

RAPPORT D'ÉTUDE
N°DRC-09-95308-02159A

17/12/2008

Convention ONEMA-INERIS 2008

Action N°17

**Quantification des apports atmosphériques de
polluants aux eaux de surface**

INERIS

maîtriser le risque |
pour un développement durable |

Action N°17

Quantification des apports atmosphériques de polluants aux eaux de surface

Unité Modélisation Atmosphérique et Cartographie
Environnementale (MOCA)
Pôle Modélisation Environnementale et Décision
Direction des Risques Chroniques

Client (ministère, industriel, collectivités locales) : ONEMA

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Bertrand BESSAGNET

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

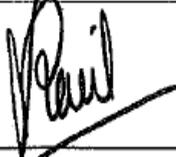
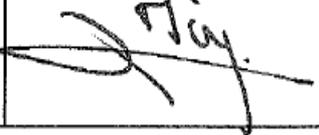
| | Rédaction | Vérification | Approbation |
|---------|---|---|---|
| NOM | Bertrand BESSAGNET | Laurence ROUÏL | Anne MORIN |
| Qualité | Responsable de l'Unité MOCA Direction des Risques Chroniques | Responsable du Pôle DECI Direction des Risques Chroniques | Responsable Mission Eau Direction des Risques Chroniques |
| Visa |  |  |  |

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|----|
| RESUME..... | 8 |
| ACRONYMES..... | 9 |
| 1. INTRODUCTION | 10 |
| 2. LES SUBSTANCES CHIMIQUES DEPOSEES..... | 13 |
| 2.1 Les Polluants Organiques Persistants..... | 13 |
| 2.2 Les métaux..... | 15 |
| 3. MODELISATION DU TRANSPORT DANS L'AIR ET DEPOTS DE SUBSTANCES CHIMIQUES AVEC CHIMERE..... | 17 |
| 4. RESULTATS DE SIMULATION DES DEPOTS..... | 19 |
| 4.1 Evolution inter-annuelle des dépôts sec et humide de l'azote et du soufre en France..... | 19 |
| 4.2 Cartographie des dépôts en 2007 | 20 |
| 4.3 Evolution des dépôts sec et humides de l'azote et du soufre en France pour l'année 2007 | 22 |
| 4.4 Dépôts des autres espèces particulières primaires..... | 24 |
| 5. CONCLUSION..... | 25 |
| 6. REFERENCES | 26 |
| 7. LISTE DES ANNEXES | 30 |

RESUME

Des travaux récents focalisés sur le bassin de la Seine, mettent en évidence des flux atmosphériques potentiellement importants de HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), et de PCB (Polychlorobiphenyles) estimés à plus de dix fois les quantités rejetées par les stations d'épuration sur la même surface d'étude. Ce résultat montre l'importance des rejets atmosphériques dans le bilan de la contamination des eaux de surface. Des résultats similaires sont susceptibles d'être obtenus pour les composés soufrés et azotés responsables de l'acidification et de l'eutrophisation des eaux de surface, et pouvant être transportés par les masses d'air sur de très longues distances.

Cette étude a permis de réaliser une expérience de quantification, à partir du modèle de chimie transport CHIMERE, co-développé par l'INERIS et le CNRS, des flux de dépôt sur la France des espèces azotées et soufrées, d'analyse de leur évolution dans le temps et de leur spatialisation. Les précipitations influent beaucoup sur les cartographies de dépôt de l'ensemble des espèces. Les flux de dépôt sec sont essentiellement déterminés par les zones d'émission et/ou production chimique de ces polluants. Leur impact, peut être qualifié de local et est déterminant près des zones émettrices.

Les cartographies obtenues par simulation permettent de représenter les zones géographiques où les systèmes aqueux sont les plus exposés aux processus d'acidification et d'eutrophisation. Les dépôts d'oxydes d'azote, d'oxydes de soufre et d'ammoniac sont relativement constants, et significatifs, depuis 2000, en dépit des politiques de réduction des émissions atmosphériques. Le dépôt humide constitue une voie de contamination prépondérante, en particulier dans les zones de relief. Une légère baisse des dépôts est cependant notée en 2003, certainement due au caractère atypique de la météorologie cette année là. La variabilité mensuelle des dépôts secs et humides a également été simulée pour l'année 2007. Elle peut ponctuellement être importante, en fonction des conditions météorologiques, et de la composition chimique de l'atmosphère qui favorise ou non le développement de processus secondaires de formation de composés acidifiants et eutrophisants.

ACRONYMES

| Acronyme | En clair |
|----------|--|
| CLRTAP | Convention on long range Transboundary Air Pollution |
| COVNM | Composé Organique Volatil non Méthanique |
| CTM | Chemistry Transport Model |
| EMEP | Cooperative program for Monitoring and Evaluation of the long-rang transmissions of air pollutants in Europe |
| HAP | Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques |
| IPSL | Institut Pierre Simon Laplace |
| LISA | Laboratoire Inter-Universitaire des Systèmes Atmosphériques |
| MSC-East | Meteorological Synthetizing Center -East |
| NHx | Azote réduit |
| NOx | Oxydes d'azote |
| PCB | Polychlorobiphenyles |
| PM | Matière particulaire ou Particulate Matter |
| SNAP | Selected Nomenclature for Air Pollution |
| SOx | Oxydes de soufre |

1. INTRODUCTION

Le propre des espèces chimiques présentes dans l'air est de se transporter sur de plus ou moins longues distances selon leur temps de résidence (avant transformation chimique par exemple) et de se déposer par dépôt sec (gravité, diffusion) et humide (précipitations, brumes, brouillards) dans l'environnement et sur les écosystèmes. Lors de ces processus, ces espèces se trouvent sous forme gazeuse et/ou particulaire. Logiquement, les mécanismes de dépôts peuvent amener les polluants à se déposer sur les eaux de surfaces et les contaminer. La littérature montre que dans certains cas cette voie de contamination peut s'avérer très importante voire prépondérante par rapport aux rejets directs. La littérature relève en particulier les cas des polluants organiques persistants (PCB, HAP), des métaux lourds (mercure notamment) et des composés soufrés et azotés (SO_x et NO_x) responsables de l'acidification et de l'eutrophisation des systèmes aquatiques. Cependant les processus complets de dépôt et contamination de chaque écosystème, et l'évaluation quantitative de la contribution des apports atmosphériques sont finalement assez peu étudiés, bien que la littérature se fasse plus abondante sur le sujet ces dix dernières années.

De nombreuses études ont été menées sur le Bassin de la Seine dans le cadre du programme Piren-Seine (<http://www.sisyphe.jussieu.fr/internet/piren/>). Ainsi certains de ces travaux ont mis en évidence des flux atmosphériques potentiellement importants de PCB : Blanchard et al, (2007) les estiment, pour le bassin de la Seine couvrant 78 610 km², variant de 1965 à 510 kg/an entre 1999 et 2002. Ce chiffre est très important, en particulier par rapport aux rejets des stations d'épuration, estimés dans la même étude à quelques 40 kg/an.

Plus de détails sont également fournis dans les rapports d'activité 2005 du Piren-Seine, disponibles sur le site Internet. Ces résultats sont pour la plupart basés sur des campagnes de mesure intensives et des bilans de masse qui évaluent les apports atmosphériques par rapport aux différentes sources du polluant considéré. Une autre approche consiste en la mise en œuvre de modèles numériques capables de simuler individuellement l'effet de chaque source de pollution, et de disposer d'une vision globale des niveaux de contamination en France, sans avoir nécessairement recours à un réseau de mesure de grande ampleur, mais sous condition de disposer de données d'entrée pertinentes pour initialiser les modèles.

Les apports des modèles numériques

La composition physico-chimique des polluants atmosphériques (notamment la répartition gaz/particule), la saison, la localisation (milieu rural ou milieu urbain), l'intensité et la durée des précipitations, mais aussi la longueur de la période sèche entre deux événements pluvieux qui est favorable à l'accumulation de polluants dans l'atmosphère, sont des paramètres déterminants des processus de contamination des systèmes aqueux par la voie atmosphérique. Les dépôts sec et humide et les échanges par diffusion entre l'eau et l'atmosphère sont les principaux phénomènes à simuler.

Le modèle MSCE (www.msceast.org) développé dans le cadre du programme international EMEP de la Convention sur le Transport des Polluants Atmosphériques à Longue distance (CLRTAP¹) simule les échanges entre les

1 Convention sous l'égide de la Commission Economique pour l'Europe des Nations Unies

compartiments sol, végétation et eaux de mer pour les polluants organiques persistants et les métaux (Figure 1). Néanmoins, les eaux de surfaces comme les rivières et lacs sont absents de cette modélisation. Par ailleurs, les processus de transfert entre compartiments ne sont pas représentés dans ce modèle.

Le modèle de chimie transport CHIMERE (<http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere>) fonctionne sur les mêmes principes que le modèle EMEP-MSCE, il ne traite cependant que le compartiment atmosphérique, pour les polluants suivants : oxydes de soufre (SOx) et d'azote (NOx), ozone, particules (PM). Une version traitant des polluants organiques persistants et des métaux lourds est en cours d'élaboration. CHIMERE est développé conjointement par l'IPSL (CNRS), l'INERIS et le LISA (CNRS). A partir d'inventaires d'émissions EMEP (Vestreng, 2003) pour les NOx, CO, SOx, COVNM, NH3, PM (les particules), le modèle calcule l'évolution des concentrations dans l'air et des dépôts de nombreuses espèces gazeuses et particulaires.

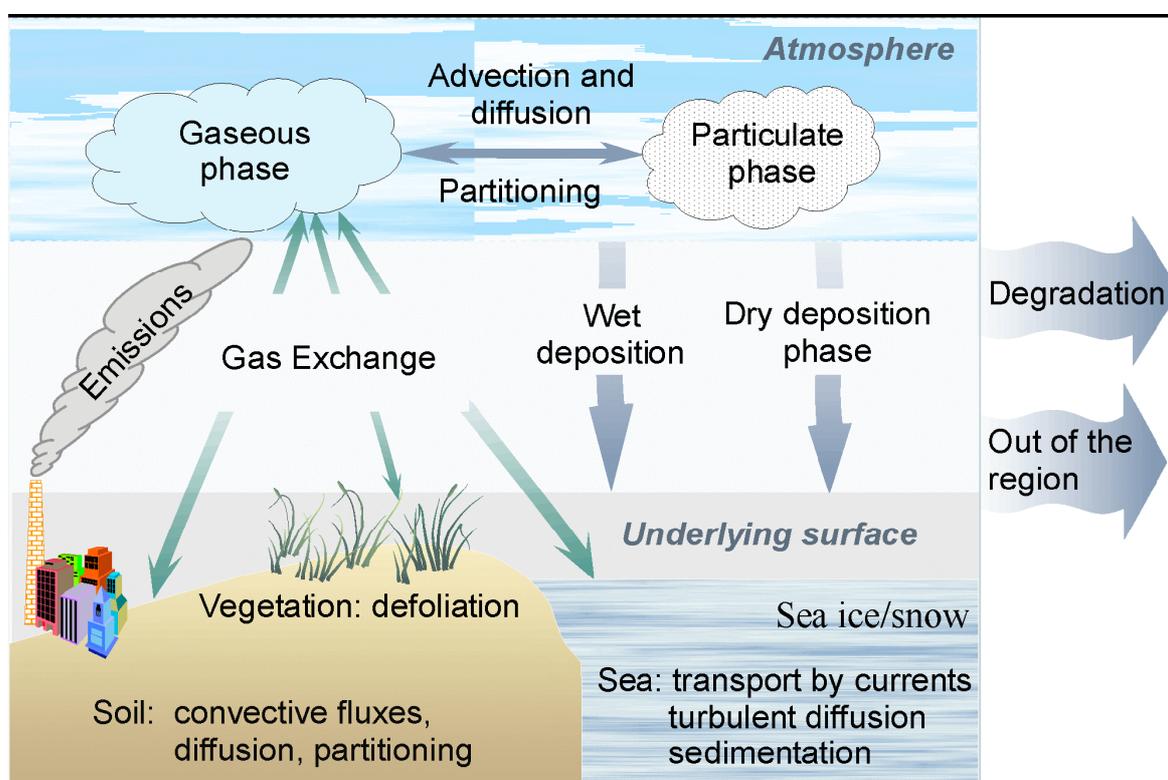


Figure 1: Schéma synoptique du modèle MSC-EAST (tiré du site www.msceast.org)

