

Modélisation et cartographie à haute résolution
du dépôt de polluants acidifiants et de bases
cationiques en Wallonie



Modélisation et cartographie à haute résolution du dépôt de polluants acidifiants et de bases cationiques en Wallonie

Résumé

Une méthode de calcul numérique a été développée afin d'évaluer les dépôts sec et humide en Wallonie pour différents polluants sur une grille de $5 \times 5 \text{ km}^2$. Les concentrations des différents composés dans l'atmosphère ou dans les précipitations sont fournies par les réseaux de mesure (stations et jauges) et sont interpolées sur la Wallonie. Les vitesses de dépôt sont calculées sur base des conditions météorologiques locales et de l'occupation du sol, en suivant l'approche de [1, 2]¹. Les précipitations locales sont fournies par des données (fusionnées) radar-jauges. Cette méthode est le premier modèle haute résolution en Wallonie calculant des dépôts dépendant à la fois de la position et du temps, utilisant une méthode de kriging modifiée par l'incorporation de l'occupation du sol (pour le SO_2 et le NO_2), ainsi que des précipitations basées sur des observations radar.

Contact : devos@irceline.be

1. leiming.zhang@ec.gc.ca

1 Introduction

Les processus de dépôt sec et humide sont des mécanismes fondamentaux de retrait des substances de la troposphère, que celles-ci soient gazeuses ou sous la forme d'aérosols [3–5]. Le dépôt de ces composés et leur pénétration dans le sol et la végétation peut entraîner toutes sortes de perturbations de l'écosystème, comme l'acidification, l'eutrophisation, la destruction des cultures, etc. La compréhension de ces processus de dépôt sec et humide est ainsi fondamentale pour établir leur impact environnemental, ainsi que réduire celui-ci.

Le dépôt humide regroupe tous les processus de retrait des polluants de l'atmosphère par le biais des précipitations. Le dépôt sec rassemble quant à lui tous les autres processus ne nécessitant pas d'intermédiaire pour se réaliser. Le dépôt occulte, qui se produit via la présence de brouillard ou de nuages bas, ne sera pas considéré ici.

On distingue en outre au sein du dépôt sec, le dépôt des composés gazeux ainsi que le dépôt des aérosols, qui ne se réalisent en général pas selon les mêmes processus. En effet, les aérosols se distinguent des gaz au niveau de l'échelle de leurs particules constitutives : les particules de l'aérosol contiennent plusieurs molécules de composés agglomérés. On a alors affaire soit à une *dispersion colloïdale*, si les particules en suspension sont trop petites pour sédimenter, soit à une *suspension*, si la sédimentation est possible ; de particules solides ou liquides dans un milieu gazeux (l'air). Typiquement, les molécules ont des tailles caractéristiques microscopiques (de l'ordre du nanomètre) alors que les particules de l'aérosol ont des dimensions soit mésoscopiques (de l'ordre du micromètre) ou plus petites (comme les nanoparticules). En ce qui concerne le dépôt humide, on subdivise celui-ci en "rain-out", soit le dépôt des composés se trouvant *dans* les nuages lorsqu'il pleut ; et en "wash-out", c'est-à-dire le lessivage des polluants se situant directement *sous* les nuages. Comme nous le verrons par la suite, le premier processus peut être supposé réversible alors que le second ne l'est pas. Un aperçu schématique du dépôt sec et humide est donné sur la figure 1.

Notre principal objectif est la détermination du « dépôt acide potentiel total », tel que défini par la convention LRTAP [6] et déterminé sur base de la connaissance du dépôt de toute une série de substances. Ces substances incluent des gaz, comme le dioxyde d'azote NO_2 , le dioxyde de soufre SO_2 , l'ammoniac NH_3 , la vapeur d'acide nitrique HNO_3 (et dans une moindre mesure le monoxyde d'azote NO), ainsi que des aérosols comme l'ammonium NH_4^+ , le nitrate NO_3^- ou le sulfate SO_4^{2-} . Ces composés tendent à acidifier le sol lors de leur dépôt. D'autres composés, appelés bases cationiques (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+) tendent quant à eux à rendre le sol plus basique et leur connaissance est nécessaire afin d'effectuer le bilan des substances déposées au sol. Ensuite, ce bilan est comparé à la « charge critique » des écosystèmes, définie comme *la quantité maximale de dépôt d'un ou de plusieurs polluants en dessous de laquelle aucun effet néfaste sur les différents récepteurs ne se manifeste, dans le cadre des connaissances actuelles* [6]. Ainsi, les impacts environnementaux peuvent

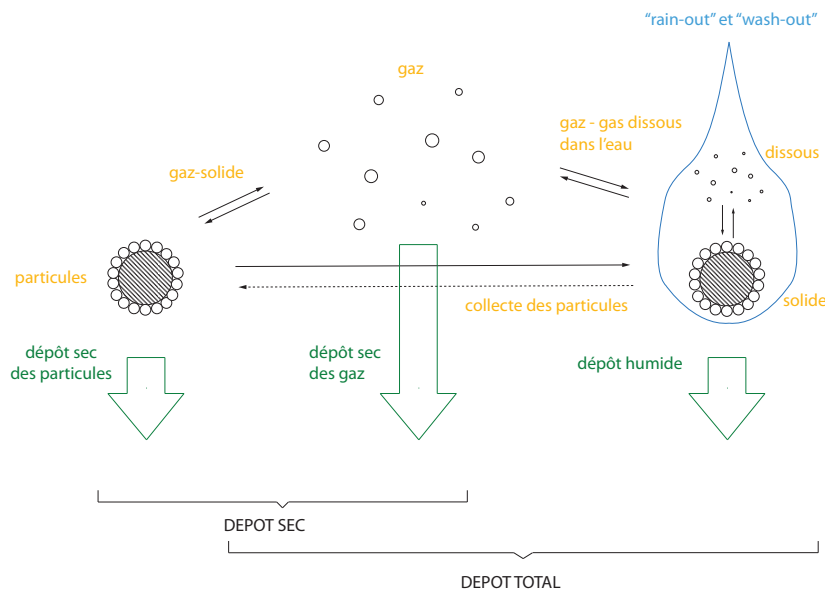


FIGURE 1: Aperçu schématique du dépôt sec et humide des composés gazeux ou d'aérosols.

être évalués.

En Belgique, le dépôt est estimé actuellement grâce à des modèles de transport longue distance (longe range transport ou LRT models) basés sur les inventaires d'émissions, tels qu'EMEP (www.emep.int) ou BelEUROS (par exemple [7]). Malgré les avantages de tels modèles, cette approche souffre d'un problème systématique : la valeur des dépassements des charges critiques dépend fortement de l'échelle spatiale de la grille sur laquelle à la fois dépôts et charges critiques sont évalués [8–10]. Ces modèles calculent les tendances de dépôt à travers l'Europe, alors que les modèles inférentiels (à haute résolution) sont utilisés pour calculer les tendances de dépôt à l'échelle d'un pays ou d'une région. Jusqu'alors, aucun modèle inférentiel détaillé n'existait pour la Wallonie.

Afin de palier à cette lacune, une méthode de calcul à haute résolution (sur une grille de $5 \times 5 \text{ km}^2$) permettant d'estimer les dépôts sec et humide de différents polluants a été développée pour la Wallonie. Les cartes pour les années 2008 et 2009 seront présentées dans cette études, ainsi qu'une comparaison des résultats de la méthode avec ceux de modèles LRT. La méthode utilise les concentrations dans l'air et dans les précipitations des polluants mesurés par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, ainsi que les précipitations obtenues par des observations jauges-radar [11]. Les vitesses de dépôt sec, dépendant du temps et de la position, sont évaluées sur base des modèles décrits dans [1, 2], et utilisant les champs météorologiques fournis par le modèle ALADIN utilisé à l'Institut Royal de Météorologie (IRM), les champs

météorologiques ALADIN assimilés [12] ainsi que les données jauges-radar.

Dans les sections qui suivent, notre méthodologie est détaillée dans la section 2, nos résultats dans la section 3, et le calcul du dépôt acide potentiel total (ou acidité potentielle totale) est effectué à la section 4. Nos conclusions sont regroupées dans la section 6.

2 Méthodologie

2.1 Réseaux de mesure

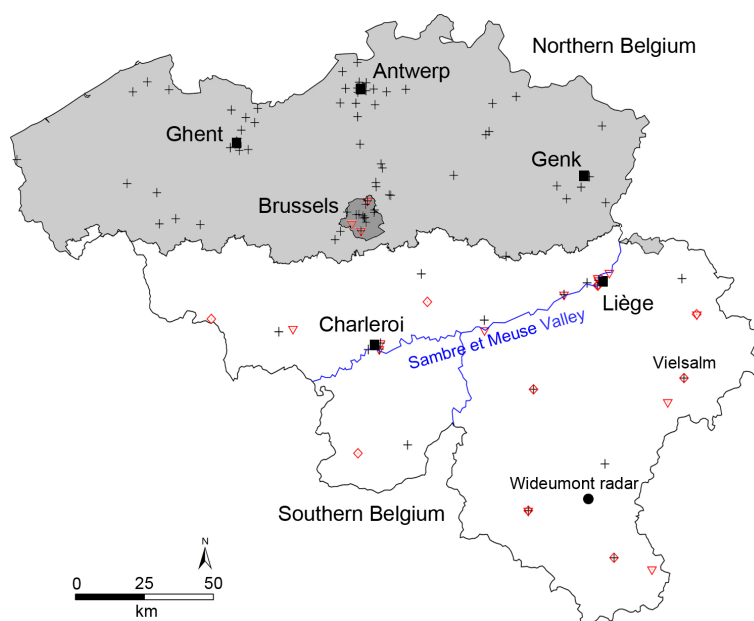


FIGURE 2: Carte de la Belgique. La Flandre est en gris clair, la Wallonie est en blanc et Bruxelles est en gris foncé. D'autres villes sont indiquées par les carrés noirs : Gand, Anvers, Genk, Charleroi et Liège. L'emplacement du radar de Wideumont est également indiqué (●). Le réseau de mesure du NO_2 est indiqué par les + ; il est plus dense dans les villes citées ci-dessus. Le réseau SO_2 n'est pas représenté car il est superposé au réseau NO_2 . Le réseau de mesure du SO_4^{2-} est indiqué par les ∇ , alors que le réseau Pluies Acides est indiqué par les losanges.

Les différents polluants nous intéressant sont mesurés par les réseaux régionaux en Belgique (figure 2). Le SO_2 est mesuré dans les réseaux télémétriques régionaux, recouvrant tout le pays et fournissant des concentrations horaires (soit la moyenne de deux valeurs semi-horaires). En 2008, 70 stations ont mesuré le SO_2 en Belgique. Si l'on considère la superficie totale de la Belgique ($30,528 \text{ km}^2$), le réseau télémétrique est donc fort dense. Les $NO_x \equiv NO + NO_2$ sont mesurés dans les réseaux télémétriques, tout comme le SO_2 , sur base horaire (figure 2). En 2008, 83 stations ont mesuré les oxydes d'azote en Belgique. Malgré l'extrême variabilité de ses concentrations, il n'existe pas de réseau de mesure du NH_3 en Wallonie, où l'élevage est bien moins abondant qu'en Flandre. Des données additionnelles de concentrations de NH_3 sont nécessaires pour faire évoluer le présent travail. Le sulfate particulaire SO_4^{2-} est mesuré dans l'air de manière journalière par un

réseau de 15 stations (en Wallonie et à Bruxelles), et dans les précipitations sur base hebdomadaire en Wallonie (le réseau Pluies Acides), composé de 9 stations. Les concentrations de NO_3^- et de NH_4^+ dans les précipitations sont mesurées dans les 9 stations du réseau Pluies Acides, de même que les bases cationiques Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , le chlore Cl^- et le sodium Na^+ . Les concentrations de NO_3^- et de NH_4^+ dans l'air sont mesurées par deux stations à Bruxelles sur base journalière. L'impact sur les résultats de l'utilisation de stations urbaines pour mesurer le NO_3^- et le NH_4^+ est difficile à prévoir, car les concentrations de NO_3^- et NH_4^+ peuvent être plus hautes ou plus basses dans des stations urbaines ou rurales, et dépendent d'une multitude de facteurs [13]. Les réseaux de mesure de NH_3 , de nitrate particulaire et d'ammonium ne sont pas représentés sur la figure 2 car toutes les stations sont localisées à Bruxelles.

2.2 Interpolations

La méthode d'interpolation RIO [14] (version 3.2 - résultats calculés en 2009) est utilisée pour interpoler les concentration de SO_2 et de NO_2 de manière horaire. Cette méthode d'interpolation, basée sur un kriging modifié par l'incorporation de l'occupation du sol, a été développé pour la Belgique afin de renormaliser la représentativité des stations entre différents sites, et fournit de bons résultats pour les polluants ayant une variabilité spatiale élevée.

La variabilité spatiale du SO_4^{2-} , NO_3^- , du NH_4^+ et des bases cationiques est supposée moins rapide que celle de polluants tels que NO_2 , SO_2 , NH_3 [6]. La faible densité spatiale des sites des réseaux de mesure des aérosols est justifiée par la superficie de la Wallonie, soit $16,844 \text{ km}^2$. Pour le SO_4^{2-} , les ions du dépôt humide SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- et les bases cationiques, nous utilisons la méthode de Cressman [15], en suivant [16]. Cette méthode est une version modifiée de la méthode de la distance inverse [17]. De manière générale, on évalue la concentration interpolée de la maille i , \bar{C}_i (à un temps t fixé) comme :

$$\bar{C}_i = \frac{\sum_{j=1}^N w(r_{ij})C_j}{\sum_{j=1}^N w(r_{ij})} \quad (i = 1, \dots, n) \quad (1)$$

où $w(r_{ij})$ sont les poids, dépendant de la distance r_{ij} de la maille i à la station j , mesurant la concentration C_j (il y a N stations). Les poids de Cressman sont donnés par :

$$w(r_{ij}) = \left(\frac{d^2 - r_{ij}^2}{d^2 + r_{ij}^2} \right)^a \quad r_{ij} \leq d \quad (2)$$

$$= 0 \quad r_{ij} > d \quad (3)$$

où a est un réel positif et où d est la *distance de coupure*, au-delà de laquelle les points de mesure ne propagent pas leur influence. En outre, un exposant a plus

grand donne plus de poids aux points proches des points de mesure. Le paramètre d a été calculé précédemment pour chaque polluant en Wallonie, par optimisation d'une approche de validation croisée [16], et la valeur du paramètre a a été fixée à 2. Le NO est également interpolé selon la méthode de Cressman mais son dépôt est usuellement négligeable en comparaison aux autres composés azotés considérés dans cette étude [4, 18]. De plus, les estimations du dépôt de NO du modèle BelEUROS représentent environ 10% des substances les moins déposées (section 3.3).

Etant donné le manque de données de mesure pour le NH_3 en Wallonie, nous avons choisi d'utiliser la moyenne journalière des 3 stations situées à Bruxelles comme background indicatif de l'ammoniac en Wallonie. Ce sont des stations urbaines, mais une valeur moyenne basée sur le réseau de Flandre serait certainement trop élevée pour la Wallonie, à cause de l'élevage intensif qui y est réalisé. Pour NO_3^- et NH_4^+ également, nous avons choisi de prendre la moyenne des concentrations mesurées par les deux stations de Bruxelles.

