,79 **	+ 0,06	+ 0,08	+ 0,09
Donon	1990-2003	- 1,16 ***	- 0,41	- 0,58 **	- 0,64	- 0,18	- 0,44
Iraty	1990-2003	- 3,14 +	- 2,33	- 1,32 +	- 0,01	+ 0,38	- 0,54 +
La Crouzille	1990-2002	- 2,57	- 1,10	- 1,05 +	- 0,04	+ 0,32	- 0,52 +
La Hague	1990-2002	- 1,02	- 1,73	+ 0,58	- 0,13	- 0,04	+ 0,18
Le Casset	1990-2003	- 0,46 *	+ 2,11 *	- 3,09 **	- 0,005	+ 0,77 *	- 0,89 **
Montandon	1998-2003	+ 0,35	- 0,55	- 0,90	- 0,09	+ 0,10	- 0,41
Morvan	1990-2003	- 0,55	- 1,05	+ 0,04	- 0,63 *	- 0,57	- 0,16 *
Revin	1990-2003	- 1,28 **	- 0,18	- 1,01 **	- 1,38 ***	- 0,24	- 1,02 *
P.Vieille	1995-2003	- 2,36	- 2,30	- 0,40	- 0,24 +	+ 0,03	- 0,17
Moyenne	1990-2003	- 1,56 ± 1,27	- 1,02 ± 1,46	- 0,84 ± 0,92	- 0,39 ± 0,50	- 0,06 ± 0,54	- 0,36 ± 0,30

$$\text{nss-AP}_1 = [\text{nss-SO}_4^{2-}] - [\text{nss-Ca}^{2+} + \text{nss-Mg}^{2+}]$$

Niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ *** ; $0,01$ ** ; $0,05$ * ; $0,1$ + ; $> 0,1$ Tableau 25-5 : Taux de changement annuel obtenus par le test de Mann-Kendall pour les valeurs de Potentiel Acidifiant (nss-AP₂), calculées à partir des données de concentrations et dépositions.

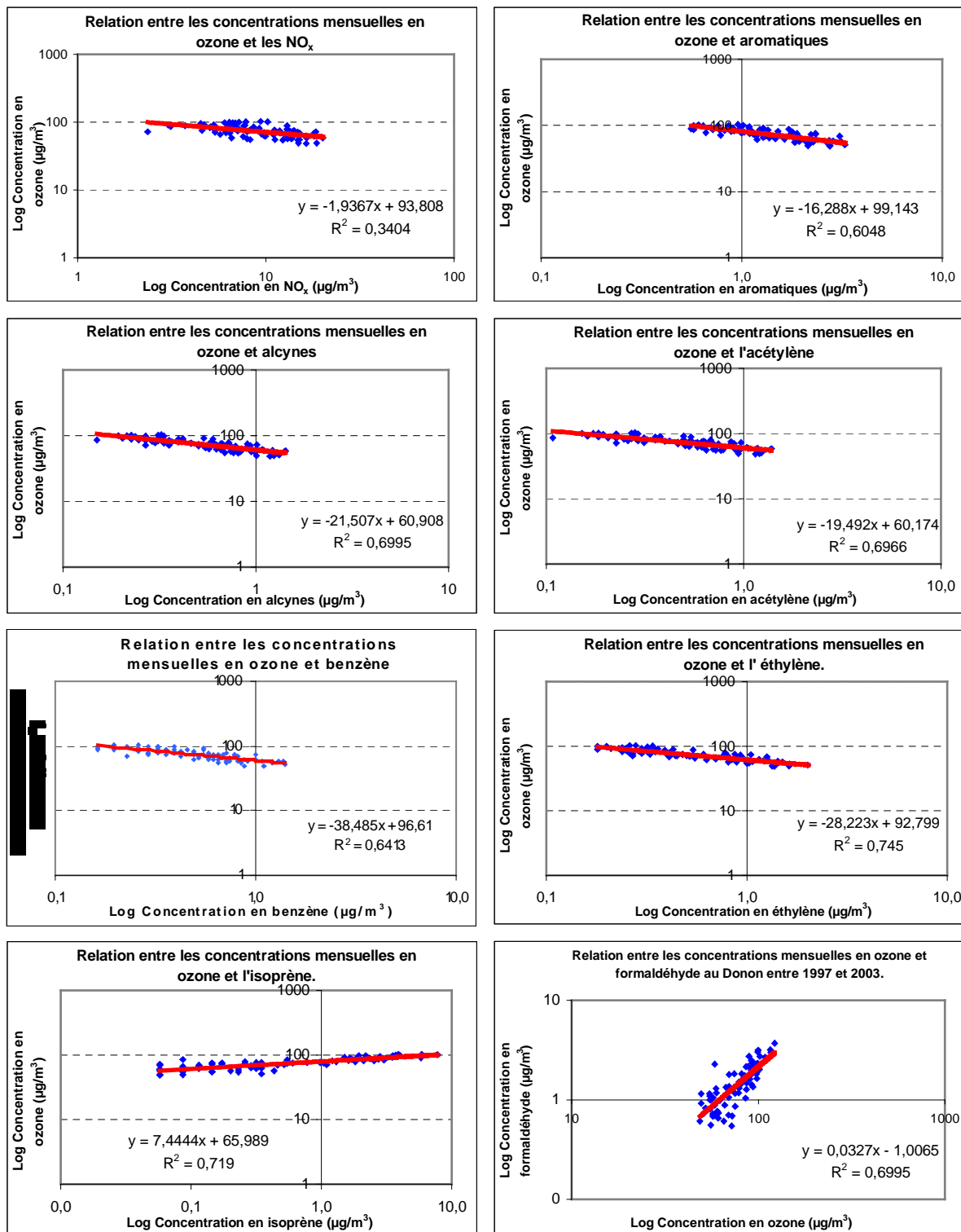
STATIONS	Période	Concentrations (µeq.L ⁻¹ .an ⁻¹)			Dépositions (meq.m ⁻² .an ⁻¹)		
		PA	PN	nss-AP ₂	PA	PN	nss-AP ₂
Bonnevaux	1990-1998	- 1,19	- 0,29	- 1,35	- 2,09	- 1,13	- 1,71
Brotonne	1990-2003	- 0,92 *	- 0,24	- 0,73 +	+ 0,04	+ 0,09	- 0,04
Donon	1990-2003	- 1,24 *	- 0,56 +	- 0,38	- 0,45	- 0,38	- 0,18
Iraty	1990-2003	- 1,62 +	- 0,49	- 1,71	+ 1,06	+ 0,39	+ 0,49
La Crouzille	1990-2002	- 1,01	+ 0,34	- 1,31	- 0,39	+ 0,38	- 0,94
La Hague	1990-2002	- 2,98 ***	- 2,04 **	- 0,49	+ 2,91	- 0,36	+ 3,35
Le Casset	1990-2003	- 0,46	+ 2,29 *	- 2,89 **	+ 0,30	+ 0,86 **	- 0,57 *
Montandon	1998-2003	+ 1,54	- 0,65	+ 0,91	- 0,07	+ 0,07	- 0,24
Morvan	1990-2003	- 0,96 **	- 0,68	- 0,31	- 0,98	- 0,26	- 0,78
Revin	1990-2003	- 1,74 **	- 0,13	- 1,09 +	- 1,83 **	- 0,18	- 1,50 *
P.Vieille	1995-2003	+ 0,19	+ 0,03	- 0,01	- 1,32 *	- 0,17	- 1,25 +
Moyenne	1990-2003	- 0,94 ± 1,14	- 0,22 ± 1,03	- 0,85 ± 0,99	- 0,26 ± 1,40	- 0,06 ± 0,52	- 0,31 ± 1,38