Face aux modèles de chimie et de transport atmosphérique (CTM), il existe des modèles simulant le comportement des polluants dans les systèmes aquatiques, tels que les modèles SENEQUE (Ruelland et al, 2007) et PEGASE - Planification et Gestion de l'Assainissement des Eaux - (Université de Liège). Ces outils ont été développés afin d'orienter les choix en matière de gestion des eaux de surface par le calcul prévisionnel et déterministe de la qualité des eaux en fonction des apports et rejets polluants, dans des conditions hydrologiques diverses. Ils intègrent bassins versants et réseau hydrographique en traitant plusieurs centaines de rivières simultanément et des bassins hydrographiques dont la superficie peut atteindre plusieurs dizaines de milliers de km². Ce type de modèle comprend généralement des sous-modèles hydrologique et hydrodynamique, un

sous-modèle thermique et un sous-modèle de la qualité de l'eau et du fonctionnement de l'écosystème aquatique. Les rejets urbains, les rejets industriels, le rôle des stations d'épuration, les rejets dus aux activités d'élevage et les apports diffus des sols y sont représentés de façon structurée et détaillée. Les mécanismes d'autoépuration dans les cours d'eau et l'évolution de l'eutrophisation peuvent également être calculés. D'une manière générale, ces outils permettent de comparer des scénarios afin de dégager des politiques optimales. Néanmoins ce type de modèles ne permet pas toujours de prendre en compte des dépôts de rejets atmosphériques.

Ainsi, le couplage de modèles de chimie transport et de modèles de bassin constituerait une possibilité intéressante pour quantifier les apports atmosphériques et leur diffusion dans les eaux de surface.

La principale contrainte de mise en œuvre des modèles de chimie-transport tels que CHIMERE est la disponibilité de données d'émission fiables, spatialisées avec une résolution suffisante et si possible prenant en compte de façon pertinente leur évolution temporelle. Typiquement les émissions des polluants organiques persistants tels que les PCB et HAP ne sont pas bien documentées, malgré les récents progrès effectués. Le manque de connaissance sur les pollutions diffuses et les procédés secondaires d'émission sont les principales difficultés. De nombreuses incertitudes demeurent aussi sur les émissions de métaux lourds dont bien des sources restent inconnues ou mal connues. La situation est mieux documentée pour les composés soufrés et azotés surveillés depuis plusieurs décennies. Dans cette logique, nous nous proposons dans ce rapport de quantifier par la méthode de modélisation les flux de dépôts de ces deux catégories d'espèces chimiques émises par les activités humaines et dont les dépôts atmosphériques sont responsables de l'acidification et de l'eutrophisation des eaux de surfaces.

Dans la réalité, les polluants atmosphériques déposés vont subir de nombreux processus d'échange entre les compartiments de la biosphère « sol », « eau » et « végétation », qui devraient être représentés par un système de modèles couplés. Dans la présente étude, préliminaire, la quantification des dépôts secs et humides est réalisée à l'aide du modèle CHIMERE qui permet ainsi de déterminer un terme source majorant pour la contamination des eaux de surface par les dépôts atmosphériques.

Ce projet financé par l'ONEMA (Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques) est une première étude quantitative des effets des rejets aériens et aqueux pour certaines substances. Dans le paragraphe suivant, les données d'émission de composés soufrés et azotés utilisées pour les simulations sont détaillées de même que les paramétrisations implantées dans CHIMERE (en annexe) pour modéliser les dépôts sec et humide. Les résultats de ces simulations sont présentés dans un second temps.

2. LES SUBSTANCES CHIMIQUES DEPOSEES

La liste des substances chimiques pour lesquels la voie de contamination par l'air est potentiellement importante peut être divisée en 2 catégories :

- Les éléments traces toxiques même à de faibles concentrations tels que :
 - ➔ les Polluants Organiques Persistants regroupant les HAPs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), les dioxines PCDDs (polychlorodibenzo-p-dioxines) et dibenzofuranes (Fs), les PCBs (polychlorobiphényles) et certains pesticides comme les hexachlorocyclohexanes (α -HCH and γ -HCH)
 - ➔ les métaux comme le plomb, le cadmium, le mercure, etc....
- Les éléments majeurs atmosphériques comme le soufre et l'azote, qui, outre leur aspect nocif pour la santé par voie de contamination aérienne, ont un effet eutrophisant ou acidifiant sur l'environnement lorsqu'ils se déposent. Leur dépôt sera largement étudié dans le chapitre suivant.

Il est pour l'instant impossible d'élaborer une liste exhaustive des polluants retrouvés dans les eaux de surfaces dont l'origine est clairement les dépôts atmosphériques. Gasperi et al. (2008) montre qu'à l'exception des HAPs et métaux lourds que nous citerons dans la suite, peu d'étude permette d'établir clairement les contributions des dépôts atmosphériques et d'autres sources comme le ruissellement. Il est d'autant plus difficile de constituer une telle liste que ces contributions sont largement dépendantes de la distance du milieu étudié à d'éventuelles sources. Ainsi, dans des milieux très éloignés de toute source de contamination directe par rejets d'effluents comme les lacs de montagne, la voie de contamination aérienne sera prédominante, ceci est moins vrai à proximité de villes ou d'industries.

Dans la suite, nous relevons dans la littérature les plus récents résultats concernant l'importance des apports atmosphériques à la contamination des eaux de surface concernant les POPs et les métaux.

2.1 Les Polluants Organiques Persistants

Les processus de combustion sont largement à l'origine de la formation des dioxines (EPA, 1997) et des HAPs (Baek et al., 1991), une fois ces composés émis dans l'atmosphère, il sont déposés parfois loin des sources sur les écosystèmes par dépôts sec et humide. Les pesticides ont quant à eux essentiellement pour origine l'agriculture.

De nombreuses études ont mis en évidence l'importance des échanges air/eau de ces substances chimiques.

Etudes sur les océans

Sur les mers, Sellström et al. (2009) identifient les échanges air-eau comme prépondérant dans le transfert des dioxines et furanes en Mer Baltique. Les travaux de modélisation de Gusev et al. (2008) dans le cadre de l'EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) appuient cette affirmation en identifiant des régions sources potentielles avec toutefois de larges incertitudes quant aux émissions utilisées fournies par les différents pays dans le cadre de reportages réglementaires sur les émissions atmosphériques.

Il a été montré que la Mer du Nord se comportait comme un puits de polychlorobiphényles (PCB 153) et une source de hexachlorocyclohexanes (α -HCH and γ -HCH) sur la période 1995–2001 (Ilyina et al., 2008).

Etudes sur les lacs

L'étude des dépôts sur les lacs a fait l'objet de nombreuses publications et montre l'importance des dépôts atmosphérique notamment des PCBs (Datta et al., 1998) comme voie de contamination des eaux de surfaces. En Europe, les HAP et pesticides ont aussi été retrouvés en grande quantité dans le manteau neigeux en haute montagne (Carrera et al., 2001) suggérant une forte captation de ces espèces par les flocons de neige. Ainsi, dans les Alpes et en Scandinavie le dépôt humide des HAPs représente une source importante de ces espèces dans les eaux de surface. Les polluants organiques persistants étant semi-volatiles les dépôts en phases particulaire et gazeuse sont possibles. Il apparaît dans une étude récente (Castro-Jimenez et al., 2008) sur la contamination du Lac Majeur aux PCDDs/Fs et certains PCB que d'une part, les dépôts particulaires humides sont les principaux flux Air-Eau alimentant cet écosystème. Une autre étude concernant les eaux du Lac Majeur a montré que les HAP provenaient essentiellement des dépôts humides atmosphériques (Olivella, 2006). Enfin, des études de profils verticaux dans divers lacs ont montré une décroissance des concentrations en polluants organiques persistants (HAP et pesticides) à mesure que la profondeur de la prise d'échantillon augmente, les auteurs en conclue une prédominance des apports atmosphériques à la quantité de polluants détectés dans ces réservoirs d'eaux douces (Fernandez et al., 2005). Hoff et al, (1996), estiment qu'en 1994, près de 90% des apports de PCB mesurés dans les Grands Lacs d'Amérique du nord s'expliquaient par des dépôts atmosphériques.

Autres études sur les eaux de surface

Récemment et en Europe, Rossi et al (2004) constatent l'importance du dépôt humide pour expliquer la présence de PCBs dans les eaux de ruissellement urbain susceptibles de se déverser ensuite dans les rivières. La France est également concernée par ce phénomène comme le révèle l'étude de Blanchard et al. (2006) qui ont mesuré les flux de PCB déposés en cinq sites du Nord de la France en 2002. Bien que leur usage soit interdit depuis plusieurs années leur présence dans l'atmosphère s'explique par des processus de volatilisation à partir de certains composés utilisés dans le bâtiment, ou de déchets urbains en décharge ou incinérés, ou encore à partir de sols sur lesquels des boues de stations d'épuration ont été répandues. De plus, par leur stabilité dans l'atmosphère, ces composés peuvent être transportés sur de très longues distances et donc provenir de sources éloignées, au niveau du continent ou au-delà. Cela explique que l'on peut les retrouver indifféremment en milieu urbain ou en milieu rural, comme cela est montré dans les études du Programme Piren-Seine (<http://www.sisyphes.jussieu.fr/internet/piren/>). Ces travaux focalisés sur le bassin de la Seine, mettent en évidence des flux atmosphériques potentiellement important de PCB : Blanchard et al, (2007) les estiment, pour le bassin de la Seine couvrant 78 610 km², variant de 1965 à 510 kg/an entre 1999 et 2002. Ce chiffre est très important, en particulier par rapport aux rejets des stations d'épuration, estimés dans la même étude à quelques 40 kg/an.

Les HAPs que l'on retrouve en certaines régions en quantité importante dans les systèmes aquatiques proviennent également pour partie des apports atmosphériques, leur présence dans l'atmosphère étant expliquée par les rejets liés aux multiples sources de combustion. Cependant plusieurs études tendent à montrer que les apports « indirects » imputables au lessivage par la pluie de sols sur lesquels les HAPs se sont déposés seraient plus importants encore. A titre d'exemple Motelay-Massei et al (2006) ont estimé que pour le bassin versant du Havre, les apports atmosphériques annuels de HAPs étaient de l'ordre de 2 kg/an alors que le lessivage des sols en amènerait plus de 40kg/an. A noter que ces chiffres sont à mettre en perspective avec les rejets directs dans les eaux recensés via dans la base de données BDREP le système de déclaration GERP (www.declarationpollution.ecologie.gouv.fr/gerep/) : les 5 plus gros émetteurs de HAP ont rejeté près de 80 kg en 2007 dans les rivières, dont 33 kg déclarés par la raffinerie de Normandie.