Enfin, le HNO_3 présente des concentrations relativement basses dans le Nord de l'Europe, mais sa vitesse de dépôt est élevée au-dessus de toutes les surfaces, typiquement $> 1\text{ cm/s}$ et jusqu'à $5\text{-}10\text{ cm/s}$ [2, 4]. Etant donné l'absence de mesures nationales systématiques, nous avons choisi de prendre une concentration de $1\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ comme moyenne annuelle pour la concentration de HNO_3 , sur base d'une étude effectuée dans le Nord de l'Europe en 2002-2003 sur des sites ruraux et urbains [19]. Dans le cas de la déposition sèche de NH_3 , HNO_3 , NO_3^- and NH_4^+ , seules des concentrations spatialement uniformes sont donc disponibles pour le moment, et la variation spatiale de la déposition sèche de ces composés résultera uniquement de la variation de leur vitesse de dépôt sec. Cette lacune dans les données doit être considérée lors de l'analyse des résultats.

2.3 Calcul du dépôt sec

Dans cette section, nous donnerons un aperçu de la méthodologie utilisée pour calculer le dépôt sec des gaz et des aérosols. Une analyse détaillée du dépôt de composés gazeux est donné dans [4], et du dépôt des aérosols dans [3, 5].

Si l'on suit l'approche en résistances, la résistance totale R_{tot} au dépôt d'une substance donnée est utilisée pour caractériser les processus de dépôt [4, 20]. On se base sur une analogie avec la loi d'Ohm et on considère que le flux descendant d'un polluant donné, soit F , est l'analogie de l'intensité du courant électrique I , et que la différence de concentration entre deux hauteurs z_1 et z_2 , soit $\Delta C = C(z_1) - C(z_2)$, correspond à la différence de potentiel $\Delta U = U_1 - U_2$. De cette manière, la résistance totale du dépôt sur une surface homogène est définie par :

$$R_{tot} = \frac{\Delta C}{F}. \quad (4)$$

On considère le flux de dépôt comme négatif, et la concentration comme nulle à la surface. Dès lors, on obtient, à une hauteur z :

$$R_{tot}(z) = -\frac{C(z)}{F} \equiv \frac{1}{V_d(z)}. \quad (5)$$

où l'on a défini la vitesse de dépôt à la hauteur z , $V_d(z)$, comme l'inverse de la résistance totale. Elle s'apparente ainsi à la conductivité du système atmosphère-surface, et indique quelle est la propension du composé à se déposer. Une dérivation plus rigoureuse de cette grandeur peut se trouver dans [21], mais sort du cadre de ce rapport.

Composés gazeux

Pour les gaz, la résistance totale R_{tot} peut s'écrire comme trois résistances en série [4] :

$$R_{tot} = R_a + R_b + R_c \quad (6)$$

où R_a est la résistance aérodynamique, décrivant le transfert du polluant gazeux dans la couche de surface atmosphérique ; R_b est la résistance quasi-laminaire, décrivant le transfert du gaz à travers la couche quasi-laminaire en contact avec la surface, et R_c est la résistance de surface, décrivant l'absorption de la substance par la surface (sol ou canopée). Les expressions pour R_a et R_b pour des surfaces uniformes et planes sont données par [22, 23] :

$$R_a = \frac{1}{ku_*} \left[\ln \left(\frac{z}{z_0} \right) + 4.7(\zeta - \zeta_0) \right] \quad (7)$$

dans le cas d'une masse d'air stable. Dans cette expression, k est la constante de von Karman, z_0 est la longueur de rugosité dynamique, dépendant de l'occupation du sol, z est la hauteur de référence, u_* est la vitesse de friction et $\zeta_0 = z_0/L$ où L est la longueur de Monin-Obukhov, est un paramètre de stabilité (on a en outre $\zeta = z/L$) [24]. Dans le cas d'une masse d'air neutre, l'expression de la résistance aérodynamique devient simplement :

$$R_a = \frac{1}{ku_*} \left[\ln \left(\frac{z}{z_0} \right) \right]. \quad (8)$$

Enfin, dans le cas d'une masse d'air instable, la résistance aérodynamique a pour expression :

$$R_a = \frac{1}{ku_*} \left[\ln \left(\frac{z}{z_0} \right) + \ln \frac{(\eta_0^2 + 1)(\eta_0 + 1)^2}{(\eta_r^2 + 1)(\eta_r + 1)^2} + 2(\arctan \eta_r - \arctan \eta_0) \right], \quad (9)$$

où $\eta_i = (1 - 15\zeta_i)^{1/4}$ (avec $i = 0, r$). Enfin, la résistance R_b s'exprime comme :

$$R_b = \frac{2}{ku_*} \left(\frac{Sc_i}{Pr} \right)^{2/3}, \quad (10)$$

où Sc est le nombre de Schmidt, nombre sans dimensions donné par le rapport de la viscosité cinématique ν à la diffusivité massique D , soit $Sc = \nu/D$, et dépendant du polluant. Le nombre de Prandtl, Pr , est également sans dimensions et est quant à lui donné par le rapport de la viscosité cinématique à la diffusivité thermique K , soit $Pr = \nu/K$, et est approximativement constant pour la plupart des gaz ($Pr \simeq 0.72$). Notons également que R_a ne dépend pas de l'espèce chimique, alors que R_b bien.

L'expression de R_c peut être décomposée en deux résistances parallèles : une résistance stomatique et non-stomatique (par exemple, [2,25,26]). Nous avons suivi [2] pour choisir une expression pour la résistance de surface R_c . Leur expression est donnée dans l'annexe A. La résistance non-stomatique est paramétrisée en fonction de l'humidité relative, de la vitesse de friction, de l'index foliaire et de la présence d'eau sur la canopée. De manière générale, le calcul des résistances non-stomatiques R_{cut} et R_s est basée sur la connaissance de celles-ci pour les polluants O_3 et SO_2 . Les résistances des autres composés chimiques sont ainsi établies sur base de la formule suivante [25] :

$$\frac{1}{R^i} = \frac{\alpha^i}{R^{SO_2}} + \frac{\beta^i}{R^{O_3}}, \quad (11)$$

où i est l'espèce chimique considérée. Les facteurs α^i et β^i dépendent quant à eux de la solubilité et de la réactivité de ces composés chimiques. Cette méthode, basée sur les propriétés chimiques antagonistes de l'ozone et du dioxyde soufre, procure ainsi un moyen d'estimer les résistances au dépôt d'autres substances sur base des leurs. Ils s'agit clairement d'une des faiblesses du présent modèle, mais celle-ci persistera tant que les mesures de flux pour toute une variété d'autres composés ne subira pas de nettes améliorations.

La résistance stomatique est calculée par un modèle "two big leaf", considérant l'exposition relative des feuilles au rayonnement solaire. De manière générale, un modèle "big leaf" utilise une description réduite de la structure des arbres : les composants additionnels aux feuilles, les strates de la canopée, etc. ne sont ainsi pas modélisés. De manière générale, des modèles considérant un échange bidirectionnel d'ammoniac, et non unidirectionnel (par exemple [27–30]), existent également mais n'ont pas été utilisés dans cette étude.

Tendances générales du dépôt des gaz

Avant toute chose, bien que le dépôt de l'ozone O_3 ne nous intéresse pas directement (puisque'il ne s'agit pas d'un composé acidifiant), il est pourtant utilisé comme composé de référence (de paire avec le SO_2) dans la méthode d'établissement des

résistances des autres composés chimiques (voir équation 11). De nombreuses expériences ont été réalisées en ce qui concerne le dépôt de l’ozone et en outre, les paramétrisations ont été testées en profondeur. Les observations des vitesses de dépôt du SO_2 ont malheureusement été plus limitées ces dernières années.

Il est difficile de généraliser le comportement de ces deux substances du point de vue du dépôt. Néanmoins, en ce qui concerne l’effet de l’humidité sur des surfaces végétales, celle-ci a tendance à augmenter le dépôt de dioxyde de soufre de manière importante. En ce qui concerne l’ozone, l’effet de l’humidité de la surface végétale peut aller de la légère inhibition du dépôt à une augmentation significative.

L’ammoniac NH_3 possède des caractéristiques de dépôt similaires à celles du SO_2 malgré leurs caractéristiques chimiques différentes. L’ammoniac est fort hydrosoluble et très vite absorbé par les surfaces humides (pour autant que leur pH ne soit pas trop élevé). Il peut en outre facilement entrer dans les stomates des feuilles quand sa concentration est élevée. Dans le cas contraire, l’absorption par les stomates est limitée et peut conduire à une émission de NH_3 depuis les feuilles.

Le dépôt conjugué de dioxyde de soufre avec l’ammoniac amplifie le dépôt des deux espèces, sauf dans le cas d’une grande concentration d’un des deux composés dissous dans l’eau sur une surface humide et modifiant le pH de celle-ci.

En ce qui concerne le dioxyde d’azote, on suppose souvent que le NO_2 et l’ O_3 possèdent des vitesses de dépôt similaires en raison de leur solubilité limitée ainsi que de leur grande capacité d’oxydation. Les vitesses de dépôt observées de ces composés au-dessus de masses d’eau sont en effet relativement basses. Cependant, les émissions de NO du sol réagissant avec l’ozone pour former du NO_2 peuvent diminuer les flux descendant de dioxyde d’azote (voire l’inverser). En outre, le sol ou le couvert peuvent émettre du NO_2 dans le cas où les concentrations sont basses. Dès lors, on constate que ce composé possède des vitesses de dépôt comparables à celles de l’ozone dans le cas où sa concentration dans l’air est suffisamment grande, que l’émission de NO depuis le sol est suffisamment petite, et que les stomates de la canopée sont ouvertes. Le dépôt du monoxyde d’azote NO est habituellement négligeable par rapport aux autres polluants, en raison de sa basse solubilité et de son faible caractère oxydant (typiquement de l’ordre de 0.01cm/s). La destruction du NO dans l’atmosphère se fait principalement par l’intermédiaire de réactions chimiques au sein de celle-ci. De plus, l’émission de NO depuis le sol peut être importante et devrait être prise en compte dans le bilan, mais peut être fort difficile à estimer.

Enfin, la résistance des surfaces au dépôt de l’acide nitrique HNO_3 est usuellement considérée comme nulle et dès lors contrôlée par les résistances aérodynamiques seulement. Ceci conduit à des vitesses de dépôt élevées, très supérieures à 1cm/s .

Aérosols

Les aérosols évoluent à une échelle supérieure à celle des espèces chimiques gazeuses qui nous ont préoccupés jusqu’ici. Leur dépôt sur le sol s’effectue par le biais

d'autres mécanismes que les gaz.

De manière générale, les composés gazeux peuvent mener à la formation d'aérosols. Lorsqu'une transition de phase s'opère par la formation de noyaux d'une phase dans une autre, on parle de *nucléation*. Il peut s'agir par exemple de la nucléation de gaz en gouttelettes de liquide, de noyaux cristallins lors de la formation d'un cristal, ou de bulles lors de l'évaporation d'une phase liquide. Dans ce qui va suivre, nous parlerons principalement de la nucléation en phase liquide ou solide à partir d'une phase gazeuse, soit des molécules d'une espèce chimique dans l'air ambiant. En l'absence de corps étranger, la nucléation est dite *homogène*, c'est-à-dire qu'elle a lieu à partir uniquement des molécules du gaz lui-même. On distingue alors la nucléation homomoléculaire lorsqu'il n'y a qu'une espèce gazeuse impliquée dans le processus, et la nucléation hétéro-moléculaire lorsqu'il y en a plusieurs. D'autre part, si la nucléation se fait par l'intermédiaire d'un corps étranger (ion ou particule solide par exemple), on parle de nucléation *hétérogène*.

Les particules d'aérosols peuvent également interagir entre elles, par coagulation, ou avec les molécules de gaz, par condensation. La *coagulation* est l'agrégation d'une particule avec une autre particule ou un amalgame de celles-ci. Ce phénomène réduit donc le nombre de particules en suspension tout en augmentant leur taille moyenne. Plusieurs phénomènes sont à l'origine de la coagulation : mouvement brownien (origine thermique), turbulence (origine dynamique), action de champs extérieurs, etc. La *condensation*, quant à elle, est de manière générale le changement de phase d'un gaz vers un liquide ou un solide. Dans le contexte des aérosols, la condensation de gaz se passera préférentiellement à la surface de particules existantes. Les atmosphères propres favorisent donc la formation de nouvelles particules, mais il existe une compétition entre la nucléation homogène et hétérogène. Par exemple, des événements de création de particules existent en atmosphère urbaine mais en moins grand nombre qu'en atmosphère propre.

Les processus décrits ci-dessus modifient la nature d'une distribution de particules au niveau de la taille ainsi qu'au niveau du nombre de celles-ci. Ils sont donc essentiels à la description de l'évolution de la population de particules, particulièrement lorsque celles-ci sont de petite taille et présentes en grand nombre. Dans ce genre de situation, le temps de vie des nanoparticules est en général très bas (de l'ordre de la seconde). Cependant, les processus de condensation et de coagulation deviennent de moins en moins efficaces à mesure que la taille des particules augmente, principalement en raison de la différence de volume entre les particules formées et les molécules de gaz ou les nanoparticules. C'est pour cette raison que les populations de particules tendent à s'articuler autour de diamètres privilégiés ou "modes", relativement stationnaires. Ces modes peuvent aller de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique.

En ce qui concerne le dépôt des aérosols, ceux-ci peuvent se déposer principalement par transfert turbulent, par diffusion brownienne, par "impaction", interception, et sédimentation [1]. Le transfert turbulent regroupe tous les remous turbulents pou-

vant faire entrer les particules en collision avec la surface. La diffusion brownienne est le mouvement aléatoire des particules d'aérosol dû aux collisions avec les molécules de gaz, qui peut mener à la collision avec des obstacles ou des surfaces. Le phénomène appelé "impaction" désigne le mécanisme par lequel les particules ne parviennent pas à suivre les lignes de courant du fluide dans lequel elle se trouvent à cause de leur inertie, et se heurtent alors à un obstacle. L'interception, quant à elle, est le processus selon lequel les particules suivent bien les lignes de courant, mais heurtent tout de même un obstacle en passant trop près de celui-ci. Ceci est particulièrement important pour les grandes particules passant près de feuilles velues. Enfin, la sédimentation est l'effet attractif du champs de gravité sur les particules d'aérosol². Enfin, notons également que dans certains cas, les particules peuvent rebondir sur la surface et ne pas contribuer directement au dépôt.

Pour les aérosols, la vitesse de dépôt peut être décomposée selon [1, 31] :

$$V_d = V_g + \frac{1}{R_a + R_s}, \quad (12)$$

où V_g est la vitesse de sédimentation d'une particule dans un milieu hôte (ici, l'air), donné par la loi de Stokes et corrigé par le facteur de correction de Cunningham [32] :

$$V_g = \frac{\rho d_p^2 g C}{18\eta} \quad (13)$$

où ρ est la densité de la particule, d_p le diamètre de celle-ci, g est l'accélération de la gravité, C est le facteur de correction de Cunningham pour les petites particules et η est le coefficient de viscosité de l'air. L'introduction du facteur de Cunningham provient du fait que l'équation 13 avec $C = 1$, n'est valable que pour des particules beaucoup plus grandes que les dimensions caractéristiques du milieu porteur. Le facteur C permet ainsi de tenir compte de la non-homogénéité de l'air pour les particules de petite taille, et est donné par :

$$C = 1 + \frac{2\lambda}{d_p} (1.257 + 0.4e^{-0.55d_p/\lambda}), \quad (14)$$

λ étant le libre parcours moyen des molécules et dépendant de la température, de la pression et de la viscosité cinématique de l'air, $\lambda = \lambda(T, P, \nu)$.