$$\text{nss-AP}_2 = [\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{nss-Cl}^-] - [\text{nss-Ca}^{2+} + \text{nss-Mg}^{2+} + \text{nss-K}^+]$$

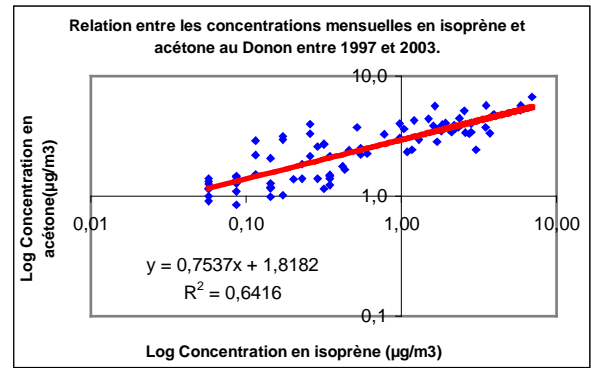
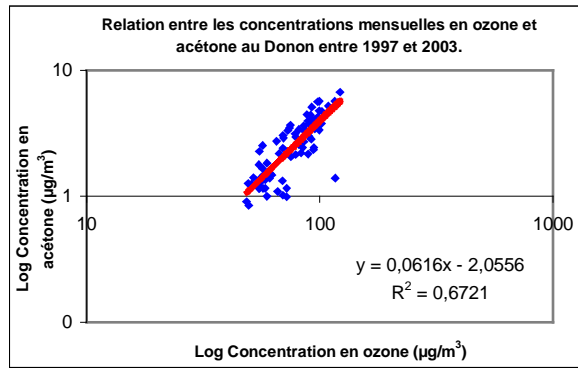
Niveaux de signification : $\alpha = 0,001$ *** ; $0,01$ ** ; $0,05$ * ; $0,1$ + ; $> 0,1$