L'étude de Rocher et al. (2004) sur les eaux de ruissellement provenant de certains toits de Paris a montré que la source de HAP et plus généralement d'hydrocarbures provenait essentiellement des dépôts humides atmosphériques contrairement à ce qui avait été montré dans d'autres études qui spéculait sur l'origine possible de ce type d'espèce par arrachement des matériaux des toits.

2.2 Les métaux

Ces composés sont des constituants naturels des roches et des sols. Leur présence dans les milieux tels que l'air ou l'eau, résulte des conséquences de processus naturels mais aussi des activités humaines qui utilisent ces éléments pour leurs propriétés particulières ou les rejettent indirectement dans l'environnement. Ils proviennent généralement de l'industrie (traitement de surface principalement, mais aussi industrie textile et industrie chimique), de l'activité minière et, pour certains, des usages agricoles, des eaux de ruissellement (trafic routier) et des eaux usées domestiques.

Certains métaux sont naturellement présents dans le monde vivant (fer, cuivre, chrome, zinc...) mais en très faible quantité ; ils sont indispensables au déroulement de certains métabolismes aussi bien chez les végétaux, les animaux ou chez l'homme : en quantité insuffisante ils peuvent entraîner des carences alors que leur trop forte concentration peut engendrer des effets indésirables voire toxiques.

L'**arsenic** (As) est un sous-produit de l'extraction minière ; il est employé dans l'industrie du verre, des semi-conducteurs, des colorants, des alliages spéciaux et la fabrication de pesticides ; il se trouve dans des produits cosmétiques. Le **cadmium** est surtout utilisé pour la fabrication d'alliages spéciaux, d'accumulateurs, de (Cd) pigments colorés et en traitement de surface. Le **chrome** (Cr) sert à la fabrication d'alliages, à la galvanoplastie, au tannage, à la pigmentation et au traitement du bois. Il se trouve dans des pesticides, des engrais phosphatés, des produits d'entretien domestiques et dans des poussières atmosphériques. Le **cuivre** (Cu) est utilisé en agriculture (bouillie bordelaise), en traitement de surface, dans les industries chimiques ou électroniques. Il peut provenir des eaux de ruissellement (trafic routier) et des eaux usées domestiques. Le **mercure** (Hg) est utilisé en électrotechnique, en électrolyse, pour la fabrication de produits pharmaceutiques, de biocides ou de catalyseurs. Il peut provenir de rejets industriels, de rejets de produits pharmaceutiques, d'amalgames dentaires

ou de thermomètres, et d'eaux de ruissellement de jardins traités par certains fongicides. Le **nickel** (Ni) est utilisé dans l'industrie chimique, la fabrication de batteries, de pigments et d'ustensiles de cuisine, le traitement de surface. Les sources artificielles du plomb sont la fonderie, le raffinage, les batteries d'accumulateurs, l'industrie automobile (antidétonant) et les eaux de ruissellement des chaussées. Le **zinc** (Zn) est utilisé dans la galvanisation, la fabrication de piles électriques, de pigments, de revêtement de protection des bâtiments, et dans la préparation d'insecticides et de produits pharmaceutiques ; il peut provenir de la corrosion des canalisations et des toitures, de l'usure des pneumatiques et de l'incinération des ordures ménagères.

Les métaux peuvent être émis dans l'atmosphère sous forme particulaire, néanmoins, d'après la littérature, il semble que le ruissellement soit une voie de contamination importante. Biao et al., 2007 ont montré que près d'un site industriel, les concentrations en cuivre, zinc, plomb et chrome dans les eaux de surface et sédiments diminuaient fortement en s'éloignant du site industriel pour atteindre des valeurs de fond dès 5 km. Un étude sur un lac Grec a montré que les quantités de chrome avait pour origine la pollution par ruissellement alors que l'arsenic provenait essentiellement des dépôts atmosphériques (Skoulikidis et al. 2008).

Les dépôts de métaux lourds en zone urbaines ont été étudiés notamment sur la région Parisienne, il est rappelé dans une étude récente (Azimi et al., 2005) que la voie de contamination par dépôt bien que très importante a fortement diminué durant la période 1994-2002.

Une autre étude récente sur le bassin Parisien a montré que les dépôts atmosphériques étaient une voie importante de contamination des sols pour le Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn mais généralement la contamination global des eaux provenait essentiellement du ruissellement et des contaminations urbaines diverses (Thévenot et al. 2007).

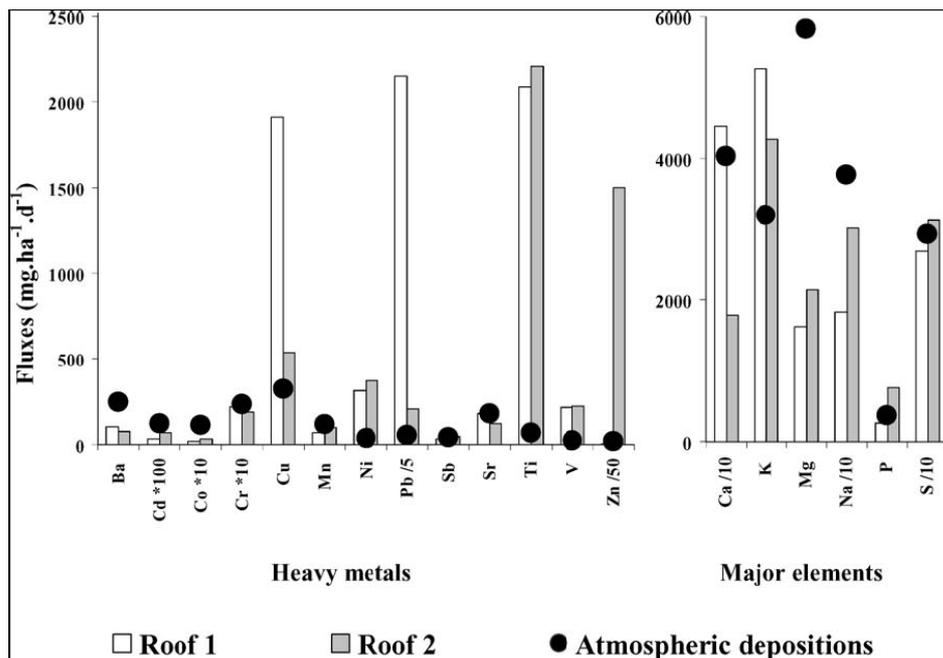


Figure 2: Comparaison des dépôts atmosphériques et des flux de ruissellement issues de deux types de toits de Paris (tiré de Roger et al., 2004)

L'étude de Roger et al. (2004) (Figure 2) montre clairement que la plupart des éléments majeurs provient des flux de dépôts atmosphériques, par contre certains métaux lourds comme le cuivre, le zinc, le plomb, le nickel, le vanadium, le titane ont pour origine principale le ruissellement sur le toit.

Estebe et al. (2004) rappelle la diversité d'origine des métaux lourds dans l'environnement en fonction du type de métaux et des lieux d'étude. Si des études ont montré la prédominance des dépôts atmosphériques sur les océans, les voies de contamination par les rivières était à l'époque de l'étude très peu connues. Garnaud et al. (1999) montre dans une étude sur Paris et Fontainebleau que les dépôts de métaux lourds sont à peine plus importants à Paris qu'à Fontainebleau mettant en évidence l'importance du transport dans l'air de ces substances.

3. MODELISATION DU TRANSPORT DANS L'AIR ET DEPOTS DE SUBSTANCES CHIMIQUES AVEC CHIMERE

Les processus physiques et chimiques pris en compte dans le modèle CHIMERE sont détaillés dans Schmidt et al. (2001), Vautard et al. (2001), Vautard et al. (2003) et Bessagnet et al. (2004) pour les développements relatifs aux aérosols. Les programmes sources ainsi qu'une documentation complète sont disponibles librement à l'adresse : <http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere>. Des détails sont donnés sur la configuration du modèle utilisée en **annexe A** ainsi que sur la modélisation des processus physiques et chimiques en **annexe B**.

Le soufre et l'azote dans l'atmosphère

La Figure 3 détaille la répartition des émissions d'oxydes d'azote, d'oxydes de soufre et d'ammoniac en France en 2006. De manière standardisée, les émissions atmosphériques sont réparties en 11 secteurs d'activité, dites « catégories SNAP » détaillées ci-après :

- 01** Combustion dans les industries de l'énergie et les transformations de l'énergie
- 02** Combustion hors industrie
- 03** Combustion dans l'industrie manufacturière
- 04** Procédés de fabrication
- 05** Extraction et distribution de combustibles fossiles
- 06** Utilisation de solvants et autres produits
- 07** Transport routier
- 08** Autres sources mobiles et machineries
- 09** Traitement et élimination des déchets
- 10** Agriculture, sylviculture et aquaculture
- 11** Autres sources et puits

L'azote et le soufre sont émis par de nombreuses activités humaines (Figure 3). L'azote sous sa forme NH₃ est principalement émis par le secteur agricole (S10) par les épandages d'engrais et l'élevage. Sous sa forme oxydée, NO_x, le trafic routier (S7) est le principal contributeur d'azote. Le soufre est essentiellement

émis par le secteur industriel (S1 et S3) sous forme de SO₂. Ces polluants émis peuvent s'oxyder dans l'atmosphère.