Dans l'expression 12, R_a est la résistance aérodynamique pour l'aérosol considéré et R_s est la résistance de surface. Nous avons suivi [1] pour exprimer R_s , en termes des efficacités de collecte pour l'impaction, l'interception, la diffusion brownienne et le rebond possible des particules [31, 33], dont les expressions détaillées peuvent être

2. Seules les suspensions sont soumises à la sédimentation. Lorsque les particules sont suffisamment petites, celles-ci ne sédimentent pas, et on parle alors de "dispersion colloïdale". Il s'agit alors d'une dispersion à mi-chemin entre l'échelle d'une solution et celle d'une suspension.

trouvées dans l'annexe B. La croissance éventuelle du rayon de l'aérosol sous des conditions météorologiques humides est également considéré [34].

2.4 Chaîne de calcul

Afin de calculer les vitesses de dépôt, notre méthode utilise les champs météo du modèle ALADIN, donnés à une résolution de $7 \times 7 \text{ km}^2$ et toutes les 3 heures, à l'exception de la pression, la température de la première couche et la vitesse de vent horizontale, qui sont donnés par les champs ALADIN assimilés avec une résolution de $1 \times 1 \text{ km}^2$ [12]. Les précipitations jauges-radar sont en outre utilisées.

Les concentrations sont premièrement interpolées sur chaque cellule de $5 \times 5 \text{ km}^2$ de la grille de référence, soit de manière horaire soit de manière journalière selon le polluant. Aucune donnée de concentrations extérieures à la Belgique n'est utilisée. Etant donné la résolution spatiale du modèle météo, l'incrément de temps minimal est fixé à 3 heures : la moyenne sur 3 heures des concentrations interpolées est prise pour les données horaires, alors que les données journalières sont considérées constantes pour chaque incrément de temps de 3 heures d'une journée donnée. Ensuite, pour chaque pas de temps, les données météo sont fournies par les champs ALADIN $7 \times 7 \text{ km}^2$ superposés, sauf pour les champs assimilés pour lesquels la moyenne spatiale des données $1 \times 1 \text{ km}^2$ est prise sur chaque cellule de $5 \times 5 \text{ km}^2$. En ce qui concerne les précipitations, les données jauges-radar cumulées sur 24h sont simplement réparties également sur la journée. Cette approche n'est pas réaliste mais a peu d'influence sur les résultats finaux comme l'ont montré les tests de sensibilité (non présentés ici). La hauteur de référence a été choisie à 18m pour coïncider avec le premier niveau vertical de la grille assimilée ALADIN. Cette hauteur de référence correspond au premier niveau pour lequel les champs météo ALADIN sont calculés et utilisés par la suite dans le modèle de dépôt.

Les classes d'occupation du sol ont été regroupées en 10 classes pour la Wallonie : environnement urbain, surfaces herbeuses, cultures, feuillus, conifères, forêts mélangées, forêts de transition, landes, tourbières et plans d'eau. L'occupation du sol est donnée sur la grille de $5 \times 5 \text{ km}^2$ par la Carte d'Occupation des Sols de Wallonie (COSW).

La vitesse de dépôt (au temps t) pour la cellule i , $\bar{V}_d(i)$, est évaluée par :

$$\bar{V}_d(i) = \sum_{k=1}^{N_{luc}} V_d(i, k) S_{rel}(i, k), \quad (15)$$

où l'on somme les vitesses de dépôt $V_d(i, k)$ multipliées par la surface relative de la classe d'occupation du sol k dans la cellule i , $S_{rel}(i, k)$, sur toutes les classes d'occupation du sol $k = 1, \dots, N_{luc}$. Les vitesses de dépôt $V_d(i, k)$ dépendent des paramètres météo et sont calculés à chaque pas de temps. Le dépôt sec $D_{dry}(i)$ au temps t pour la cellule i est donné par :

$$D_{dry}(i) = \bar{V}_a(i)\bar{C}(i), \quad (16)$$

où $\bar{V}_a(i)$ est donné par 15 et $\bar{C}(i)$ est la concentration interpolée du polluant considéré (au temps t) pour la cellule i . Le dépôt total est calculé en sommant ces contributions tout au long de l'année pour chaque cellule de $5 \times 5 \text{ km}^2$.

Le modèles de calcul des vitesses de dépôt des aérosols [1] fournit des résultats pour des tailles de particules "fines" et "grossières" (coarse). Pour évaluer la fraction de NH_4^+ , NO_3^- et SO_4^{2-} dans chaque mode, nous avons utilisé l'étude CHEMKAR [13] pour déterminer ces valeurs sur base de mesures sur sites urbains et ruraux en Flandre. Ces données n'étant pas disponible à un nombre suffisant d'endroits, nous avons fixé ces fractions fine (a_f) et grossière (a_c) à des valeurs constantes, soit $a_f(NH_4^+) = 0.95$, $a_f(NO_3^-) = 0.7$ et $a_f(SO_4^{2-}) = 0.9$. En ce qui concerne les bases cationiques, ces données sont malheureusement encore plus lacunaires (voir section 4).

Enfin, les données de concentrations étant interpolées à chaque pas de temps, la disponibilité des données peut varier selon la cellule ; c'est-à-dire si trop peu de stations étaient opérationnelles au même moment pour fournir une valeur pour celle-ci. Cependant, la disponibilité des données est de 100% pour le SO_2 , le NO_2 et le sulfate particulaire, et très proche de 100 % pour le nitrate particulaire, l'ammonium et l'ammoniac. La disponibilité des données interpolées des concentrations d'ions des précipitations est de 94 % pour la majorité de la Région, et descend à 82 % en certains endroits spécifiques, mais cela ne concerne que 4% des cellules.

2.5 Estimation du dépôt humide

Le dépôt humide est le dépôt s'effectuant via les précipitations. Les variations spatiales à long terme du dépôt humide est généralement déterminé par les variations dans les quantités de précipitations et moins par les variations de concentration dans les précipitations [6].

Nous avons suivi [35] pour calculer le dépôt humide $D_{wet}(i)$ pour la cellule i (au temps t). Celui-ci est donné par :

$$D_{wet}(i) = \bar{P}(i)\bar{C}(i), \quad (17)$$

où $\bar{P}(i)$ sont les précipitations totales pour ce pas de temps dans cette cellule (en l/m^2) et où $\bar{C}(i)$ est la concentration interpolée d'ions de précipitations (acidifiants ou bases cationiques) sur la grille de $5 \times 5 \text{ km}^2$ donnée sur base hebdomadaire (en mg/l). Ce type d'approche peut donner de bon résultats si la moyenne temporelle est effectuée sur une période suffisamment longue, typiquement de l'ordre de l'année,

ce qui correspond à la période considérée ici. Les précipitations peuvent être fournies par la grille superposée du modèle ALADIN, à une résolution de $7 \times 7 \text{ km}^2$ et toutes les 3 heures. Les observations jauges-radar peuvent être utilisées pour bénéficier d'une meilleure résolution spatiale (600m) au détriment de la résolution temporelle (cumuls sur 24 h). Dans ce cas, la moyenne spatiale des observations jauges-radar est prise dans chaque cellule de $5 \times 5 \text{ km}^2$. Dans ce contexte, le radar de Wideumont, possédant une portée optimale de 120 km, fournit des données de précipitations pour toute la Wallonie. Il est utilisé par l'Institut Royal Météorologique de Belgique. La méthode de fusion jauges-radar est décrite dans [11].

3 Dépôt des polluants acides

Le dépôt des différents polluants est calculée pour les années 2008 et 2009 sur une grille de $5 \times 5 \text{ km}^2$. Le pas de temps pour ces calculs varie selon le polluant, de une heure pour les NO_x et le SO_2 à une semaine pour les ions des précipitations, comme expliqué dans la section 2.1.

3.1 Tendances spatiales

L'occupation du sol en Wallonie est présentée sur la figure 3 : la ligne d'environnements urbains traversant le Nord de la Région suit la vallée Sambre-et-Meuse (figure 2). Au-dessus de la vallée Sambre-et-Meuse, l'occupation du sol est constitué principalement de cultures et de zones urbaines. En-dessous de cette "ligne de séparation", le tissu urbain est beaucoup moins dense et l'occupation du sol est principalement constituée de forêts, landes et surfaces herbeuses.

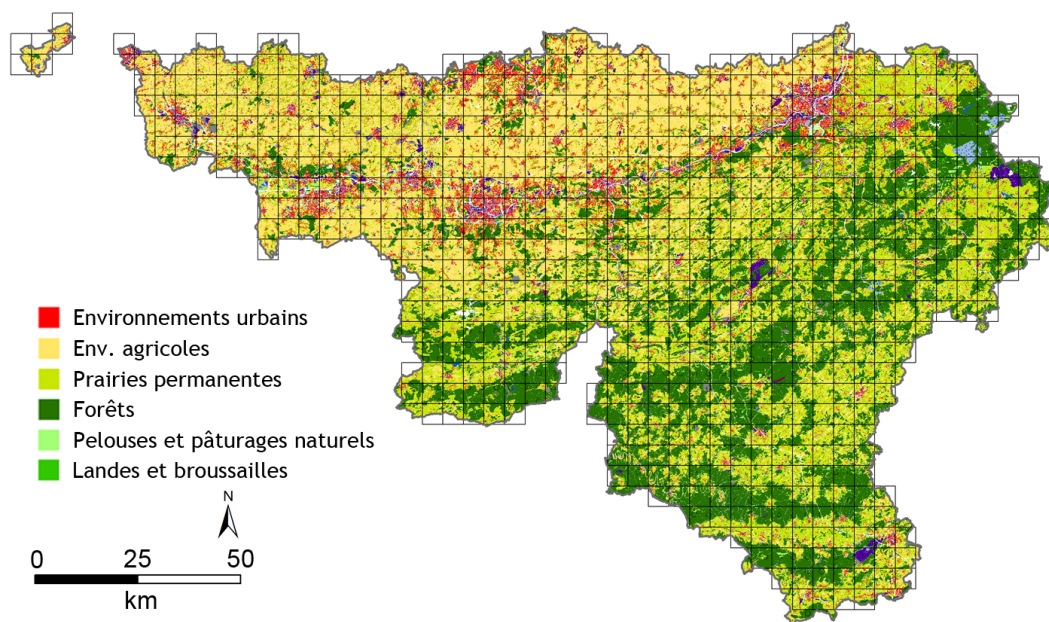


FIGURE 3: Principales classes d'occupation du sol en Wallonie. La ligne dense d'environnements urbains dans le nord de la Région suit la vallée Sambre-et-Meuse (figure 2). Au-dessus de celle-ci, l'occupation du sol est constituée principalement de villes et de cultures et en-dessous, de forêts, landes et prairies.

Concentrations dans l'air et dans les précipitations

Le SO_2 peut être émis par des sources intenses (industries) ou faibles (habitations). L'oxydation du SO_2 mène à la formation d'acide sulfurique et peut provoquer des pluies acides. En outre, le SO_2 est un précurseur à la formation d'aérosols. Cependant, depuis la fin des années 60, les émissions de SO_2 sont en forte diminution en Belgique (et encore de nos jours), grâce à la réduction des composés soufrés dans les carburants. Les concentrations moyennes annuelles de SO_2 sont inférieures à $3 \mu g/m^3$ presque partout en Belgique (en 2008), à part au-dessus de certaines villes, où il est principalement émis par des industries (comme on peut le voir sur la figure 4). Les concentrations les plus élevées (soit plus de $10 \mu g/m^3$) peuvent être observées en Flandre au-dessus de Gand, Anvers et Genk, et en Wallonie principalement au-dessus de Liège.

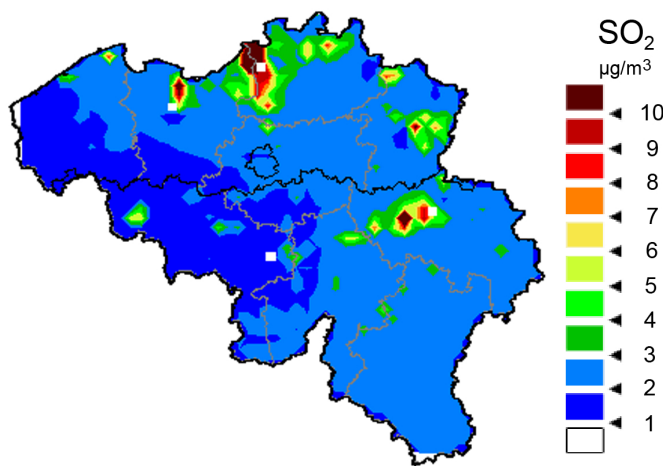


FIGURE 4: Concentrations moyenne annuelle interpolées de SO_2 , mesurées en Belgique en 2008. Toutes les stations de mesure sont situées en Belgique. Remarquez que les valeurs près des frontières sud et ouest de la Belgique ne sont pas évaluées car elles sont en dehors de la grille de référence de $5 \times 5 \text{ km}^2$.

Les oxydes d'azote sont principalement d'origine anthropique (trafic, industrie, chauffage), et jouent un rôle dans de nombreux processus physiques et chimiques au sein de l'atmosphère, comme la photochimie de l'ozone et la formation de pluies acides. Leur concentration sont élevées dans les villes, et généralement plus élevées durant l'hiver, notamment à cause de la faible dispersion météorologique. Les concentrations moyennes annuelles interpolées de NO_2 sont les plus élevées au-dessus des grandes villes, comme on peut le voir sur la figure 5 pour l'année 2008. Les concentrations les plus élevées se retrouvent au-dessus de Bruxelles et Anvers (de $35 \mu g/m^3$ à plus de $40 \mu g/m^3$), et sont élevées également au-dessus de Gand, Genk, Charleroi

et Liège (25-35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Il y a un gradient Nord-Sud de concentration en Belgique : les concentrations décroissent alors que les environnements urbains et le réseau routier deviennent moins denses. En outre, ces environnements sont beaucoup moins denses en-dessous de la vallée Sambre-et-Meuse, en se dirigeant vers les Ardennes au Sud-Est.

Le NH_3 est principalement émis par les activités agricoles et l'élevage en environnements ruraux. Dans les villes, l'industrie et le transport en sont les principales sources. Ce polluant peut se transformer en NO_3^- en entrant dans le sol et avoir un effet acidifiant (nitrification). De plus, c'est un précurseur à la formation de nombreux aérosols secondaires. Les émissions de NH_3 sont usuellement plus élevées pendant la saison chaude à cause de l'activité agricole accrue et de la dépendance des émissions en la température. Cependant, des épandages tardifs de fertilisants peuvent provoquer des pics de NH_3 pendant la saison froide également. Les concentrations de NH_3 sont mesurées de manière journalière en trois stations à Bruxelles, et nous utilisons la moyenne de ces stations comme valeur indicative journalière de concentration. La concentration moyenne annuelle d'ammoniac est ainsi de 2.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour Bruxelles en 2008. Cette valeur de concentration n'est pas représentative d'environnements agricoles (au Nord de la Vallée Sambre-et-Meuse) où les émissions de NH_3 sont probablement plus élevées [36].