ANNEXE 26

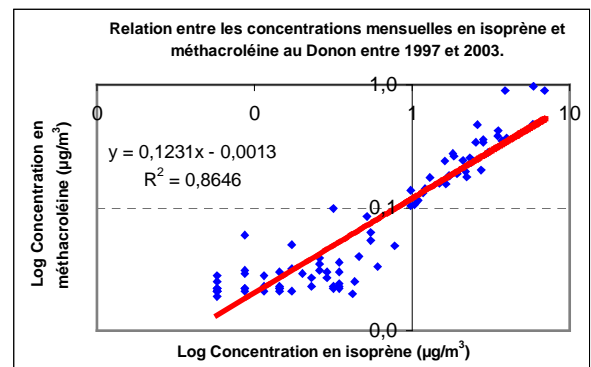
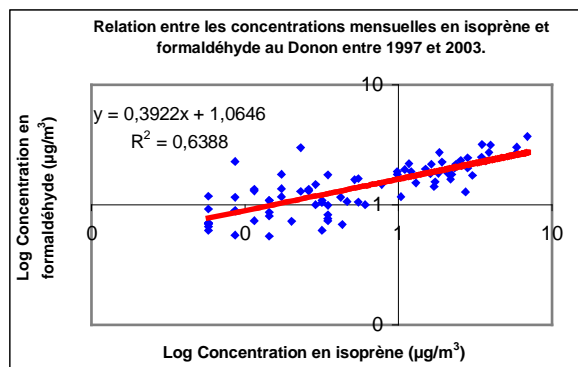
Relations entre les teneurs logarithmiques en ozone, quelques COVMN, carbonylés et NO_x au Donon sur la période 1997-2003



Figures 26-1 : Relations entre les teneurs logarithmiques mensuelles en ozone et les teneurs en NO_x, aromatiques, alcynes, acétylène, benzène, éthylène et formaldéhyde au Donon



Figures 26-2 : Relation entre les teneurs mensuelles en acétone et les teneurs en ozone et isoprène au Donon



Figures 26-3 : Relations entre les concentrations logarithmiques en isoprène et les teneurs logarithmiques en formaldéhyde et méthacroléine

ANNEXE 27

Valorisation des travaux de thèse

COMMUNICATIONS

SICARD P., Coddeville P., Sauvage S., Galloo J.C., "Annual and seasonal trends surface ozone background levels at rural French monitoring stations over the 1995-2003 period". European Geosciences Union, General Assembly 2006, Vienna (Austria). 02-07 avril 2006.

SICARD P., Coddeville P., Sauvage S., Galloo J.C., "Caractérisation des retombées atmosphériques en France en zone rurale sous forme de précipitations, gaz et aérosols. Analyse des tendances spatio-temporelles et des séries chronologiques". Séminaire de recherche de l' Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai - Douai, septembre 2005.

SICARD P., Coddeville P., Sauvage S., Galloo J.C., "Tendances des niveaux de fond en ozone dans les stations rurales MERA sur la période 1995-2003" et "Tendances de la chimie des précipitations dans les stations rurales MERA sur la période 1990-2003". Séminaire technique MERA - Briançon, 27-30 septembre 2005.

SICARD P., Coddeville P., Sauvage S., Galloo J.C., "Trends surface ozone background levels at rural stations in France over the period 1995-2003". The Changing Chemical Climate of the European Atmosphere, first ACCENT Symposium, Urbino (Italy). 12-16 septembre 2005.

SICARD P., Coddeville P., Sauvage S., Galloo J.C., "Trends in precipitation chemistry at rural stations in France over the period 1990-2003". Acid Rain 7th International Conference on Acid Deposition, Prague (Czech Republic). 12-17 juin 2005.

PUBLICATIONS

1. Publications internationales avec comité de lecture

Sicard P., Coddeville P., Sauvage S., Galloo J.C., "Trends in chemical composition of wet-only precipitation at rural French monitoring stations over the 1990-2003 period". *Water, Air and Soil Pollution XX* (2006) XX-XX (acceptée).

Sicard P., Coddeville P., Sauvage S., Galloo J.C., "Trends surface ozone background levels at rural French monitoring stations over the 1995-2003 period and possible reasons for observed trends" (*Atmospheric Environment*, soumise).

Sicard P., Coddeville P., Sauvage S., Galloo J.C., "Trends in sulphur compounds in air and precipitation at rural French monitoring stations over the 1978-2003 period" (en cours).

2. Autres publications avec comité de lecture

Sicard P., Coddeville P., Sauvage S., Galloo J.C., “Annual and seasonal trends surface ozone background levels at rural French monitoring stations over the 1995-2003 period”. Proceedings of the European Geosciences Union, 2006. Geophysical Research Abstracts, Vol. 8, 08544 (2006).

Sicard P., Coddeville P., Sauvage S., Galloo J.C., “Trends surface ozone background levels at rural stations in France over the period 1995-2003”. Proceedings of The Changing Chemical Climate of the European Atmosphere, first ACCENT Symposium, Urbino, Italy. Access to field data, pp 229 (2005).

Sicard P., Coddeville P., Sauvage S., Galloo J.C., “Trends in precipitation chemistry at rural stations in France over the period 1990-2003”. Proceedings of the Acid Rain 7th International Conference on Acid Deposition, Prague, Czech Republic, 2005. Air pollution , its effects and future, Editor : Hůnová, Czech Hydrometeorological Institute. ISBN 80-86690-25-3, 762 pages (2005) pp 124 et 554.

AUTRES

☞ 5 fois “*Reviewer*” pour les revues scientifiques internationales “*Water, Air and Soil Pollution*” et “*Atmospheric Environment*”.

☞ Membre de l’European Geosciences Union (2006).