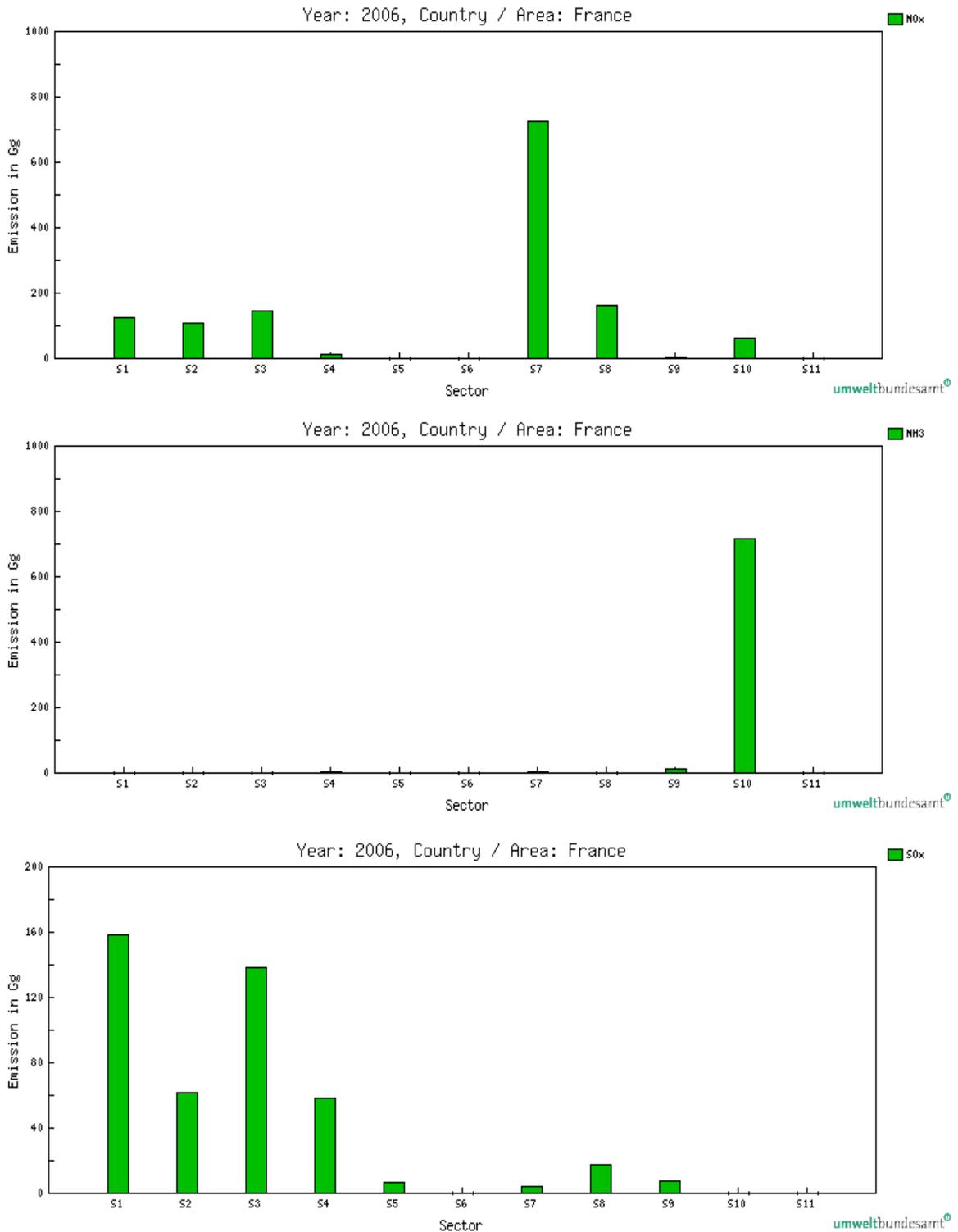


Figure 3: Emissions de SO_x, NH₃ et NO_x en 2006 pour la France (sources : www.emep.int)

4. RESULTATS DE SIMULATION DES DEPOTS

4.1 Evolution inter-annuelle des dépôts sec et humide de l'azote et du soufre en France

Les flux de dépôt générés par le modèle CHIMERE sont relativement constants depuis les années 2000, néanmoins une légère baisse est observée correspondant à une baisse régulière des émissions (Figure 4). Les années 2006 et 2007 ont été réalisées avec l'inventaire d'émission de 2005. Il est à noter une augmentation des dépôts en 2007.

L'année 2003 est atypique, les dépôts humides sont sensiblement plus faibles ce qui est essentiellement dû à de plus faibles précipitations cette année là, comme le montre la série de carte de précipitations de 2003 à 2006 (Figure 5).

Les dépôts totaux sont en moyenne sur la période 2000-2007 :

- NOx : 200 T/an
- NHx : 166 T/an
- SOx : 217 T/an

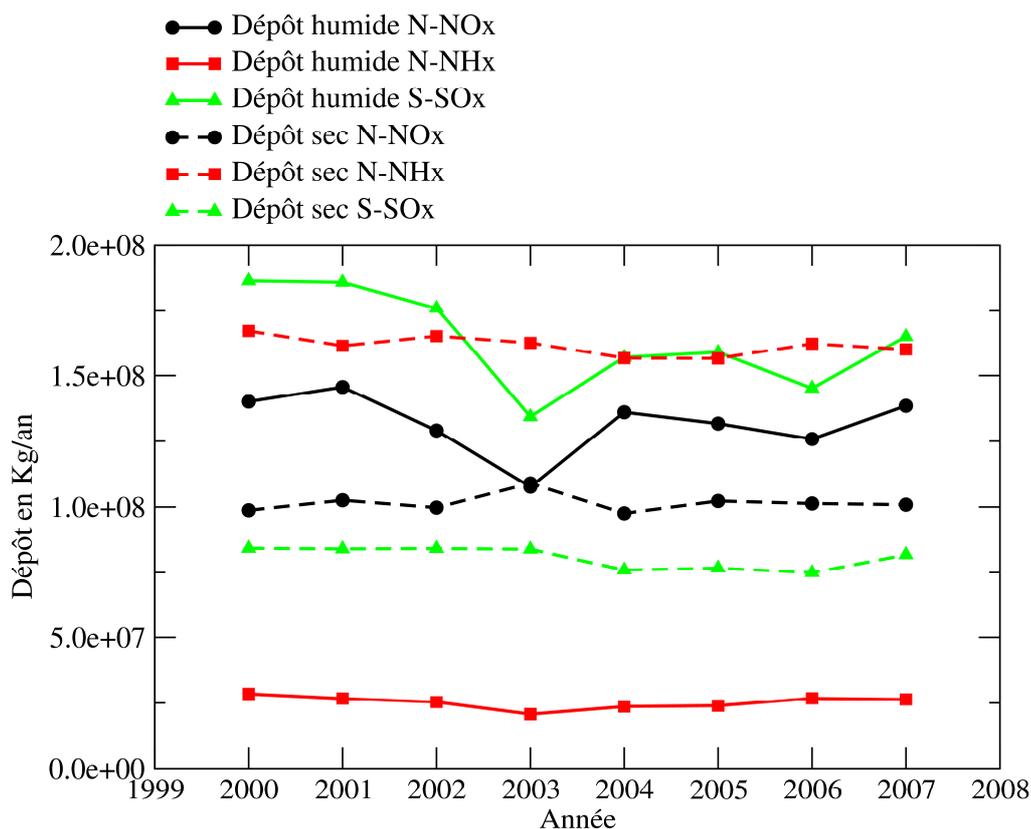


Figure 4: Evolution des dépôts azotés et soufrés en France de 2000 à 2007, exprimés en kg d'azote ou de soufre.

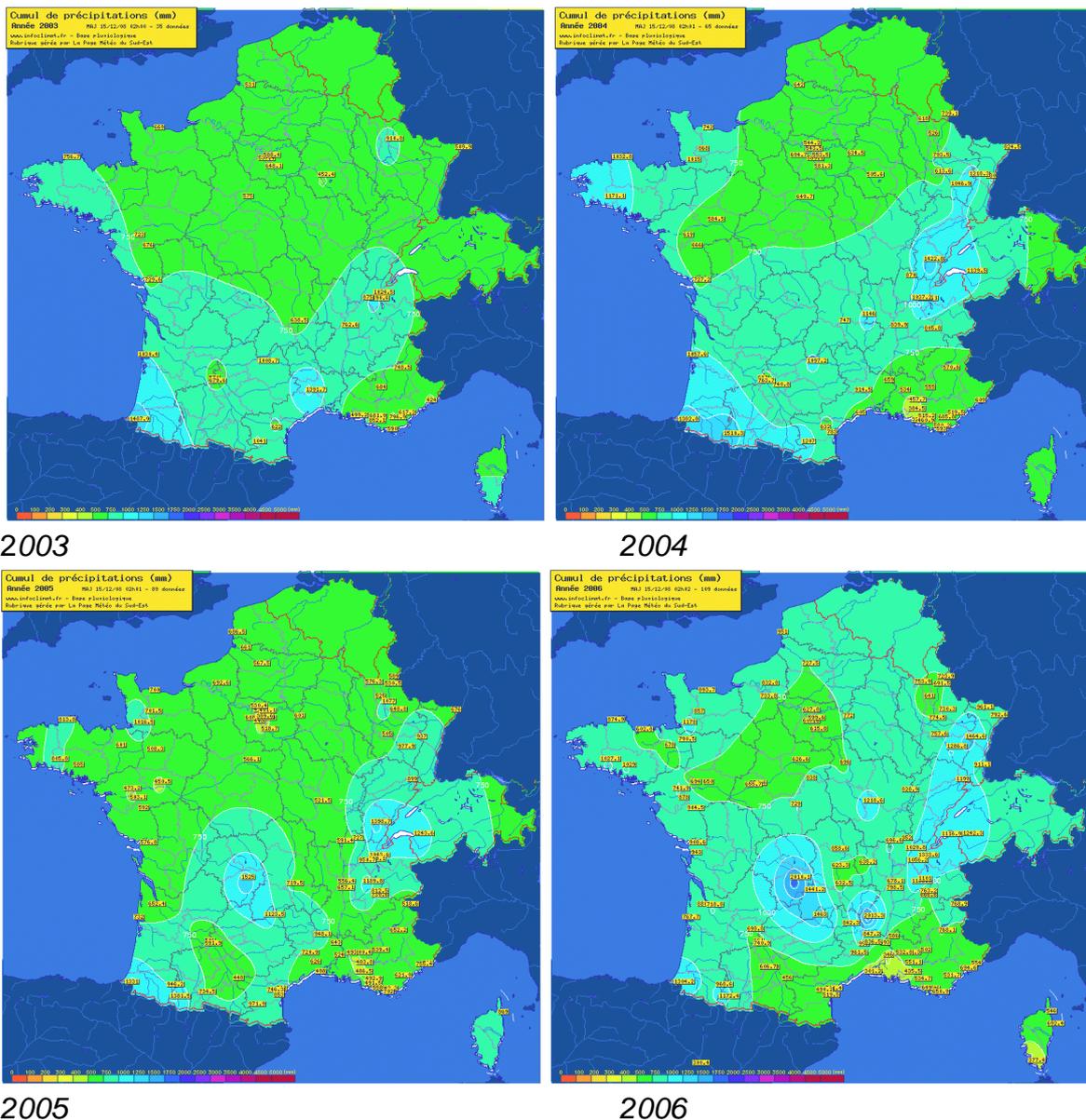


Figure 5: Cartographie des précipitations de 2003 à 2006 (source : association www.infoclimat.fr)

4.2 Cartographie des dépôts en 2007

D'après le réseau de mesure de l'ONF (Office National des Forêts), les dépôts totaux (Ulrich et al., 1993) observés sont de l'ordre de :

N-NH₄: 30 - 4360 kg /km²/an

N-NO₃: 190 - 2590 kg /km²/an

S-SO₄: 530 - 4750 kg /km²/an

Les dépôts simulés par CHIMERE (Figure 6) sont du même ordre de grandeur. Le dépôt humide s'effectue généralement là où les précipitations sont les plus abondantes, notamment sur les reliefs (Figure 7). Pour les dépôts de SO_x la région de la Seine-Maritime montre des dépôts humides élevés à cause des industries locales. Pour le dépôt sec, les valeurs les plus élevées se situent près des sources d'émissions, la Bretagne pour le NH_x, les régions densément

peuplées pour les NOx et les zones industrielles pour les SOx. La topographie des zones montagneuses rend le ruissellement important, et les polluants déposés sur ces régions pourraient être plus efficacement transférés dans les rivières. Un terrain plus plat, en revanche, aura pour effet d'augmenter le taux d'infiltration dans le sol, celui-ci pouvant retenir physiquement et chimiquement une grande partie des polluants déposés.