Concernant les aérosols, la fraction fine de SO_4^{2-} est généralement formée par oxydation du SO_2 . La fraction grossière de SO_4^{2-} résulte quant à elle de la réaction de l'acide sulfurique ou du SO_2 sur des particules de sol ou des particules de sel marin. Le taux de formation de cet aérosol est généralement moins élevé pendant la saison froide que pendant la saison chaude. La fraction fine de NO_3^- est produite par la réaction en phase gazeuse du HNO_3 avec le NH_3 . La fraction grossière est quant à elle formée par la réaction hétérogène de HNO_3 avec des particules de sol ou de sel marin. Contrairement au sulfate, les concentrations de nitrate particulaire sont usuellement plus élevées pendant la période froide que pendant la période chaude. La formation de NH_4^+ résulte enfin de la réaction de NH_3 avec des composés acides en phase aqueuse ou gazeuse (par exemple HNO_3 , HCl ou H_2SO_4). Le $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ est le moins volatil et le plus propice à être formé, comparé au NH_4NO_3 et au NH_4Cl (le plus volatil).

La concentration moyenne annuelle interpolée de SO_4^{2-} est donnée sur la figure 6 pour 2008. La concentration de SO_4^{2-} est du même ordre de grandeur que celle de SO_2 et est plus élevée dans une large bande autour de la vallée Sambre-et-Meuse, où les sources émettrices sont situées. De plus, la variation spatiale du SO_4^{2-} est très basse. Les concentrations de NO_3^- et de NH_4^+ particulaires sont mesurées journalièrement à Bruxelles (tout comme le NH_3). Pour 2008, les concentrations annuelles moyennes sont de 1.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le NH_4^+ et de 2.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le NO_3^- . La

mesure des concentrations de background de NO_3^- , NH_4^+ , NH_3 et de HNO_3 sont prévues pour une station (EMEP) située à Vielsalm (figure 2).

La variabilité spatiale des concentrations moyennes annuelles des ions de précipitations (en 2008) est relativement basse (figures 7 and 8 (gauche)); soit du même ordre de grandeur que les précipitations (figure 8 (droite)). Le SO_4^{2-} et le NO_3^- présentent les mêmes tendances de concentration, augmentant graduellement depuis le Sud-Est vers le Nord-Ouest. La concentration de NH_4^+ est la plus élevée dans le Sud et le Nord-Ouest.

La quantité de précipitations annuelles est plus élevée en Wallonie qu'en Flandre. La portée maximale du radar de Wideumont (240km) couvre la Belgique dans son entièreté. Cependant, sa portée optimale (120 km) ne couvre que la Wallonie mais pas la Flandre [11] : l'erreur sur les précipitations pourrait donc être plus élevée dans cette Région.

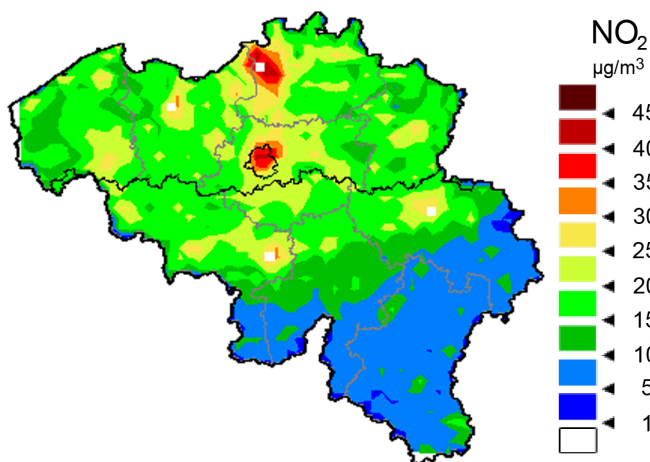


FIGURE 5: Concentrations moyennes annuelles interpolées de NO_2 , mesurées en Belgique en 2008. Toutes les stations de mesure sont situées en Belgique. Les grandes villes (sauf Bruxelles) sont indiquées par des carrés blancs (cf. figure 2).

Concernant les bases cationiques, les concentrations dans les pluies de Ca^{2+} et Mg^{2+} sont données sur les figures 9. Ces ions présentent le même type de gradient de concentration que le SO_4^{2-} et le NO_3^- , du Sud-Est vers le Nord-Ouest de la Région. Les concentrations de Ca^{2+} sont du même ordre de grandeur que les concentrations d'ammonium (figure 9 (gauche) et 7 (gauche)), alors que les concentrations de Mg^{2+} sont plus faibles, et de gradient moins prononcé (figure 9 (droite)). Les concentrations de K^+ sont du même ordre de grandeur que celles de Mg^{2+} et suivent la même

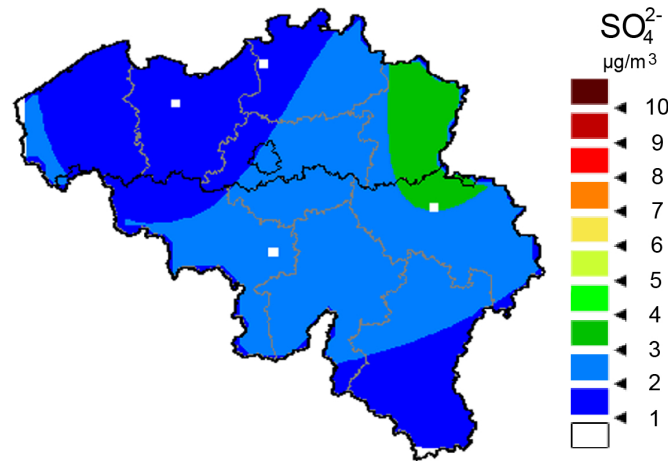


FIGURE 6: Concentrations moyennes annuelles interpolées de SO_4^{2-} , mesurées en Belgique en 2008. Toutes les stations de mesure sont situées à Bruxelles ou en Wallonie.

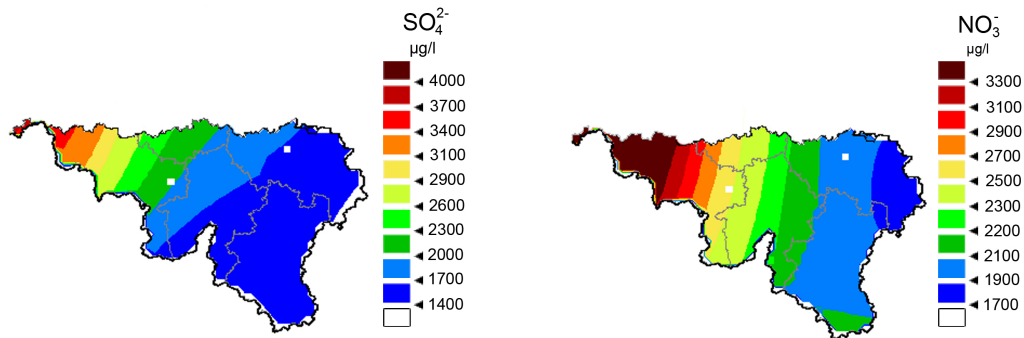


FIGURE 7: Concentrations moyennes annuelles interpolées d'ions de dépôt humide (en $\mu g/l$), mesurées en Wallonie en 2008. Toutes les stations de mesure sont situées en Wallonie.

tendance (figure 10). Enfin, les concentrations du Na^+ , utilisé comme traceur marin (cf. section 4), ainsi que celles de Cl^- , sont données sur la figure 11, et sont de magnitude identique.

Les concentrations de bases cationiques dans l'air ne sont pas mesurées par les réseaux de mesure belges (sauf en un point de mesure du réseau NitroEurope [37], à Vielsalm, sur base mensuelle) et sont délicates à évaluer. Nous avons choisi d'estimer leurs concentrations dans l'air sur base des concentrations dans les pluies, comme présenté dans l'étude [38]. Cette étude ne s'applique théoriquement que pour un pays dont le climat est proche de celui de l'Ontario mais nous avons utilisé celle-ci à défaut de meilleurs résultats.

En outre, la fraction fine et grossière de chacun des composés Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ et Cl^- n'est également pas évaluée en Belgique. Afin de renseigner des valeurs dans

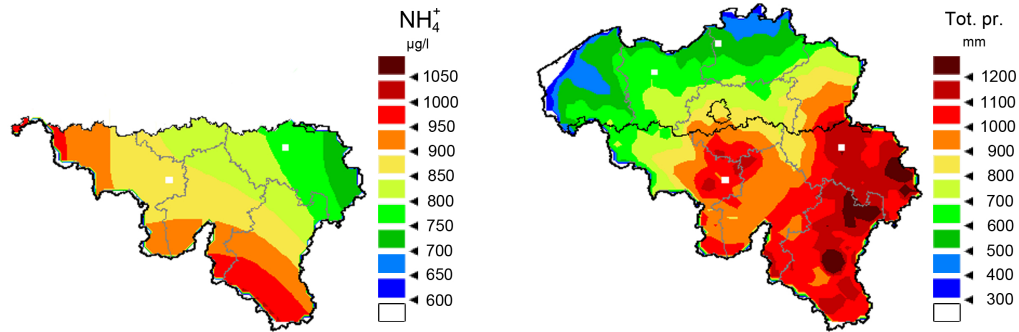


FIGURE 8: Concentrations moyennes annuelles interpolées de NH_4^+ en $\mu g/l$ (gauche), mesurées en Belgique en 2008, et précipitations totale en Wallonie en 2008 (droite).

notre modèle de calcul des vitesses de dépôt, nous avons utilisé comme valeurs pour les fractions fines et grossières, des moyennes sur les stations de mesure de l'étude [39], soit $a_f(Na^+) = a_f(Cl^-) = 0.5$, $a_f(Mg^{2+}) = a_f(Ca^{2+}) = 0.3$, $a_f(K^+) = 0.7$. Il s'avère néanmoins que les dépôts secs de bases cationiques sont faibles (de l'ordre de 10% de leurs équivalents humides) et influencent peu le bilan total.

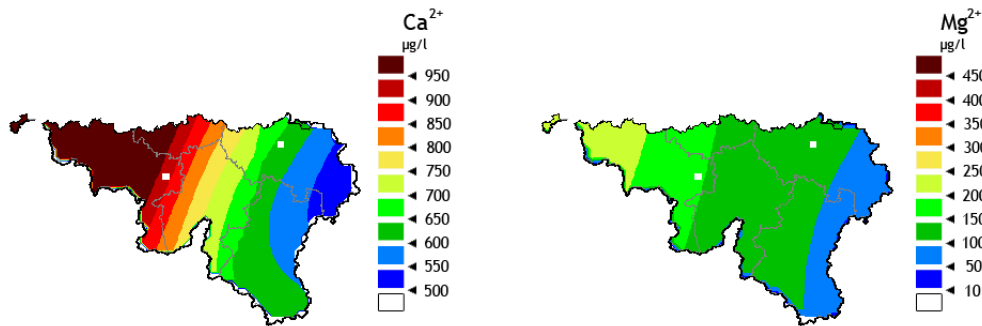


FIGURE 9: Concentrations moyennes annuelles interpolées de Ca^{2+} et de Mg^{2+} mesurées dans les pluies en Belgique en 2008 (en $\mu g/l$).

Dépôt sec et humide

Touchons brièvement un mot sur les unités usuelles dans lesquelles sont exprimées le dépôt. Les $mg \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$ sont une unité courante, mais ne permettent pas de sommer les dépôts de différents composés. Remarquons que lorsque l'on parle de mg

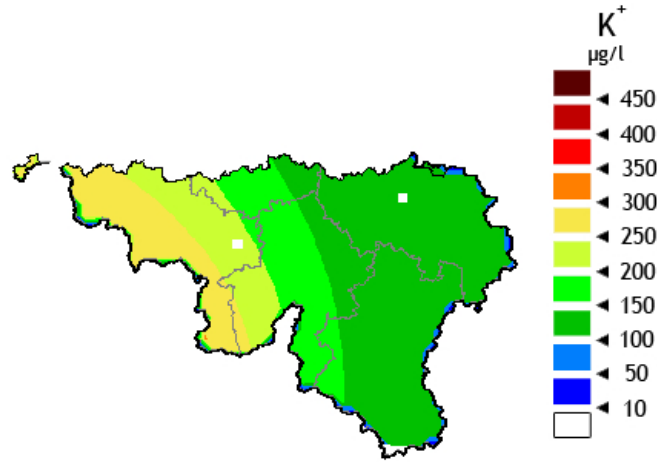


FIGURE 10: Concentrations moyennes annuelles interpolées de K^+ mesurées dans les pluies en Belgique en 2008 (en $\mu g/l$).

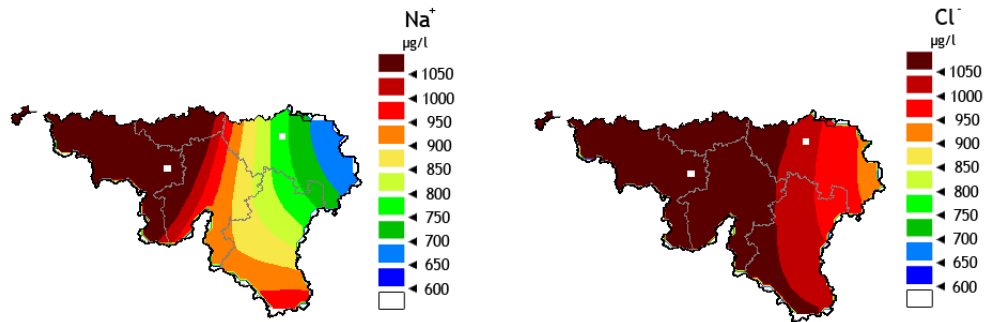


FIGURE 11: Concentrations moyennes annuelles interpolées de Na^+ et de Cl^- mesurées dans les pluies en Belgique en 2008 (en $\mu g/l$).

de SO_2 par exemple, il s'agit bien de la masse de la molécule, et pas de l'élément S comme c'est parfois le cas dans la littérature (on parle alors de mgS). On exprime également le dépôt en équivalents H^+ , soit typiquement en $eqH^+.ha^{-1}.an^{-1}$, qui est alors sommable pour différents composés, ce qui permet de faire leur bilan. On passe d'une unité à l'autre en utilisant la relation :

$$1gX = \frac{|Z|}{M}eqX \quad (18)$$

où X est un composé chimique, où M est la masse molaire du composé, et où $|Z|$ est sa charge effective en valeur absolue [6], valant 1 pour les composés azotés considérés, 2 pour les composés soufrés considérés, et étant égale à la charge de l'ion (en valeur absolue) pour les bases cationiques.

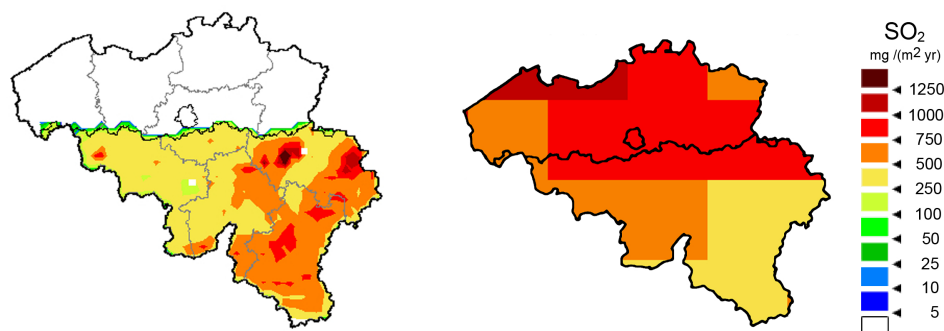


FIGURE 12: Dépôt sec estimé de SO_2 en 2008 sur la Wallonie, calculé par notre méthode (gauche) et par BelEUROS pour tout le pays (droite), en $mg m^{-2}an^{-1}$.