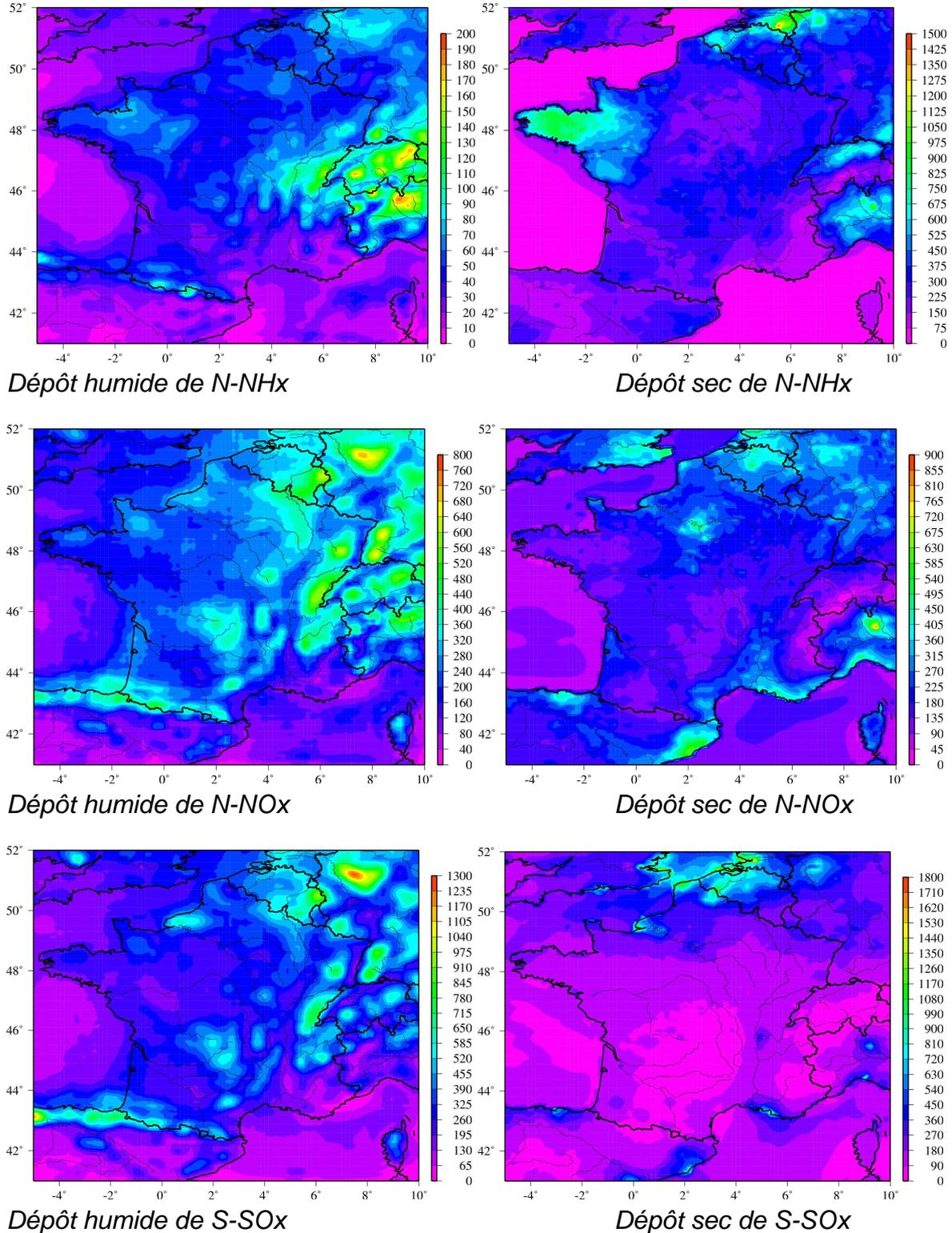


Figure 6: Cartographie des dépôts azotés et soufrés simulés en kg/km²/an par CHIMERE pour l'année 2007

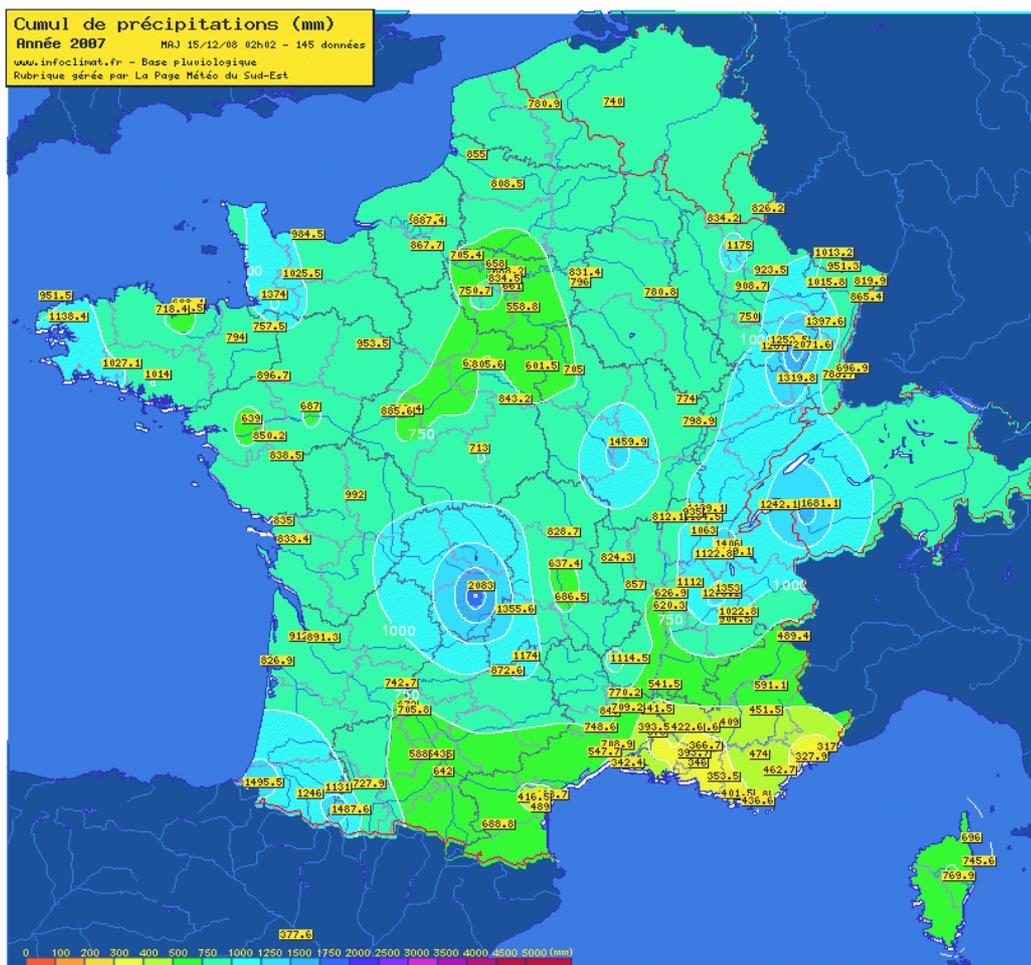


Figure 7: Cartographie des précipitations en 2007 (source : association www.infoclimat.fr)

4.3 Evolution des dépôts sec et humides de l'azote et du soufre en France pour l'année 2007

L'évolution des dépôts de polluants (Figure 8) est liée aux périodes d'émission et/ou de production par photochimie, mais aussi à la météorologie. Ainsi, un maximum de dépôt est observé pour les NHx au printemps lors des épandages d'engrais. Les dépôts de SOx sont moins importants l'été, car une des voies prépondérantes de formation des sulfates est la chimie en phase aqueuse favorisée durant l'hiver. Pour les NOx, les dépôts sont plus importants à la fin du printemps lorsque la photochimie permet une production importante d'acide nitrique (HNO₃), les précipitations sont par ailleurs généralement abondantes à cette période. Le mois d'avril 2007 a néanmoins été particulier avec une chute brutale des valeurs de dépôt humide de SOx et NOx essentiellement liée à des précipitations particulièrement faibles sur une grande partie du pays ce mois là, comme le montre la Figure 9.

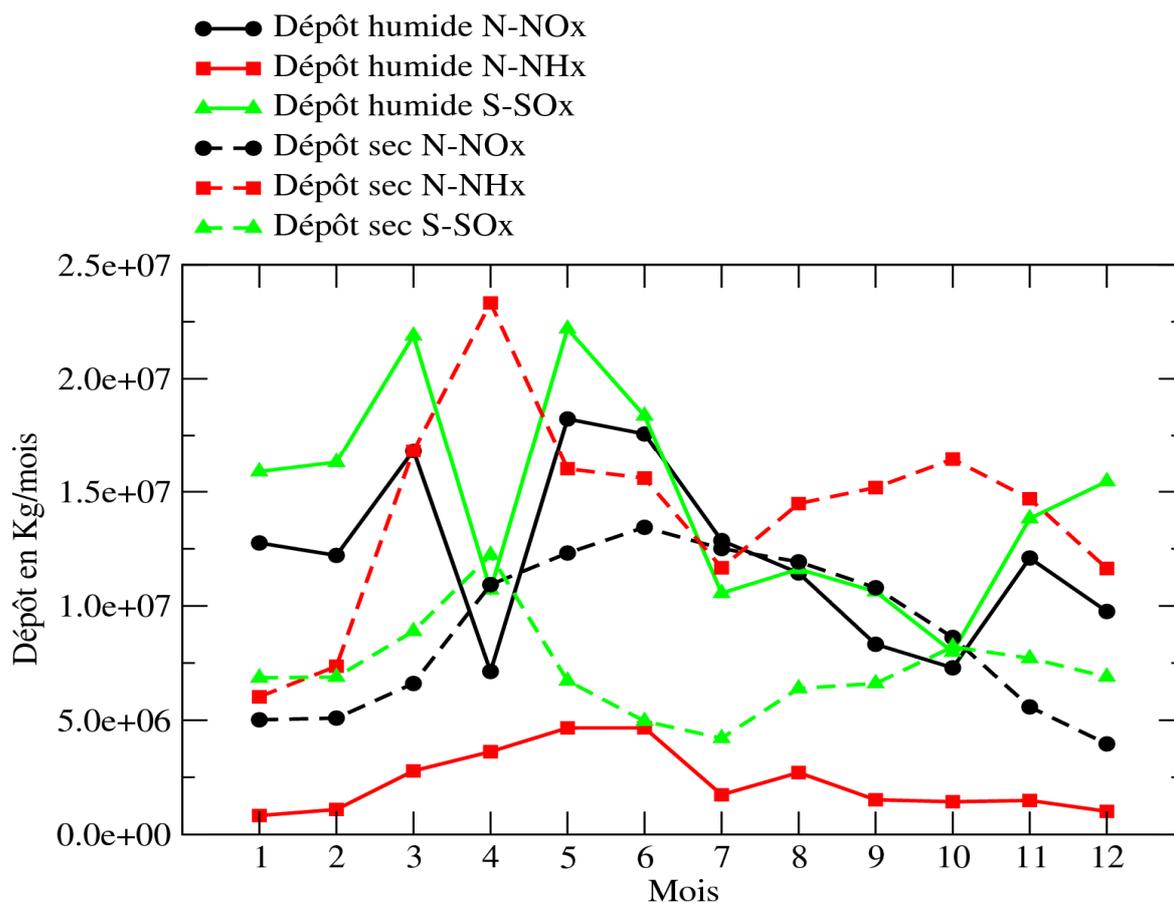


Figure 8: Evolution des dépôts azotés et soufrés sur la France en 2007

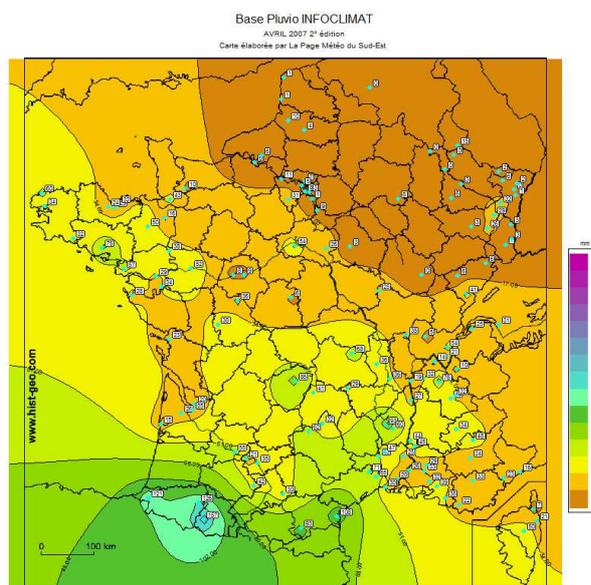


Figure 9: Cartographie des précipitations en Avril 2007 (source : association www.infoclimat.fr). Le Nord de la France a été affectée par une sévère sécheresse, le cumul mensuel normal de précipitations se situe entre 50 et 100 mm.

4.4 Dépôts des autres espèces particulières primaires

Les particules primaires (notées PPM) sont constituées de carbone, de minéraux et d'espèces traces toxiques comme les métaux lourds et certains polluants organiques persistants. La carte des dépôts de ces espèces calculée par le modèle CHIMERE (Figure 10) donne une information sur la structure spatiale des espèces trace particulières, même si on ne peut en tirer d'information quantifiée, comme expliqué en introduction.

Ainsi, les zones urbanisées (notamment l'Ile-de-France) et industrielles sont soumises à des dépôts secs importants. Par ailleurs, le feuillage des forêts permet des dépôts importants, les forêts des Landes et les Vosges montrent des valeurs importantes de dépôts secs. Sur un grand quart Nord-est de la France, les dépôts humides de PPM sont particulièrement importants.

Les cartes de dépôts du Plomb et du Benzo(a)Pyrene proposées par le modèle EMEP-MSCE (Figure 11) montrent des structures spatiales voisines.

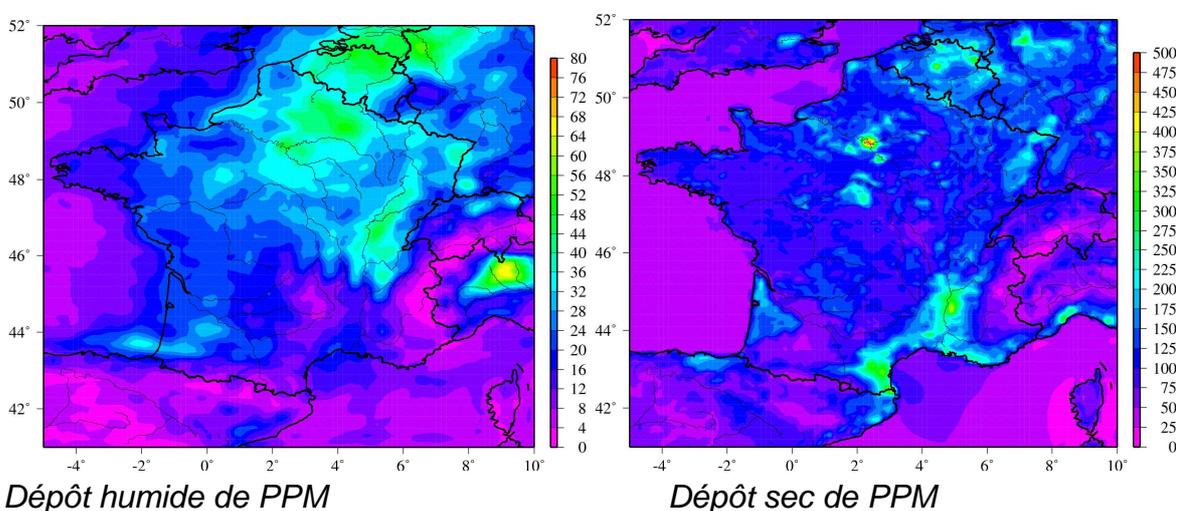


Figure 10: Cartographie des dépôts particuliers en kg/km²/an (PPM voir tableau 1 en annexe A) simulés par CHIMERE pour l'année 2007

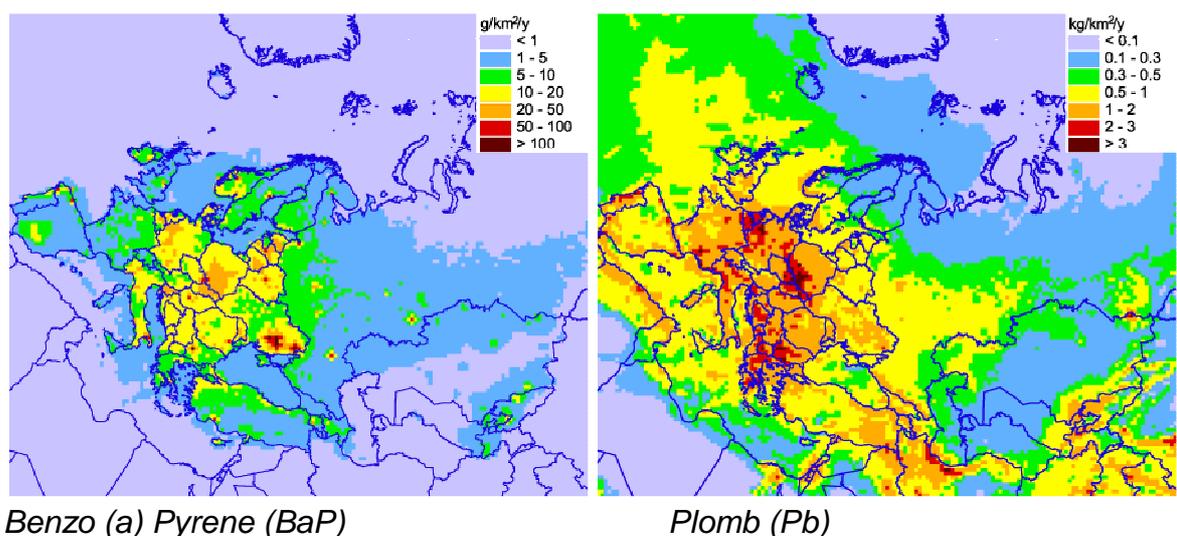


Figure 11: Cartographie des dépôts de BaP et Pb simulés par le modèle EMEP-MSCE

5. CONCLUSION

La question de la contamination des eaux de surfaces par les dépôts atmosphériques de polluants peut être étudiée à travers le couplage de modèles de chimie transport atmosphérique avec des modèles hydro-géologiques. Cette étude a permis de quantifier à partir du modèle CHIMERE, co-développé par l'INERIS et le CNRS, les flux de dépôt sur la France principalement des espèces azotées et soufrées, leur évolution dans le temps et leur spatialisation. Les précipitations influent nettement sur les cartographies de dépôt obtenues pour l'ensemble des espèces. Les flux de dépôt sec sont essentiellement déterminés par les zones d'émission et/ou production chimique de ces polluants.

Les cartographies obtenues permettent de représenter les zones géographiques où les systèmes aqueux sont les plus exposés aux processus d'acidification et d'eutrophisation. Les dépôts d'oxydes d'azote, d'oxydes de soufre et d'ammoniaque sont relativement constants, et significatifs, depuis 2000. Le dépôt humide constitue une voie de contamination prépondérante, en particulier dans les zones de relief. Une légère baisse des dépôts est cependant notée en 2003, certainement due au caractère atypique de la météorologie cette année là. La variabilité mensuelle des dépôts secs et humides a également été simulée pour l'année 2007. Elle peut ponctuellement être importante.

Un exercice similaire devrait théoriquement pouvoir être mené pour d'autre type de polluants atmosphériques, notamment les polluants organiques persistants tels que les PCB ou les HAP dont on retrouve des niveaux de concentrations préoccupants dans les eaux de surface. Cependant, les incertitudes sur les émissions atmosphériques de ces polluants ne permettent pas, à ce jour, de procéder à l'évaluation quantitative des dépôts par la mise en oeuvre de modèles de chimie transport, avec une précision suffisante. Ces aspects pourront être investigués dans une phase ultérieure, une fois que des données plus appropriées sur les émissions auront été rassemblées. L'inventaire national spatialisé (INS) des émissions atmosphériques en France réalisé à la demande du MEEDDAT et qui devrait être disponible en 2009, offrira une opportunité sérieuse de réaliser cette étude.

Par ailleurs, la modélisation des processus de transferts des polluants atmosphériques vers les eaux de surfaces offre des perspectives intéressantes pour la définition et de la mise en oeuvre de stratégies efficaces de réduction des concentrations de polluants dans les milieux aqueux. Ainsi pour les polluants mis en avant dans ce rapport (PCB, HAP, métaux lourds, composés soufrés et composés azotés), la composante atmosphérique est un vecteur important et parfois prépondérant de contamination. L'estimation quantitative des apports atmosphériques par les modèles permet de réaliser des bilans de contributions des différentes sources de pollution et de simuler l'impact de scénarios dans lesquels les actions seraient focalisées sur la réduction des émissions atmosphériques. En particulier cette approche est à mettre en perspective avec le concept de charges critiques [Le Gall, 2008] particulièrement adapté au problème d'eutrophisation et d'acidification des eaux. La quantification cartographiée des apports atmosphérique doit permettre d'en évaluer le niveau critique et d'analyser les mesures de réduction les plus appropriées. Cela suppose cependant le couplage de modèles de dépôts atmosphériques avec des modèles de charges critiques, travail qui pourra être réalisé dans une étape ultérieure.

6. REFERENCES

- Azimi, S., Rocher, V., Garnaud, S., Varrault, G., Thevenot, D. R. 2005. Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France), *Chemosphere*, 61, 5, pp 645-651.
- Baek, S. O., Field, R. A., Goldstone, M. E., Kirk, P. W. W., Lester, J. N. and Perry, R.: 1991, 'A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior', *Water Air Soil Pollut.* 60, 279–300.
- Bessagnet, B., Hodzic A., Vautard R., Beekmann M., Cheinet S., Honoré C., Liousse C., Rouil L., (2004) Aerosol modeling with CHIMERE - Preliminary evaluation at the continental scale, *Atmospheric Environment*, 38, 2803-2817.
- Biao, H., Yanfeng, Z., Xuezheng, S., Dongsheng Y., Yougcun, Z., Wuixia, S., Hongjie, W., Öborn, I. 2007, Source identification and spatial variability of nitrogen, phosphorus, and selected heavy metals in surface water and sediment in the riverine systems of a peri-urban interface. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 42, 3, pp 371-380.
- Blanchard M., teil M.J., Chevreuil M., (2006), The seasonal fate of PCBs in ambient air and atmospheric deposition in Northern France, *J. of atmospheric chemistry*, Vol 53, 123-144
- Blanchard M., teil M.J., Guigon E., larcher-Tiphagne K., Ollivon D., Garban B., Chevreuil M; (2007), persistent Toxic substance inputs to the river Seine basin (France) via atmospheric deposition and urban sludge application, *Science of total environment*, 375, 232-2423.
- Carrera, G., Fernandez, P., Vilanova, R. M., Grimalt, J. O. 2001. Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atmospheric Environment*. 35, 2, pp 245-254.
- Castro-Jiménez, J., G. Mariani, S.J. Eisenreich, E.H. Christoph, G. Hanke, E. Canuti, H. Skejo, G. Umlauf, 2008. Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PCDD/F and dioxin-like PCB profiles and fluxes in the atmosphere and aquatic system *Chemosphere*, Volume 73, Issue 1, Supplement 1, August 2008, Pages S122-S130.
- Cheinet, S., 2002. The parameterization of clear and cloudy convective boundary layer. *Doctoral Thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France.*
- Datta, S., McConnell, L. L., Baker, O. E. Lenoir A., Seiber, J. N. 1998. Evidence for atmospheric transport and deposition of polychlorinated biphenyls to the Lake Tahoe Basin, California – Nevada. *Environmental science & technology*. 32, pp 1378-1385.
- Dudhia, J., 1993: A nonhydrostatic version of the Penn State/NCAR mesoscale model: Validation tests and simulation of an Atlantic cyclone and clod front. *Mon. Wea. Rev.*, 121, 1493-1513.
- Estèbe, A., Mouchel, J.-M., Thévenont, D. R. 2004, Urban runoff impacts on particulate metal concentrations in River Seine. *Water, Air, & Soil Pollution*, 108, 1-2, 83-105.
- EPA, 1997. Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Dioxins and Furans; Report EPA-454/R-97-003. Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Air and Radiation, US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.