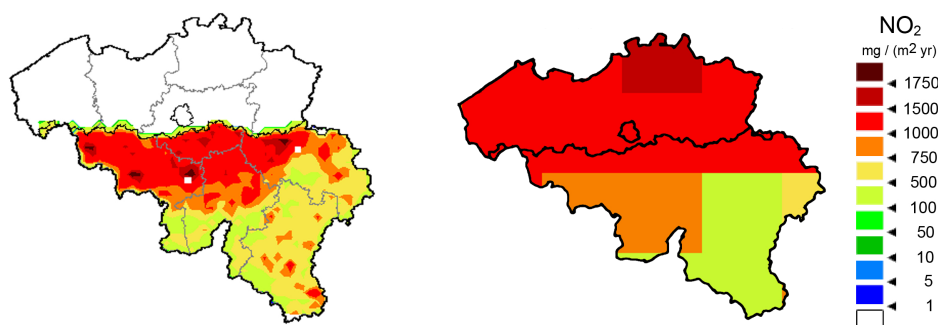


FIGURE 13: Dépôt sec estimé de NO_2 en 2008 sur la Wallonie, calculé par notre méthode (gauche) et par BelEUROS pour tout le pays (droite), en $mg m^{-2}an^{-1}$.

Le dépôt sec de SO_2 est plus élevé dans le sud-est que dans le nord-ouest, et au-dessus de la ville de Liège (figure 12, gauche). Au sud de la Vallée Sambre-et-Meuse, le paysage est composé de nombreuses forêts (figure 3), sujettes à d'abondantes et fréquentes précipitations. Le dépôt sec de SO_2 est élevé au-dessus de canopées humides [2]. Le dépôt sur Liège est probablement le résultat d'émissions locales de SO_2 dans cette zone (cf. figure 4). Le dépôt de SO_2 dans les autres contrées de Wallonie est relativement uniforme, à l'instar des concentrations de SO_2 dans l'air.

Les vitesses de dépôt du NO_2 sont moins élevées au-dessus des environnements urbains et des cultures qu'au-dessus des forêts [2], mais les concentrations de NO_2 en 2008 en Belgique sont élevées ($>25\mu g/m^3$) uniquement proche des sources d'émission (figure 5). Il en résulte que le dépôt sec de NO_2 est le plus élevé où sa concentration est la plus élevée, et au-dessus des forêts (figure 13, gauche).

Le dépôt de NH_3 est constant sur toute la Région, sauf au-dessus des forêts pour lesquelles sa vitesse de dépôt est plus élevée, particulièrement quand les canopées sont humides (figure 14, gauche). Le dépôt de NH_3 est également élevé au-dessus des tourbières dans l'Est de la Région. La concentration de NH_3 dans l'air est uniforme

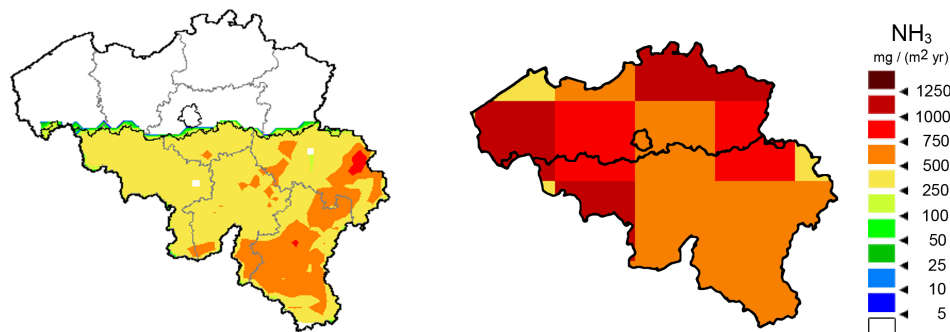


FIGURE 14: Dépôt sec estimé de NH_3 en 2008 sur la Wallonie, calculé par notre méthode (gauche) et par BelEUROS pour tout le pays (droite), en $mg m^{-2} an^{-1}$.

sur la Région dû au manque de données. C'est pourquoi la variabilité spatiale de celui-ci ne dépend que des vitesses de dépôt. La concentration de NH_3 est probablement sous-estimée en ce qui concerne les environnements agricoles au-dessus de la Vallée Sambre-et-Meuse, où de fortes émissions de NH_3 doivent avoir lieu pendant les épandages (tardifs), en été ou en automne. Cependant, le NH_3 se dépose très vite et cette sous-estimation devrait rester localisée près des environnements agricoles. Remarquons encore que les concentrations sous-estimées de NH_3 dans les zones fertilisées n'impliquent pas nécessairement une sous-estimation du dépôt sec à cause de l'existence d'un échange bidirectionnel [29, 30].

Dans la figure 15, on peut constater que le dépôt de HNO_3 est le plus élevée au-dessus des forêts et des tourbières situées dans le sud-est. Les vitesses de dépôt du HNO_3 sont élevées au-dessus de toutes les classes d'occupation du sol [2, 25] et dépendantes des conditions météo (vitesse du vent et stabilité). À l'instar du NH_3 , la variabilité spatiale du HNO_3 ne dépend que des vitesses de dépôt dans notre méthode.

Les tendances spatiales du dépôt sec du SO_4^{2-} particulaire (figure 16, gauche) et de la concentration mesurée de SO_4^{2-} (figure 6) sont différentes. Ceci est probablement causé par la variation du dépôt sec qui dépend grandement du type de végétation et des conditions météo pour les aérosols fins [5]; 90% du SO_4^{2-} étant supposé être dans la fraction fine. Le dépôt le plus fort de SO_4^{2-} a lieu au-dessus des forêts et tourbières à l'Est de la Région.

Le dépôt sec de nitrate et d'ammonium ne sont pas représentés ici, car leurs concentrations sont également uniformes spatialement. Le dépôt moyen sur la Région est donné dans la section suivante 3.2.

Le dépôt humide de SO_4^{2-} est le plus élevé dans le nord et légèrement plus bas dans le sud (figure 17, gauche). Ceci résulte de la plus grande concentration de le nord-ouest (figure 7, gauche), et du gradient positif de précipitations du nord vers le

sud (figure 8, droite). La distribution spatiale du dépôt humide de NO_3^- est identique à celle du SO_4^{2-} (figure 18, gauche). Le dépôt humide de NH_4^+ est le plus fort dans le sud (figure 18, droite), à cause des concentrations et des précipitations plus élevées localement (figure 8, gauche) dans le sud que dans le nord.

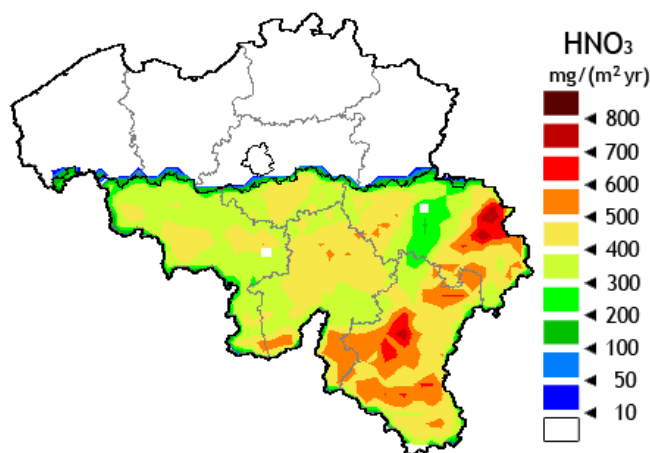


FIGURE 15: Estimation du dépôt sec de HNO_3 en Wallonie en 2008, en $mg\ m^{-2}an^{-1}$.

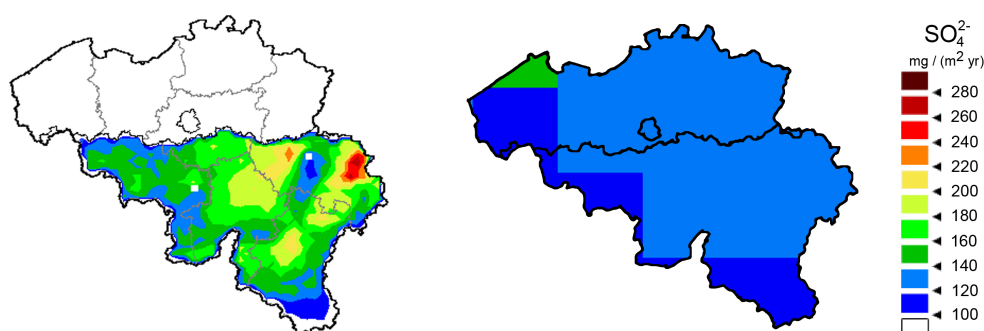


FIGURE 16: Estimation du dépôt sec de SO_4^{2-} en 2008 en Wallonie, calculé par notre méthode (gauche) et par BelEUROS (droite), en $mg\ m^{-2}an^{-1}$.

3.2 Moyennes annuelles sur la Région

Les valeurs de dépôt moyennes annuelles sur la Région sont comparées dans la table 1, via notre méthode (columns D_I) et via le modèle BelEUROS (D_B), pour les

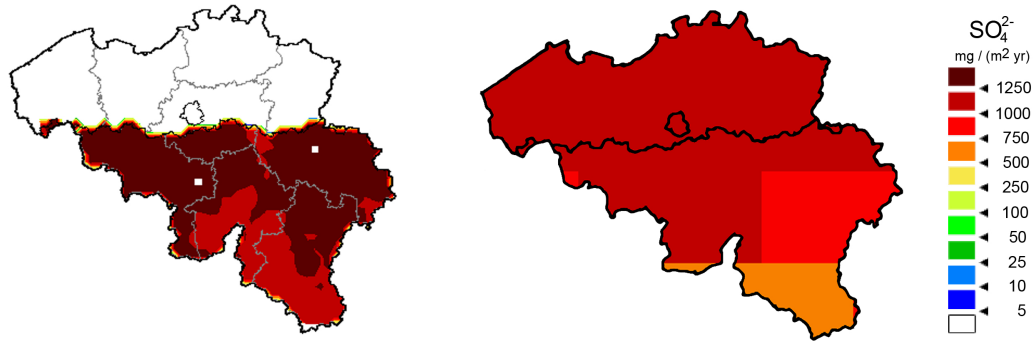


FIGURE 17: Estimation du dépôt humide de SO_4^{2-} en 2008 en Wallonie, calculé par notre méthode (gauche) et par BelEUROS (droite), en $mg\ m^{-2}an^{-1}$.

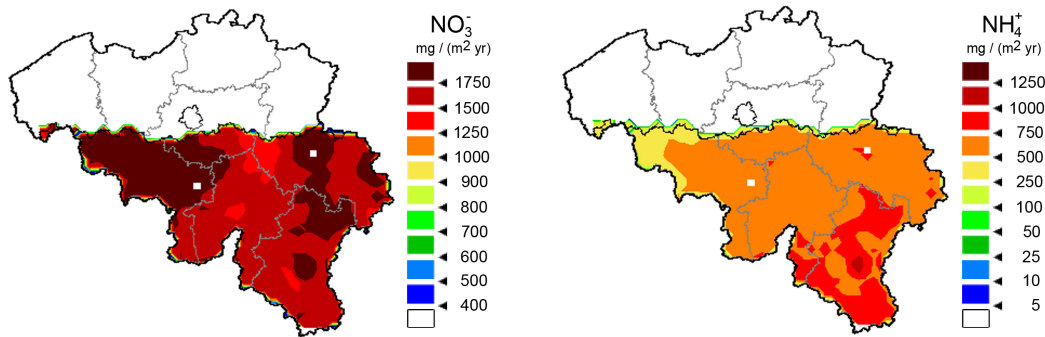


FIGURE 18: Estimation du dépôt humide de NO_3^- (gauche) et de NH_4^+ (droite) en 2008 en Wallonie en $mg\ m^{-2}an^{-1}$.

années 2008 et 2009, en $eqH^+ha^{-1}an^{-1}$. Les concentrations de NH_4^+ et de NO_3^- dans l'air n'ont pas été mesurées en 2009. Leur dépôt est estimé pour 2009 en utilisant les concentrations de 2008. Leur valeur de dépôt dans la table 1 (et 2) est donc uniquement indicative. Remarquons également que les concentrations de SO_2 sur Liège sont légèrement surestimées par la méthode RIO depuis l'année 2009, en raison de la baisse des émissions de l'industrie, mais l'impact sur la moyenne spatiale pour l'ensemble de la Wallonie n'est probablement pas significatif. Nous présentons ci-dessous la contribution relative des principales composantes du dépôt pour le soufre oxydé :

$$SO_x \equiv SO_2 + SO_4^{2-} \quad (19)$$

l'azote oxydé :

$$NO_y \equiv NO_x + HNO_3 + NO_3^- \quad (20)$$

et l'azote réduit.

$$NH_x \equiv NH_3 + NH_4^+. \quad (21)$$

Le dépôt sec de SO_2 est la composante principale du dépôt sec de soufre oxydé, contribuant à 83% du dépôt sec de SO_x pour 2008 et 2009. Le dépôt total de soufre est dominé par le dépôt sec de SO_2 (33% du total en 2008, 35% en 2009) et par le dépôt humide de SO_4^{2-} (61% du total en 2008, 58% en 2009), totalisant ensemble 94-93% du dépôt total de soufre. En outre, le dépôt humide de SO_x est supposé équivalent au dépôt humide de SO_4^{2-} . Ainsi, le dépôt total de soufre est dominé par le dépôt humide de SO_4^{2-} , probablement à cause de la solubilité élevée du SO_2 . En ce qui concerne le dépôt sec, le rôle majeur du SO_2 résulte probablement de sa vitesse de dépôt élevée au-dessus des canopées, malgré sa concentration basse au-dessus de la Région.

Le NO_2 (68% du dépôt sec de NO_y en 2008 et 2009, respectivement) et le HNO_3 (24% du dépôt sec de NO_y pour 2008 et 2009) dominent le dépôt sec de NO_y , représentant 92% du total. Le dépôt humide de NO_3^- (50% du total en 2008, 47% en 2009) et le dépôt sec de NO_2 (34% du total en 2008, 36% en 2009) sont les composantes principales du dépôt total de NO_y , représentant 84-83% du total. À nouveau, nous observons que le dépôt humide de NO_y , équivalent au dépôt humide de NO_3^- , représente la plus grande partie de l'azote oxydé total (50-47%). Ces résultats peuvent être expliqués par les vitesses de dépôt relativement hautes de NO_2 , sa concentration élevée au-dessus des environnements urbains, et la solubilité élevée du NO_3^- .

Enfin, le dépôt sec de NH_3 contribue à 91% du dépôt sec de NH_x en 2008 et 2009 respectivement. Le dépôt sec de NH_3 (40% du total en 2008, 46% en 2009) et le dépôt humide de NH_4^+ (55% du total en 2008, 49% en 2009) contribuent à 95% du dépôt total de NH_x en 2008 et 2009. Le dépôt humide domine à nouveau le dépôt total d'azote réduit. La solubilité élevée du NH_3 et du NH_4^+ et les vitesses de dépôt élevées du NH_3 peuvent expliquer ces résultats. La contribution majeure du dépôt humide aux SO_x , NO_y et NH_x résulte également du fait que les composés gazeux peuvent réagir pour former les aérosols SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ de temps de vie atmosphérique plus longs, dont les vitesses de dépôt sont relativement basses mais qui sont cependant facilement collectés par les précipitations.