- Fernandez, P., Carrera, G., Grimalt, J. O. 2005. Persistent organic pollutants in remote freshwater ecosystems. *Aquatic sciences*, 67, 3, pp 263-273.
- Garnaud, S., Mouchel, J.-M. Chebbo, G., Thévenot, D. R. 1999. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in paris district : comparison with urban runoff, *Science of the total environment*, 235, 235-245.
- Gasperi, J. Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R. 2008. Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Science of the total environment*, 407, 263-272.
- Ginoux, P., Chin, M., Tegen, I., Prospero, J. M., Holben, B., Dubovik, O., and Lin, S.-J., 2001: Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model. *J. Geophys. Res.*, 106, 20255-20273.
- Guelle W., Balkanski Y. J., Dibb J. E., Schulz M., Dulac F. (1998) Wet deposition in a global size-dependent aerosol transport model. 2. Influence of the scavenging scheme on ^{210}Pb vertical profiles, surface concentrations, and deposition. *Journal of Geophysical Research*, 103, No D22, 28875- 28891.
- Gusev, A., Ilyin, L., Shatalov, V., Sokovych, V. (2008) Modelling of transboundary atmospheric pollution by heavy metals and POPs in Europe and Central Asia. *EMEP/MS-C-E, Technical Report 1/2008, July 2008.*
- Hodzic, A., Bessagnet, B., Vautard, R., 2006, A model evaluation of coarse-mode nitrate heterogeneous formation on dust particles, *Atmospheric Environment*, 40, 22, 4158-4171.
- Hoff R.M., Strachan W.M.J., Sweet C.W., Chan C.H., Shackleton M., Bidleman T.F., Brice K.A., Burniston D.A., Cussion S., Gatz D.F., karlin K, Schroeder W.H, (1996) Atmospheric deposition of toxic chemicals to the Great lakes : a review of data through 1994, *Atmospheric Environment*, Vol 30, 3505-3527
- Hov, O., Stordal, F., Eliasen, A., 1985. Photochemical oxidant control strategies in Europe : a 19 day case study using a lagrangian model with chemistry. NILU TR5/95.
- Ilyina T., Lammel G., Pohlmann, T. 2008. Mass budgets and contribution of individual sources and sinks to the abundance of γ -HCH, α -HCH and PCB 153 in the North Sea, *Chemosphere*, 72, 1132-1137.
- Jacob D. J. (2000) Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environment*, 34, 2131 - 2159.
- Lattuati, M. 1997. Impact des émissions Européennes sur le bilan d'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique Nord : apport de la modélisation lagrangienne et des mesures en altitude. *Doctoral thesis. Université P&M Curie, Paris.*
- Le Gall, A. C. 2008 *Évaluation du concept de charge critique pour l'azote eutrophisant dans les eaux de surface, rapport ONEMA ref : DRC-08-95308-16008A.*
- Madronich, S., Flocke, S., 1998 The role of solar radiation in atmospheric chemistry. In : Boule, P (Ed.) *Handbook of Environmental chemistry*. Springer, Heidelberg, pp. 1-26.
- Monahan E. C., Spiel, D. E., Davidson, K. L. (1986) A model of marine aerosol generation via whitecaps and wave disruption, *Oceanic Whitecaps and Their rôle in Air-Sea exchange Processes*, Reidel, Norwell, Mass., pp 167-174.
- Motelay-Massei A, Garban B., Tiphagne-larcher K., Chevreil M., Ollivon D., (2006), Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed

of Le Havre (France) : transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet, *Water Research*, Vol 40, 1995-2006.

Nenes, A., Pilinis, C., Pandis, S.N. (1998) ISORROPIA: A New Thermodynamic Model for Multiphase Multicomponent Inorganic Aerosols, *Aquat. Geochem.*, 4, 123-152.

Olivella, M. A. 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and surface waters of Lake Maggiore, a subalpine lake in Northern Italy, *Chemosphere*, 63, pp 116-131.

Schmidt, H., Derognat, C., Vautard, R., Beekmann, M., 2001. A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. *Atmospheric Environment*, 35. 6277-6297.

Pandis S. N., Seinfeld J. H. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, Inc. New York.

Petroff, A., Mailliat, M. Amielh, and F. Anselmet (2008b), Aerosol dry deposition on vegetative canopies. Part II: A new modelling approach and applications, *Atmos. Environ.*, 42, 3654–3683.

Putaud, J., Raesa, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hueglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Mueller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K, Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment*, 38, 2579–2595.

Rocher, V., Azimi, S., Gasperi, J., Beuvin, L., Müller, M., Moilleron, R., Chebbo, G. 2004, HYDROCARBONS AND METALS IN ATMOSPHERIC DEPOSITION AND ROOF RUNOFF IN CENTRAL PARIS. *Water, Air, and Soil Pollution*, 159, 67-86.

Rossi L., de Alencastro L., Kupper T., Tarradellas J., (2004), urban stormwater contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) and its importance for urban water systems in Switzerland, *Science of Total Environment*, Vol 322; 179-189

Ruelland D., Billen G., Brunstein D., Garnier J., 2007, SENEQUE: a multi-scaling GIS interface to the RiverStralher model of the biogeochemical functioning of river systems, *Science of the Total Environment*, 375, 257-273.

Sellström, U., Egebäck, A.-L., McLachlan, M. S. (2009) Identifying source regions for the atmospheric input of PCDD/Fs to the Baltic Sea. *Atmospheric Environment*, in press.

Skoulikidis, N., Kaberi, H., Sakellariou, D. 2008, Patterns, origin, possible effects of sediment pollution in a Mediterranean lake. *Hydrobiologia*, 613, pp 71-83.

Thévenot, D. R., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M.-C., Rocher, V., Cambier, P., Bonté, P., Colin, J.-L., de Pontevès, C. and Meybe, M., 2007, Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn, *The Science of the Total Environment*. Volume 375, Issues 1-3, 1 April 2007, Pages 180-203.

Troen, I., Mahrt, L., 1986. A simple model of the atmospheric boundary layer : sensitivity to surface evaporation. *Bound. Layer Meteorol.*, 37, 129-148.

Tsyro S. (2002), First estimates of the effect of aerosol dynamics in the calculation of PM10 and PM2,5. EMEP report.

Ulrich E, Williot B, Landmann G (1993) Les dépôts atmosphériques en France de 1850 à 1990. ONF, ADEME, INRA, pp 130 + annexes.

Vautard, R., Beekmann, M., Roux, J., Gombert, D., 2001. Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area. *Atmospheric Environment*, 35, 2449-2461.

Vautard, R., Martin, D., Beekmann, M., Drobinski, P., Friedrich, R., Jaubertie, A., Kley, D., Lattuati, M., Moral, P., Neininger, B., Theloke, J., 2003 Paris emission inventory diagnostics from ESQUIF airborne measurements and a chemistry transport model. *Journal of Geophysical Research* 108, No. D17.

Vautard, R., Bessagnet, B., Chin, M., Menut, L., 2005 On the contribution of natural Aeolian sources to particulate matter concentrations in Europe : Testing hypotheses with a modelling approach. *Atmospheric Environment*, 39, 3291-3303.

Vestreng, V.(2003) EMEP/MSC-W Technical report. Review and Revision. Emission data reported to CLRTAP. MSC-W Status Report 2003. EMEP/MSC-W Note 1/2003. ISSN 0804-2446.

Warren, D. R., 1986. Nucleation and growth of aerosols. Thesis of the California Institute of Technology. Pasadena.

7. LISTE DES ANNEXES

| Repère | Désignation | Nombre de pages |
|---------------|---|------------------------|
| Annexe A | Configuration du modèle CHIMERE | 2 |
| Annexe B | Modélisation des processus physique et chimique dans l'atmosphère | 6 |

ANNEXE A : Configuration du modèle CHIMERE

Le modèle utilise une discrétisation en 8 niveaux en sigma pression du sol à 500 hPa (environ 1500m d'altitude) permettant d'englober la couche limite et une partie de la troposphère libre. Dans cette étude, le domaine Europe CONT5 (14°E / 25°W - 35°N / 58°N) d'une résolution de 0.5°x0.5° est utilisé pour forcer le domaine France FRA10 (5°E / 10°W - 41°N / 52°N) d'une résolution de 0.15°x0.1°.

Les réactions chimiques en phase gazeuse (schéma MELCHIOR) sont décrites dans Lattuati (1997) inspirées du schéma chimique de Hov et al. (1985). Les taux de photolyse sont tabulés par altitude à partir du modèle TUV (modèle « Tropospheric Ultraviolet and Visible » par Madronich and Flocke, 1998). Comme décrit par Schmidt et al. (2001), les colonnes sont supposées se trouver sous les nuages, en effet le coefficient d'atténuation est intégré sur chaque colonne.

| | |
|------|---|
| SO4 | Sulfate |
| NO3 | Nitrate |
| NH4 | Ammonium |
| PPM | Particules primaires |
| SALT | Sels marins (passifs) |
| DUST | Poussières désertiques, érosion locale, resuspension (Vautard et al, 2005) |
| SOA | Aérosols organiques secondaires sous forme de 4 espèces (2 anthropiques et 2 biotiques) |

Tableau 1 : espèces constituant les aérosols dans le modèle CHIMERE.

Les processus physiques communs aux espèces gazeuses et particulaires incluent le transport, la diffusion turbulente, les dépôts sec et humide. Le transport horizontal est résolu par le schéma PPM (Parabolic Piecewise Method) pour l'ensemble des espèces. La diffusion verticale est maintenant paramétrée par un profil de diffusion (Troen and Mahrt, 1986), dépendant de la hauteur de couche limite, la vitesse de friction et la vitesse convective. La hauteur de couche limite est calculée en conditions stables selon Troen and Mahrt (1986) et à partir de la formulation de Cheinet (2002) pour les couches convectives.

La base de données d'occupation des sols utilisée est la base GLCF à 1 km de résolution (Global Land Cover Facility, Hansen et al., 2000; accessible à l'adresse : <http://glcf.umiacs.umd.edu>).

Les aérosols atmosphériques sont représentés par une distribution sectionnelle s'étalant de 10 nm à 40 µm sur 12 sections avec une progression géométrique. Les processus microphysiques régissant l'évolution de la distribution sont décrits dans Warren (1986). Les espèces constituant les aérosols sont données dans le tableau 2.

Les simulations sont forcées par les données météorologiques GFS/AVN (1x1°) raffinées à 54 km de résolution pour le domaine CHIMERE Europe (CONT5) et 18 km pour le domaine France (FRA10) grâce au modèle MM5 (Dudhia, 1993). Le modèle MM5 fournit l'ensemble des paramètres météorologiques 2D et 3D nécessaires aux calculs de chimie transport.

Les conditions limites utilisées par le domaine CONT5 sont des climatologies du modèle LMDzINCA du LSCE pour les gaz et GOCART (Ginoux et al., 2001) pour les espèces aérosols (Dust, OC, BC et sulfates).

ANNEXE B : Modélisation des processus physique et chimique dans l'atmosphère

Oxydation des NOx

Les NOx sont oxydés en phase gazeuse par le radical OH pour former de l'acide nitrique. Jacob (2000) fait état de réactions hétérogènes sur les aérosols aqueux :



La constante cinétique supposée du 1er ordre s'écrit pour ce type de réactions :

$$k = \sum_{i=1}^m \frac{d_i}{2D_g} \times \frac{4}{v\gamma} A_i$$

où d est le diamètre de particule, D_g est le coefficient de diffusion de l'espèce, n sa vitesse moléculaire moyenne et g le coefficient de capture, i représente le numéro de la section. Généralement, la plus grande incertitude réside dans le coefficient g qui peut varier sur plusieurs ordres de grandeurs. Pour la réaction (1) il est pris égal 10^{-4} , pour la réaction (2) il est supposé égal à 10^{-1} , (toujours selon Jacob, 2000).

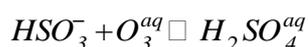
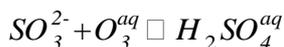
Dans les modèles de chimie transport la réaction d'oxydation de l'ammoniac avec le radical OH est négligée, sa cinétique de réaction étant très lente. L'ammoniac réagit avec l'acide nitrique pour former du nitrate d'ammonium en phase particulaire.

Oxydation des SOx

Le jeu de réactions en phase gazeuse du SO₂ est le suivant :



La chimie en phase aqueuse est primordiale, notamment pour simuler des périodes non estivales. Les réactions qui permettent d'en tenir compte sont les suivantes :



Ces réactions ont lieu en phase aqueuse. Le dioxyde de soufre émis se dissout en partie dans les gouttelettes d'eau liquide. Une partie se dissocie en SO_3^{2-} et HSO_3^- .

Ces espèces réagissent avec l'ozone dissout. Le SO_2 dissout réagit avec l'eau oxygénée en phase aqueuse. Les variables intervenant dans le calcul des constantes cinétiques sont le contenu en eau liquide et la température. Le système est paramétré par le pH des gouttes d'eau et les différentes constantes des équilibres chimiques suivants : SO_2^g/SO_2^{aq} , SO_2^g/HSO_3^- , HSO_3^-/SO_3^{2-} .

Le dépôt sec

Ce processus regroupe l'ensemble des phénomènes aboutissant au dépôt de particules ou de gaz en l'absence de précipitations. De manière générale, on exprime habituellement le flux de dépôt comme étant proportionnel à la concentration Q (à un niveau de référence dans l'atmosphère), par l'intermédiaire d'une vitesse de dépôt v_d et de la hauteur H de la couche:

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{v_d}{H} \times Q$$

L'avantage qu'il y a à introduire une vitesse de dépôt est de regrouper dans cette seule variable un ensemble de processus complexes. Généralement, le dépôt sec comporte trois étapes : transport turbulent à travers l'atmosphère vers la mince couche d'air laminaire sur la surface réceptrice ; transport Brownien à travers cette mince couche, enfin adhésion des particules à la surface. Ces trois étapes se modélisent par une résistance au transfert des particules de l'atmosphère vers la surface. Le calcul de la vitesse de dépôt v_d d'un composé atmosphérique s'écrit (Pandis et Seinfeld, 1998) :

$$v_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_c} \text{ pour les gaz}$$

et

$$v_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_a \times r_b \times V_s} + V_s \text{ pour les particules}$$

r_a est la résistance aérodynamique, r_b est la résistance quasi laminaire, r_c est la résistance de la canopée (pour les gaz seulement) et V_s est la vitesse de sédimentation des particules déterminée par la loi de Stokes (vitesse limite de chute d'une particule). Pour les particules, les résistances r_a et r_b sont déterminées par des relations faisant intervenir le diamètre de la particule et des paramètres météorologiques.

La Figure 3 montre clairement une vitesse de dépôt minimale variant entre 0.1 et 1 cm/s pour des particules de l'ordre de 0.1 μm , les processus de sédimentation et de diffusion moléculaire étant les moins efficaces pour ces tailles de particules.

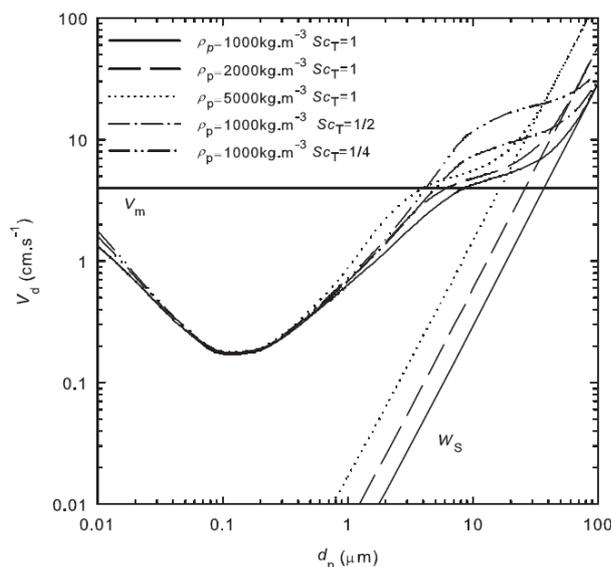


Figure 12: Etude de sensibilité de la vitesse de dépôt des particules sur les canopées forestières en fonction de la densité des particules et du nombre de Schmidt turbulent Sc_T (d'après Petroff et al., 2008)

Le dépôt humide

Dépôt humide des gaz

- Captation par les gouttelettes d'eau nuageuse

Le dépôt humide de SO_2 , HNO_3 et NH_3 est modélisé. Le terme de « dépôt » n'est pas le plus adéquat, il s'agit en réalité de modéliser le transfert réversible de ces molécules entre phases gazeuse et aqueuse (précipitation et eau nuageuse) et leur dépôt s'il y a précipitation. Le schéma Figure 4 montre ce système et ces différents processus dans une maille du domaine.

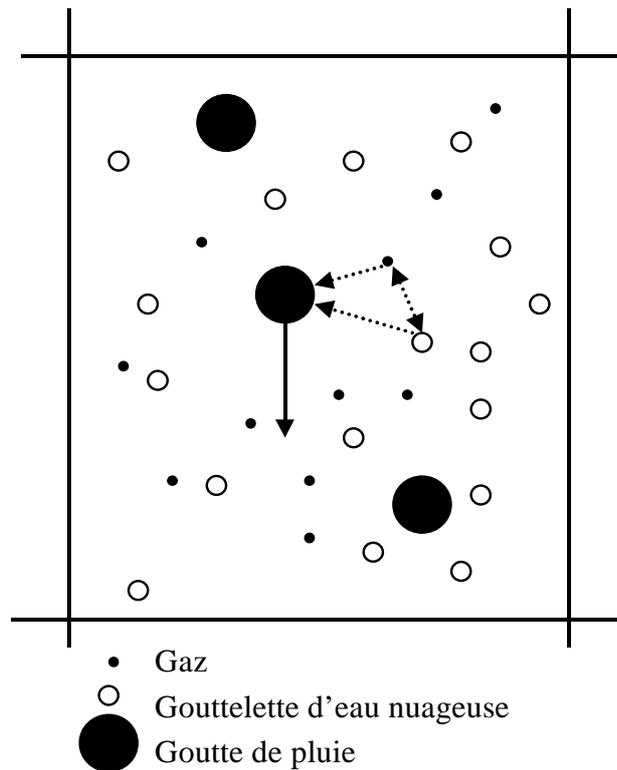


Figure 13: Schéma représentant les différents processus de dépôt humide

Ce processus est réversible, il revient à calculer les constantes cinétiques k_1 et k_2 de l'équilibre thermodynamique pour un gaz A entre les phases gazeuse et aqueuse:

$$A^g \rightleftharpoons A^{aq} : k_1$$

$$A^g \rightleftharpoons A^{aq} : k_2$$

La constante k_1 est calculée par l'équation :

$$k_1 = \frac{6 \times w_l \rho_a}{\rho_e \times D} \left[\frac{D}{2D_g} \right] \times \frac{4}{v\alpha} \left[\right]^{-1}$$

où w_l est le contenu en eau liquide (kg d'eau/kg d'air), r_a la masse volumique de l'air (kg m^{-3}), r_e la masse volumique de l'eau, D le diamètre moyen des gouttelettes d'eau nuageuse (pris à 10^{-5} m ici), v la vitesse moyenne moléculaire du gaz, D_g sa diffusion moléculaire, et α son facteur d'accommodation sur les gouttelettes (proche de 0,1). La constante k_2 s'écrit :

$$k_2 = \frac{6 \times 10^2}{RHT} \left[\frac{D}{2D_g} \right] \times \frac{4}{v\alpha} \left[\right]^{-1}$$

avec H , la constante de Henry ($M \text{ atm}^{-1}$ dépend de la température), T , la température (K) et R la constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

- Captation par les gouttes de précipitation

Ce processus est supposé irréversible dans le modèle, on écrit Λ (h^{-1}) le coefficient de lessivage par les pluies comme suit :

$$\Lambda = \frac{6 \cdot 10^{-3} p D_g}{U_t D^2} \approx 0.6 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3}$$

où p est le taux de précipitation (mm/h), D_g le coefficient de diffusion moléculaire ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), U_t la vitesse des gouttes de pluie (prise à 10 m s^{-1}) et D leur diamètre moyen (2 mm ici), Re et Sc sont respectivement les nombres de Reynolds et Schmidt des gouttes.

Dépôt humide des particules

C'est le processus naturel par lequel des particules sont éliminées de l'atmosphère par les hydrométéores (nuages, pluie, neige). Deux types de processus sont envisagés :

- La captation par les précipitations

Son formalisme s'apparente à celui du processus de coagulation. Les particules d'aérosol sont incorporées dans les gouttes d'eau lors de leur chute. On en déduit le flux massique de dépôt (Tsyro, 2002) :

$$\frac{dQ}{dt} = - \frac{ap}{U_t} E(d) Q$$

où p est le taux de précipitation ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), a un coefficient empirique, $E(d)$ un coefficient d'efficacité de collision entre les particules de diamètre d et les gouttes de précipitations de vitesse U_t , Q est la masse de particules. Ce processus est supposé irréversible.

- La captation par l'eau nuageuse

Ce processus correspond à une captation spontanée d'eau dans un nuage (à sursaturation) par les particules et aboutit à la formation de nouvelles gouttelettes d'eau nuageuse. L'activation des particules dépend de leur composition, les constituants hydrophiles facilitant ce processus. Le flux massique de dépôt s'écrit (Tsyro, 2002 ; Guelle et al., 1998) :

$$\frac{dQ}{dt} = - \frac{\varepsilon P_r}{H w_l} Q$$

avec ε un facteur d'efficacité de captation (pris à 0,7 ici), P_r le taux de précipitation apparaissant dans la grille ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), w_l le contenu en eau liquide (g cm^{-3}), H la hauteur de la maille (cm).