Le dépôt sec de NO (calculé ici avec une vitesse de dépôt constante de 0.01 cm/s) est marginal, comme on pouvait s'y attendre, et peut être retiré des totaux sans grand impact (il contribue à 1% au maximum du dépôt total de NO_y).

3.3 Comparaison avec les modèles LRT

Nous comparons dans cette section, nos résultats avec ceux de modèles LRT, soit EMEP et BelEUROS. Ces modèles ont une résolution spatiale comparable : $50 \times 50 \text{ km}^2$ pour EMEP et $60 \times 60 \text{ km}^2$ pour BelEUROS.

BelEUROS et EMEP sont des modèles validés, en fonctionnement depuis de nombreuses années. La comparaison du dépôt annuel moyen sur la Région entre notre

méthode et ces modèles peut fournir, en l'absence de mesures du dépôt, une première validation de notre méthode à l'échelle d'un petit pays. Cependant, les modèles LRT sont basés sur les données d'émission, alors que notre méthode se base directement sur les concentrations mesurées. En outre, le modèle de vitesses de dépôt utilisé dans notre méthode fournit de bons résultats par rapport aux expériences [18]. C'est pourquoi les valeurs moyennes annuelles de dépôt sur la Région des modèles LRT peuvent être considérés également comme "validées" par notre modèle.

La comparaison des tendances spatiales est difficile étant donné la différence de résolution entre notre méthode et les modèles LRT. La comparaison à une résolution de $5 \times 5 \text{ km}^2$ ne constitue pas une validation en soit, mais fournit néanmoins des informations spatiales utiles sur le dépôt. Idéalement, nos estimations haute résolution du dépôt devraient être validés par des mesures locales du dépôt.

Comparaison avec BeEUROS

Les valeurs de dépôt pour le SO_2 présentent une différence absolue de 21-19% en 2008 et 2009, respectivement (table 1). Les valeurs de dépôt sec pour SO_4^{2-} présentent une différence de $6 \text{ eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ pour 2008 et de $1 \text{ eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ pour 2009. Les différences absolues pour le dépôt humide de SO_4^{2-} sont quant à elles de 14 % en 2008 et de 9 % en 2009. Concernant le dépôt sec de SO_x , les différences absolues sont de 16% en 2008 et en 2009. Une différence absolue de 1% est observée pour le dépôt total de SO_x en 2008, et de 2 % en 2009, ce qui suggère un effet systématique. Les valeurs de dépôt de NO_2 sont en accord : on observe 1% de différence absolue en 2008 et 5% en 2009. Les différences absolues pour le dépôt sec de NO_3^- sont grandes, mais les valeurs de dépôt sont faibles en comparaison avec le dépôt total : 18 contre $27 \text{ eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ en 2008. Le dépôt humide de NO_3^- est plus élevé pour notre méthode : $278 \text{ eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ pour 2008 contre $137 \text{ eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ pour BeEUROS. A contrario, le dépôt sec de HNO_3 est plus élevé pour BeEUROS : $279 \text{ eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ pour 2008 contre $66 \text{ eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ via notre méthode. Ces effets antagonistes se compensent dans les totaux et la différence absolue pour le NO_y est de 13%. Les valeurs de 2009 montrent les mêmes tendances.

Enfin, une différence claire pour le dépôt de NH_3 est observée en 2008 (40% de différence absolue) ; cette différence passe à 20% en 2009. Ceci résulte probablement de notre approximation d'un champ de concentration uniforme. Le dépôt sec de NH_4^+ est de $33 \text{ eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ contre 69 pour BeEUROS en 2008, soit une grande différence absolue mais un faible impact sur le dépôt total. À côté de cela, le dépôt humide de NH_4^+ est en agrément pour 2008 : 372 contre $300 \text{ eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$, soit 21 % de différence absolue. On observe un agrément pour le dépôt de NH_x , avec 14% de différence absolue en 2008 : 675 contre $775 \text{ eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$, avec les mêmes tendances pour 2009.

En résumé, les différences absolues des dépôts totaux moyens dépendent du polluant. Les dépôts secs présentent de faibles différences absolues, et les valeurs de dépôt de

NO_2 montrent des différences absolues très faibles, pour 2008 comme pour 2009. Les valeurs de dépôt humide présentent des différences absolues relativement basses, sauf pour le NO_3^- dont la valeur fournie par BelEUROS est très faible. Les différences absolues pour le dépôt sec de NO_3^- , NH_4^+ , NH_3 et HNO_3 sont élevées, ce qui est probablement lié aux grilles de concentrations uniformes choisies en raison du manque de données ; mais celles-ci influencent le dépôt total de manière non significative. Enfin, le dépôt total de SO_x , de NO_y et de NH_x présentent de petites différences (1-19%) pour les deux années.

Ci-dessous, nous comparons les tendances spatiales de dépôt de notre méthode (à la résolution de $5 \times 5 \text{ km}^2$) avec les sorties du modèle BelEUROS pour différents polluants (à une résolution de $60 \times 60 \text{ km}^2$). Une comparaison semi-qualitative est présentée étant donné les grandes différences d'échelles entre les deux approches : l'étendue spatiale de notre modèle est limitée à la Wallonie, alors que BelEUROS fournit des résultats à l'échelle continentale.

BelEUROS fournit des valeurs de dépôt de SO_2 plus élevés dans le Nord-Ouest de la Région : principalement au-dessus des cultures et des villes (figure 12, droite). A contrario, notre méthode fournit des dépôts de SO_2 dans le sud-est (figure 12, gauche), soit au-dessus de forêts et de prairies principalement, comme expliqué aux sections 3.1 et 3.1. Le dépôt est élevé pour les deux modèles au-dessus de Liège.

Les tendances spatiales du dépôt sec de NO_2 sur la Région sont similaires (13). Un dépôt élevé est observé au nord, décroissant graduellement vers le sud, comme expliqué à la section 3.1.

À l'exception du sud-est de la Région, les tendances spatiales du dépôt de NH_3 sont différentes (figures 14). Le dépôt estimé de NH_3 par notre méthode est plus bas que dans BelEUROS, probablement à cause de la grille de concentrations constantes - un effet particulièrement important au-dessus des environnements agricoles.

Le dépôt sec de SO_4^{2-} est du même ordre pour les deux modèles (figure 16). Cependant, la résolution spatiale de nos résultats est beaucoup plus élevée, et les emplacements de dépôt élevé sont absent de BelEUROS, qui fournit une tendance spatiale plutôt uniforme.

La variabilité spatiale du dépôt humide de SO_4^{2-} est identique pour BelEUROS et notre méthode : on observe un gradient nord-sud net (figure 17). Cependant, le dépôt humide de SO_4^{2-} est plus élevé via notre méthode, particulièrement dans le sud où les précipitations sont les plus élevées.

Comparaison avec le modèle EMEP

La comparaison avec le modèle EMEP/MS-CW est donnée dans la table 2. Remarquons que les données EMEP sont fournies en termes de dépôt sec et humide de SO_x , NO_y and NH_x .

Composé	Composante	D_I	D_B	$\frac{ D_I - D_B }{0.5(D_I + D_B)}$	D_I	D_B	$\frac{ D_I - D_B }{0.5(D_I + D_B)}$
		2008	2008	2008	2009	2009	2009
SO_2	sèche	158	196	21%	132	160	19%
SO_4^{2-}	sèche	32	26	21%	27	26	4%
SO_4^{2-}	humide	293	255	14%	220	201	9%
SO_x	sèche	190	222	16%	159	186	16%
SO_x	humide	293	255	13%	220	201	9%
SO_x	total	483	477	1%	379	387	2%
NO_2	sèche	186	184	1%	177	168	5%
NO	sèche	3	3	0%	3	2	40%
NO_3^-	sèche	18	27	40%	18*	25	33%
NO_3^-	humide	278	137	68%	235	125	61%
HNO_3	sèche	66	279	123%	63	282	127%
NO_y	sèche	273	493	57%	261	477	59%
NO_y	humide	278	137	68%	235	125	61%
NO_y	total	551	630	13%	496	602	19%
NH_3	sèche	270	405	40%	338	415	20%
NH_4^+	sèche	33	69	71%	34*	45	28%
NH_4^+	humide	372	300	21%	355	285	21%
NH_x	sèche	303	474	44%	372	460	20%
NH_x	humide	372	300	21%	355	285	22%
NH_x	total	675	775	14%	727	745	2%

TABLE 1: Comparaison (pour 2008 et 2009) entre les dépôts sec, humide et total (sec et humide) des différents polluants acidifiants, calculés via notre méthode (D_I) et via le modèle LRT BelEUROS (D_B). Tous les résultats sont en $eqH^+ha^{-1}an^{-1}$ (les valeurs calculées en 2009 sur base de concentrations de 2008 sont indiquées par une *). Notons que les différences absolues, $|D_I - D_B| / \{0.5(D_I + D_B)\}$, permettent de calculer l'écart entre deux valeurs en donnant le même poids à celles-ci.

Les différences absolues de dépôt de SO_x sont de 3% en 2008 et de 5% en 2009. Le dépôt humide de SO_x présente des différences absolues de 30% pour 2008 et 20% pour 2009. Cependant, les différences se compensent partiellement, et les différences absolues pour le dépôt total sont de 19% en 2008 et 9% en 2009.

La différence entre les résultats de notre méthode et ceux d'EMEP est marquée pour le NO_y , en 2008 comme en 2009 : on observe des différences absolues de 76%, malgré les valeurs de dépôt humide relativement proches (17% de différence absolue en 2008 et 8% en 2009). Cependant, EMEP (2003) est connu pour fournir des valeurs plus basses de dépôt de NO_y que le modèle OPS [40] et BelEUROS fournit des valeurs plus élevées que EMEP/MS-CW (section 3.3). Ce pauvre accord des valeurs de dépôt sec entache l'accord du dépôt total de NO_y (43 % de différence absolue en 2008 et 39 % en 2009).

Enfin, les dépôts de NH_x sont en accord en 2008 (9% de différence absolue) et 2009 (25% de différence absolue). En ce qui concerne le dépôt humide, les différences absolues sont cohérentes entre 2008 et 2009 avec 11% de différence absolue pour les deux années. Les différences absolues pour le dépôt total de NH_x sont en accord ; soit 3% pour 2008 et 6% en 2009, malgré la résolution limitée des champs de concentration (cf. section 2.2).

En résumé, le dépôt sec annuel de SO_x , moyenné sur la Région, montrent de faibles différences absolues pour les deux années. Les différences absolues de dépôt humide pour SO_x , NO_y and NH_x , qui dépendent des précipitations, varient entre 11 et 30% en 2008 et entre 8 et 20% en 2009, et sont donc cohérentes entre les deux années. Au contraire, les différences absolues pour le dépôt de NH_x varie entre 9 et 25% entre 2008 et 2009. Les dépôts totaux de SO_x sont en accord entre EMEP et notre modèle. Le dépôt total de NO_y est affecté par les grandes différences absolues entre les composantes sèches. Les différences absolues pour le dépôt total de NH_x sont faibles.

On peut donc conclure que les dépôts annuels totaux, moyennés sur la Région, et calculés par notre modèles, sont en accord avec les résultats des modèles LRT. Notre méthode permet d'obtenir des résultats consistants et plus raffinés pour le dépôt de SO_2 , NO_2 , des ions de précipitations et du sulfate particulaire SO_4^{2-} . Des données de concentrations plus détaillées sont nécessaires afin de décrire plus précisément la distribution spatiale du NH_3 . Les dépôts secs de HNO_3 , NO_3^- et NH_4^+ indiquent également un bon accord, mais bénéficieraient néanmoins également de données de concentration plus précises.

Composé	Composante	D_I	D_E	$\frac{ D_I - D_E }{0.5(D_I + D_E)}$	D_I	D_E	$\frac{ D_I - D_E }{0.5(D_I + D_E)}$
		2008	2008	2008	2009	2009	2009
SO_x	sèche	190	184	3%	159	167	5%
SO_x	humide	293	216	30%	220	180	20%
SO_x	total	479	400	19%	379	347	9%
NO_y	sèche	273	122	76%	261	117	76%
NO_y	humide	278	234	17%	235	218	8%
NO_y	total	551	356	43%	496	335	39%
NH_x	sèche	303	277	9%	372	290	25%
NH_x	humide	372	416	11%	355	397	11%
NH_x	total	675	693	3%	727	687	6%

TABLE 2: Comparaison pour 2008 et 2009, entre dépôt sec, humide et total de soufre oxydé (SO_x), d'azote oxydé (NO_y) et d'azote réduit (NH_x), d'une part calculé par notre modèle (D_I) et d'autre part calculé par le modèle LRT EMEP (D_E). Tous les résultats sont en $eqH^+ha^{-1}an^{-1}$.

3.4 Incertitudes

Les estimations de dépôt sec de composés acidifiants utilisant des paramétrisations différentes peuvent être entachées d'une incertitude de l'ordre d'un facteur 2 [41, 42]. Les modèles LRT comme notre méthode haute résolution sont donc sujets au même niveau d'incertitude hérité des paramétrisations des dépôts secs.

L'erreur de la méthode de kriging modifié a été estimée sur base d'une carte du maximum horaire de NO_2 (pour un jour particulier) [14] : les erreurs varient typiquement entre 18 et 25 % selon l'endroit. Les erreurs typiques de méthodes d'interpolation standard comme la méthode de Cressman (utilisée pour le SO_4^{2-}) sont probablement plus élevées que celle du kriging modifié utilisé pour le NO_2 et le SO_2 [14].

Les précipitations jauges-radar ont été comparées à un réseau de jauges indépendant afin d'estimer l'erreur de la méthode sur une période de 4 ans [11] : par rapport aux données d'origine, la méthode la plus simple de fusion jauges-radar peut réduire l'erreur moyenne absolue (MAE) d'environ 25%.

Les différences absolues pour les valeurs de dépôt total de SO_x , NO_y et NH_x , estimées entre notre modèle et les modèles LRT sont de 20% maximum à l'échelle régionale, sauf en ce qui concerne la comparaison avec le NO_y dans EMEP. Pour les polluants pris individuellement, les différences à l'échelle de la Région peuvent être d'un facteur 2 ou plus (table 1). En outre, pour certaines cellules de la grille $5 \times 5 \text{ km}^2$, les différences peuvent être plus élevées qu'un facteur 2 : par exemple, pour les estimation de dépôt sec de NH_3 dans l'Ouest de la Wallonie (figure 14) .

4 Acidité potentielle et bases cationiques.

Le dépôt sec ou humide des polluants sur le sol peut entraîner un changement de pH de celui-ci. On parle ainsi d'acidification pour désigner la diminution de pH d'un sol suite au dépôt atmosphérique. Le fait qu'une acidification effective se manifeste suite au dépôt de polluants de composés acidifiants, dépend de l'endroit où le dépôt a lieu et également en grande partie de la composition du sol. Par exemple, un sol pauvre en composés basiques s'acidifiera rapidement, alors qu'un sol fort basique pourra neutraliser une partie de l'acidité ; on parle de capacité de "tampon" ("buffering") du sol. Dans ce dernier cas de figure, le pH ne varie pas tant que le tampon n'est pas épuisé.

Ces phénomènes justifient l'utilisation du concept d'acidité potentielle totale (ou dépôt acide potentiel total). Celle-ci est donnée par [6] :

$$A_{tot}^{pot} = SO_x^* + NO_y + NH_x + Cl^* - BC^*. \quad (22)$$

Dans l'expression 22, SO_x^* représente le dépôt total de soufre oxydé d'origine non marine, Cl^* le dépôt de chlore d'origine non marine, supposé provenir des émissions anthropiques d'acide chlorhydrique HCl , et BC^* est le dépôt des bases cationiques d'origine non marine ($BC \equiv Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+$). En outre, l'azote réduit déposé est supposé être entièrement nitrifié.

Dans nos régions, on peut supposer le sodium Na^+ comme étant d'origine exclusivement marine et on peut l'utiliser comme traceur. La relation suivante est suggérée par [6] afin d'évaluer, sur base de la connaissance du dépôt de sodium Y_{Na} , le dépôt d'origine non marine des composés soufrés, du chlore ainsi que des bases cationiques (exprimés en équivalents H^+ - voir ci-dessous) :

$$Y_c^* = Y_c - r_c Y_{Na} \quad (23)$$

avec Y_c le dépôt du composé c non corrigé ($c = Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, SO_4^{2-}, Cl^-$ ou Na^+), Y_c^* le dépôt correspondant d'origine non marine, Y_{Na} le dépôt de sodium, et enfin r_c un coefficient de correction tabulé en fonction du composé [6] : $r_{Ca} = 0.043$, $r_{Mg} = 0.228$, $r_K = 0.021$, $r_{SO_4} = 0.12$, $r_{Cl} = 1.166$ et $r_{Na} = 1$.

Le dépôt total de bases cationiques BC^* d'origine non marine est présenté sur la figure 19 pour 2008 et 2009. Malgré les précipitations plus importantes dans le Sud de la Belgique, contribuant à la plus grande partie du dépôt des bases cationiques (cf. tableau 3), le dépôt le plus élevé de BC semble avoir lieu au Nord-Est du pays, probablement en raison des concentrations d'ions dans les pluies y étant plus élevées localement (cf. figures 9, 10 pour 2008).

Enfin, l'acidité potentielle totale telle que définie par 22, c'est-à-dire après retrait des composés d'origine marine, est donnée pour 2008 et 2009 sur la figure 20. On

peut constater que le dépôt acide en 2009 est plus intense sur les zones boisées du Sud-Est de la Région, et moins sur le Nord-Ouest de celle-ci qu'en 2008. Les valeurs de BC et d'acidité potentielle totale moyennes sur la Région sont données dans la table 3, ainsi que les SO_x , NO_y et NH_x , à titre de comparaison. Premièrement, on peut voir que le dépôt sec de bases cationiques est beaucoup plus faible que le dépôt humide de ces composés : il ne représente que 12% du total de BC (non corrigées pour les apports marins) en 2008, et 15% en 2009. Les bases cationiques, facilement dissoutes dans l'eau, suivent ainsi la même tendance que les autres ions des pluies (NH_4^+ , SO_4^{2-} et NO_3^-). En outre, le retrait des apports marins réduit le total de BC de $471 \text{ eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ en 2008 et $366 \text{ eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ en 2009. On constate également que l'acidité potentielle totale moyenne sur la Wallonie est du même ordre de grandeur en 2008 et 2009, et légèrement plus élevée en 2009 : $1254 \text{ eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ en 2008 contre $1272 \text{ eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ en 2009. Ceci s'explique par le dépôt total plus important de NH_x en 2009 qu'en 2008 (malgré la diminution du dépôt de SO_x et NO_y), ainsi que par la diminution du dépôt de bases cationiques (BC et par conséquent BC^* ; $351 \text{ eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ en 2008 contre $238 \text{ eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ en 2009), rendant dès lors le bilan plus acide. Remarquons cependant que les valeurs de 2009 sont davantage entachées d'erreurs que celles de 2008, étant donné que certaines concentrations utilisées (nitrate et ammonium) sont celles de 2008.

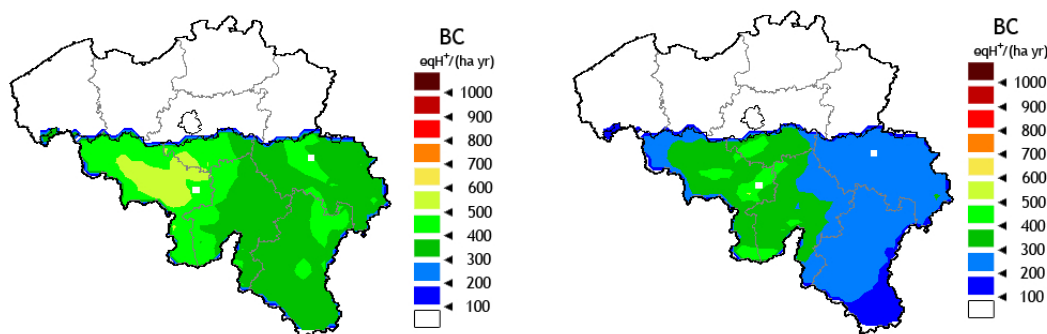


FIGURE 19: Estimation du dépôt humide de $BC \equiv Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+$ en Belgique en 2008 (gauche) et 2009 (droite), calculé par notre méthode (en $\text{eqH}^+ \text{ ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$).

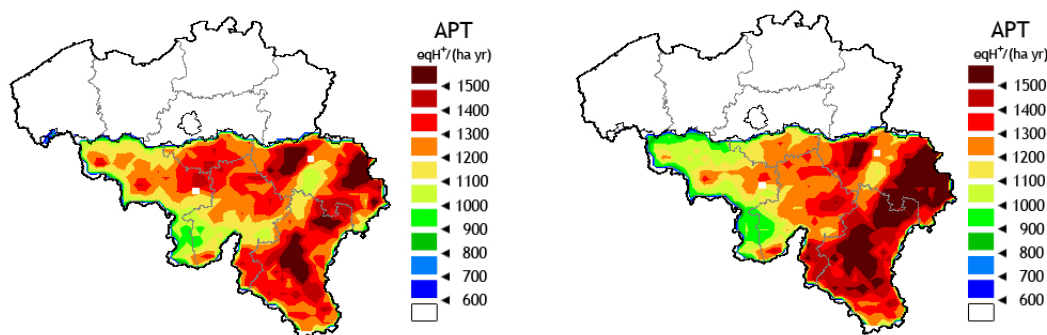


FIGURE 20: Estimation de l'acidité potentielle totale (APT) en Belgique en 2008 (gauche) et 2009 (droite), calculée par notre méthode (en $eqH^+ha^{-1}an^{-1}$).

Composé	Composante	2008	2009
SO_x	sèche	190	159
SO_x	humide	293	220
SO_x	total	483	379
NO_y	sèche	273	261
NO_y	humide	278	235
NO_y	total	551	496
NH_x	sèche	303	372
NH_x	humide	372	355
NH_x	total	675	727
$BC(BC^*)$	sèche	116 (55)	109 (51)
$BC(BC^*)$	humide	822 (351)	604 (238)
$BC(BC^*)$	total	938 (406)	713 (289)
AC^*_{pot}	total	1254	1272

TABLE 3: Moyenne annuelle sur la Wallonie, des SO_x , NO_y et NH_x , des BC (respectivement des BC corrigées pour les apports marins, BC^*) et de l'acidité potentielle totale, pour 2008 et 2009. Tous les résultats sont en $eqH^+ha^{-1}an^{-1}$.

5 Utilisation de données alternatives

5.1 Concentrations du réseau NitroEurope [37]

Dans cette section, nous comparerons les résultats obtenus jusqu'à présent avec la méthode décrite au point 2, avec ceux obtenus en incorporant les résultats du réseau NitroEurope. Une station du réseau NitroEurope est fonctionnelle depuis fin 2006 à Vielsalm, et fournit sur base mensuelle les concentrations dans l'air de NH_3 , de NH_4^+ , de SO_2 , de SO_4^{2-} , de bases cationiques, de chlore, ainsi que de HCl et de HNO_3 . Si l'ajout d'un unique point de mesure avec une résolution temporelle

basse n'améliore pas réellement la disponibilité des données, il permet néanmoins d'obtenir des valeurs de fond pour toute une série de polluants. Nous modifions ainsi notre méthodologie de la sorte : d'une part, nous utilisons les valeurs de fond mensuelles de HNO_3 afin de remplacer la concentration constante de $1\mu g/m^3$ utilisée précédemment. D'autre part, nous conservons les concentrations mesurées de NO_3^- de manière journalière à Bruxelles comme valeur indicatrice de toutes les cases de la grille où la classe "urbaine" d'occupation du sol excède 30%, et utilisons la valeur de fond de Vielsalm pour toutes les autres cases. Enfin, nous conservons de la même manière les concentrations mesurées de NH_3 à Bruxelles pour les cases où les classes "urbaine" ou "agricole" de l'occupation du sol excèdent 30%, et utilisons la valeur de Vielsalm pour les autres cases.

Le dépôt de NH_3 calculé suivant avec ces nouvelles données est donné sur la figure 21. Celle-ci est à comparer avec la figure 14 (gauche). On peut constater que le dépôt d'ammoniac reste essentiellement identique dans le Nord-Ouest de la Région, composé principalement d'environnements urbains et agricoles. A contrario, le dépôt est amoindri au Sud-Est de la Région, soit au-dessus des environnements forestiers et herbeux, qui sont soumis aux concentrations de fond de la station de Vielsalm, globalement beaucoup moins élevées que celles mesurées à Bruxelles ($0.46\mu g/m^3$ en moyenne annuelle contre $2.8\mu g/m^3$ pour Bruxelles en 2008).

Le dépôt de HNO_3 est donné sur la figure 22, et est à comparer avec la figure 15. Le dépôt reste le plus élevé au-dessus des forêts du Sud-Est du pays, mais le dépôt est globalement plus faible avec ces nouvelles données, qu'en considérant une concentration constante de $1\mu g/m^3$. En effet, la concentration moyenne annuelle de HNO_3 mesurée à Vielsalm est de $0.55\mu g/m^3$.

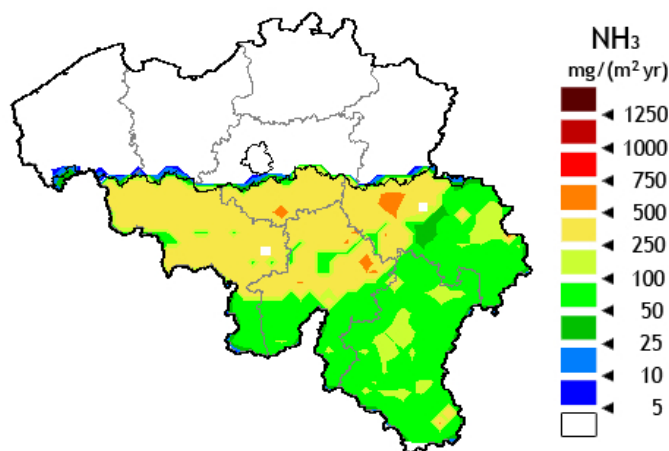


FIGURE 21: Estimation du dépôt sec de NH_3 en Wallonie en 2008, en $mg\ m^{-2}an^{-1}$, calculé en incorporant les données du réseau NitroEurope.

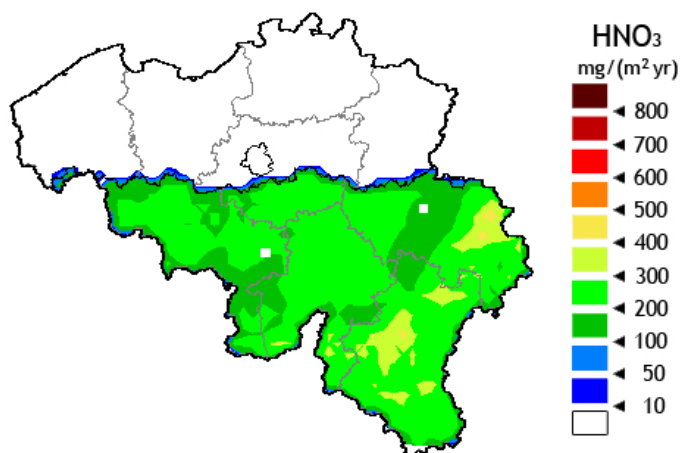


FIGURE 22: Estimation du dépôt sec de HNO_3 en Wallonie en 2008, en $mg\ m^{-2}an^{-1}$, calculé en incorporant les données du réseau NitroEurope.

Les valeurs de dépôt total annuel en moyenne sur la Région sont données dans la table 4, avec et sans données du réseau NitroEurope. Les valeurs humides de dépôt ne sont bien sûr pas altérées par l'incorporation des données NitroEurope mais sont données à titre comparatif. Rappelons encore une fois qu'en 2009, les données de concentration de 2008 sont utilisées pour l'ammoniac, l'ammonium et le nitrate (aux stations de Bruxelles).

On peut voir que le dépôt sec de NO_y diminue de 37 et 31 $eqH^+ha^{-1}an^{-1}$ en 2008 et en 2009, soit de 14 et 12% respectivement. Ceci affecte le dépôt total de NO_y raisonnablement : celui-ci passe de 551 à 514 $eqH^+ha^{-1}an^{-1}$ en 2008 et de 496 $eqH^+ha^{-1}an^{-1}$ à 465 en 2009. Le dépôt de NH_x sec est quant à lui réduit de manière beaucoup plus marquée : il passe de 303 à 151 $eqH^+ha^{-1}an^{-1}$ en 2008 (réduction de 50%) et de 372 à 160 $eqH^+ha^{-1}an^{-1}$ en 2009 (réduction de 57%). Le dépôt total passe lui de 675 à 523 $eqH^+ha^{-1}an^{-1}$ et de 727 à 515 $eqH^+ha^{-1}an^{-1}$ en 2008 et 2009, respectivement. L'utilisation des données NitroEurope revoit donc les totaux de NO_y et de NH_x à la baisse, de par l'utilisation de concentrations de fond. Ceci a pour effet d'augmenter les écarts entre les valeurs de dépôt calculées par notre méthode et par les modèles EMEP et BelEuros, qui fournissaient déjà des valeurs systématiquement plus élevées que notre modèle lorsque les données NitroEurope n'étaient pas utilisées (cf. point 3.3).

Composé	Composante	D_I	D_N	D_I	D_N
		2008	2008	2009	2009
NO_y	sèche	273	236	261	230
NO_y	humide	278	278	235	235
NO_y	total	551	514	496	465
NH_x	sèche	303	151	372	160
NH_x	humide	372	372	355	355
NH_x	total	675	523	727	515

TABLE 4: Comparaison pour 2008 et 2009, entre dépôt sec, humide et total d'azote oxydé (NO_y) et d'azote réduit (NH_x), d'une part calculé par notre modèle n'incorporant pas les données NitroEurope (colonne D_I) et d'autre part calculé par notre modèle incorporant les données du réseau NitroEurope (D_N). Tous les résultats sont en $eqH^+ha^{-1}an^{-1}$.

6 Conclusions

Nous avons développé une méthode de calcul du dépôt sec et humide en Wallonie. Les améliorations par rapport à la méthode précédente pour la modélisation inférentielle du dépôt sec et l'estimation du dépôt humide, incluent le calcul de vitesses de dépôt dépendant du temps et de l'espace pour les gaz et les aérosols, sur base de la météo locale (ALADIN) et de l'occupation du sol (COSW), l'incorporation d'une méthode de kriging modifiée (RIO), et l'utilisation de données de précipitation basées sur les observations radar.

Cette méthode produit des cartes de haute résolution en Wallonie, cohérentes vis-à-vis des tendances de dépôt sur différents écosystèmes. Alors qu'un réseau dense de stations de mesure, combiné à une technique d'interpolation de type kriging modifié, est optimale pour évaluer le dépôt à haute résolution du SO_2 et du NO_2 et fournit les meilleurs résultats, un réseau moins dense combiné avec une méthode d'interpolation simple est suffisante pour décrire le dépôt de polluants variant peu spatialement, comme SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+ . En outre, de telles cartes à haute résolution peuvent être utilisées pour calculer les dépassements des charges critiques en Wallonie avec davantage de détail que ce qu'offrent les modèles LRT.

La principale faiblesse de notre modèle est le manque de données pour l'ammoniac : les données disponibles ne sont pas satisfaisantes et fournissent des estimations grossières de dépôt pour la Wallonie. L'ammonium et le nitrate particuliers (mesurés dans l'air), ainsi que l'acide nitrique, bénéficieraient grandement de données plus précises de concentrations. En outre, les concentrations de 2008 de NO_3^- et de NH_4^+ sont utilisées pour calculer les dépôts de 2009. Des données plus précises et plus spécifiques devraient être utilisées afin de rendre notre méthode entièrement opérationnelle.

En ce qui concerne les comparaisons avec les modèles LRT, la comparaison avec BelEUROS montre que la différence absolue des dépôts totaux annuels sur la Région varie selon le polluant, de même que les tendances spatiales. De manière générale, les dépôts totaux de SO_x , NO_y et NH_x sont en bon accord pour les deux années étudiées ici (1-19%). Pour EMEP, les différences absolues sont faibles pour le SO_x et le NH_x , mais élevées pour le NO_y en raison d'un grand écart entre les dépôts secs d'azote oxydé. En résumé, l'accord entre notre modèle et les modèles LRT est donc relativement bon, ce qui permet de prendre confiance en notre modèle, et ces résultats incitent en outre à poursuivre le calcul du dépôt en suivant cette voie mais en améliorant (entre autres) les données d'entrée.

Enfin, en ce qui concerne l'acidité potentielle totale à proprement parler, celle-ci a été calculée sur base du modèle et comparée pour 2008 et 2009. On a constaté que celle-ci était légèrement plus élevée en moyenne annuelle sur la Région pour 2009 que 2008, en raison du dépôt accru de NH_x et de la diminution globale du dépôt de bases cationiques. Néanmoins, les valeurs de dépôt de 2009 ont été calculées sur base de concentrations de nitrate et d'ammonium de 2008 et celles-ci sont donc moins représentatives. D'une part, l'étude du dépôt sur les années suivantes (2010 et au-delà) permettra d'observer les tendances temporelles et spatiales de celui-ci année après année. D'autre part, la comparaison avec les charges critiques permettra d'évaluer les impacts sur les écosystèmes.

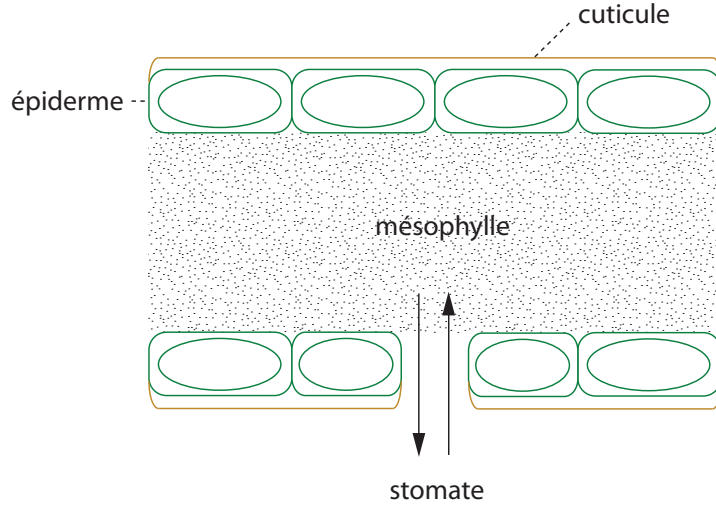


FIGURE 23: Schéma simplifié du tissu d'une feuille.

A Paramétrisation des résistances pour les composés gazeux

A.1 Résistance de surface R_c [2, 18]

Cette résistance est de loin la plus complexe à calculer des trois, et se subdivise en de nombreuses sous-résistances selon le type de couverture au sol. En ce qui concerne les surfaces boisées, nous nous sommes placés sous l'hypothèse de la "grande feuille" [18, 25] fréquemment utilisée dans ce contexte, c'est-à-dire avec une considération réduite de la structure des arbres : les composants additionnels aux feuilles, strates de la canopée, etc. ne sont ainsi pas modélisés.

La résistance de surface ou de couvert R_c dépend de la nature du sol, de la présence de végétation, de l'ouverture relative des stomates des feuilles, etc.

La résistance de surface est paramétrisée selon [2, 18], soit :

$$\frac{1}{R_c} = \frac{1 - F_{st}}{R_{st} + R_m} + \frac{1}{R_{nst}}, \quad (24)$$

où F_{st} est la fraction de blocage stomatal sous des conditions humides (recouvrement des feuilles par l'eau des précipitations ou la rosée), R_{st} est la résistance

stomatique, R_m la résistance mésophylle (soit la résistance du tissu des feuilles). Ces résistances sont bien en série comme le suppose le schéma de la figure 23. En outre, ces deux résistances sont placées en parallèle avec la résistance non-stomatique R_{nst} , soit la résistance de la surface dans le cas où le dépôt s'opère sur le cuticule ou qu'il n'y a pas de couverture végétale. Celle-ci est donnée par :

$$\frac{1}{R_{nst}} = \frac{1}{R_{ac} + R_s} + \frac{1}{R_{cut}}, \quad (25)$$

où R_{ac} est l'éventuelle résistance aérodynamique à l'intérieur la canopée, en série avec la résistance du sol R_s ; ces deux résistances étant elles-mêmes en parallèle avec la résistance cuticulaire R_{cut} , lorsque le dépôt se fait sur les feuilles mais que les stomates sont totalement fermés (la nuit). En l'absence de canopée, R_{st} , R_m , R_{ac} , R_{cut} sont inexistantes. Un aperçu détaillé de la connexion de l'ensembles des résistances est donnée sur la figure 24.

La résistance stomatique R_{st} se calcule à l'aide d'un modèle "deux grandes feuilles" (*two big leaf model*), considérant l'exposition relative des feuilles aux rayons du soleil. La résistance du mésophylle R_m est supposée ici uniquement dépendante de l'espèce chimique, tout comme R_s et R_{cut} . R_{ac} , par contre, ne possède pas de dépendance en le type de polluant.

Nous donnons ci-dessous plus de détails quant à la méthode de calcul des différentes résistances composant la résistance de surface R_c , tout d'abord pour la partie non-stomatique.

Résistance aérodynamique dans la canopée R_{ac}

Celle-ci se calcule comme :

$$R_{ac} = \frac{R_{ac}^0 I_f^{1/4}}{u_*^2}, \quad (26)$$

et ne dépend pas du type de polluant. Dans cette expression, I_f est l'indice foliaire, u_* est la vitesse de friction et R_{ac}^0 est une valeur de référence différant d'un type de canopée à l'autre (et donc selon l'occupation de sol). R_{ac} varie ainsi selon la croissance des feuilles tout au long de l'année et est calculée à partir d'une extrapolation de l'index foliaire dans l'hémisphère nord à partir du premier jour de chaque mois [2, 18]. Notons que dans ce modèle, la hauteur des arbres n'est pas explicitement prise en compte, mais est implicitement incorporée dans la vitesse de friction et dans la valeur de référence R_{ac}^0 . Dans l'expression 26, on peut ainsi voir que la résistance aérodynamique dans la canopée est inversement proportionnelle au carré de la vitesse de friction, c'est-à-dire qu'un vent fort amplifie le dépôt rapidement. A contrario, celle-ci augmente lentement avec l'indice foliaire.

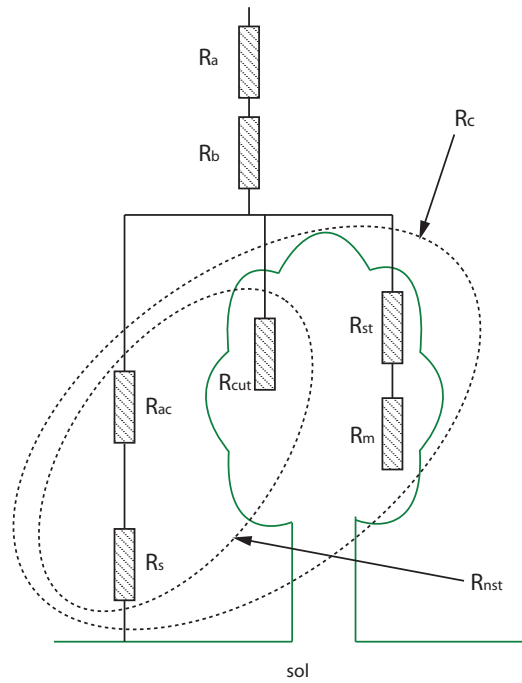


FIGURE 24: Résumé des différentes résistances du modèle (reproduit à partir de [2, 18]). R_a et R_b sont communes à tous les composés et décrivent respectivement le transfert à travers la couche turbulente (et jusque z_0) et la sous-couche quasi-laminaire. S'il n'y a pas de canopée, seule R_s est présente. Si le dépôt se fait dans la canopée mais pas sur les feuilles, R_{ac} et R_s sont à prendre en compte. Si le dépôt s'opère sur les feuilles, soit on considère la résistance des cuticules, soit successivement des stomates et du mésophylle.

Résistance du sol R_s

Les valeurs de la résistance R_s sont tabulées selon que l'on se trouve sur de l'eau, de la glace (dépendant alors en outre de la température), de la neige ou un sol "sec". Pour le SO_2 , l'humidité du sol est très importante et influence grandement l'efficacité du dépôt : une distinction supplémentaire doit alors en outre être faite selon la présence éventuelle de rosée ou d'eau de pluie, ou si le sol est sec.

S'il y a de la neige, les valeurs de R_s sont modifiées par l'incorporation d'une fraction de couverture neigeuse. Néanmoins, en Belgique, la neige reste un phénomène marginal par rapport à d'autres pays. Les détails de l'incorporation des différentes résistances et de la couverture neigeuses peuvent être trouvée dans [2].

Résistance cuticulaire R_{cut}

La résistance cuticulaire varie avec l'humidité de l'air [43]. On exprime celle-ci sous forme de résistance cuticulaire sèche :

$$R_{cut,s} = \frac{R_{cut,s}^0}{e^{0.03H_r} I_f^{1/4} u_*} \quad (27)$$

ou humide :

$$R_{cut,h} = \frac{R_{cut,h}^0}{I_f^{1/2} u_*}. \quad (28)$$

Dans les deux expressions ci-dessus, H_r est l'humidité relative de l'air (en pourcents), et $R_{cut,s}^0$ et $R_{cut,h}^0$ sont des valeurs de référence pour les cas sec et humide respectivement. Ces valeurs de référence sont tabulées pour le dioxyde de soufre. On constate que la résistance cuticulaire sèche diminue lentement lorsque l'indice foliaire augmente. En outre, cette résistance est inversement proportionnelle à la vitesse de friction et elle décroît rapidement (exponentiellement) lorsque l'humidité relative de l'air H_r augmente. En ce qui concerne la résistance cuticulaire humide, celle-ci est inversement proportionnelle à la vitesse de friction et à la racine carré de l'indice foliaire, mais ne possède pas de dépendance en l'humidité relative [44].

En outre, si les températures descendent en-dessous de $-1^\circ C$, les résistances cuticulaire sèche et de sol sec sont multipliées environ par un facteur 2, selon [25, 26]. De plus, s'il y a présence de neige, les valeurs de R_{cut} sont modifiées par l'incorporation d'une fraction de couverture neigeuse, de manière similaire à R_s , mais à la différence près que la neige subsiste beaucoup plus longtemps sur le sol que sur les feuilles.

La partie non-stomatique étant détaillée, nous traitons ci-dessous la partie stomatique de la résistance de la surface, R_c .

Résistance stomatique R_{st} et résistance du mésophylle R_m

Pour ce qui est de la résistance du mésophylle, celle-ci est tabulée en fonction du composé chimique, et ne dépend que de celui-ci.

En ce qui concerne la résistance stomatique, elle se calcule (comme énoncé ci-dessus) grâce à un modèle à "deux grandes feuilles", considérant l'exposition ou non des feuilles au soleil. Son expression pour tous les polluants est donnée par :

$$R_{st} = \frac{1}{\xi(r_{pa})g(T)g(J)g(\mu)D_i/D_{H_2O}} \quad (29)$$

où $\xi(r_{pa})$ est la conductance stomatique de la feuille (sans stress), fonction du rayonnement photosynthétiquement actif, r_{pa} . Les fonctions $g(T)$, $g(J)$ et $g(\mu)$ sont sans dimensions et représentent respectivement les effets de réduction de conductance liés à la température de l'air T , au déficit de pression de vapeur d'eau J , et au potentiel d'eau des feuilles μ . De plus, D_i et D_{H_2O} sont respectivement la diffusivité du polluant i et de la vapeur d'eau.

La conductance stomatique de la feuille (sans stress), $\xi(r_{ap})$ est donnée par [45] :

$$\xi(r_{ap}) = \frac{L_{soleil}}{\eta(r_{pa}^{soleil})} + \frac{L_{ombre}}{\eta(r_{pa}^{ombre})}, \quad (30)$$

où L_{soleil} et L_{ombre} sont respectivement les indices foliaires exposés au soleil ou non, et où r_{pa}^{soleil} et r_{pa}^{ombre} sont les quantités de rayonnement photosynthétiquement actif reçus par les feuilles au soleil et à l'ombre (leurs expressions sont détaillées ci-après). En outre, $\eta(r_{ap})$ désigne la résistance stomatique de la feuille (soit $1/\xi(r_{ap})$), et est donnée par :

$$\eta(r_{ap}) = \eta_{min} \left(1 + \frac{a}{r_{ap}}\right) \quad (31)$$

où η_{min} est la résistance stomatique minimum, et où a est une constante empirique. Cette résistance stomatique est donc égale à une valeur minimum additionnée d'un terme diminuant lorsque le rayonnement photosynthétiquement actif augmente.

L'expression de L_{soleil} dépend de l'angle solaire zénithal θ , et est donnée pour une canopée possédant une distribution angulaires des feuilles sphérique, par [46] :

$$L_{soleil} = 2 \cos \theta (1 - e^{-0.5I_f / \cos \theta}) \quad (32)$$

$$L_{ombre} = I_f - L_{soleil}. \quad (33)$$

Concernant ce sous-modèle à deux grandes feuilles, les expressions de r_{pa}^{soleil} r_{pa}^{ombre} dans 30 sont données par une modification de [46], dans [45]. Pour un rayonnement solaire suffisamment faible ($< 200W/m^2$) ou un couvert possédant un indice foliaire $I_f < 2.5$, on a :

$$r_{pa}^{ombre} = R_{dif} \exp\left\{-\frac{1}{2}I_f^{0.7}\right\} + 0.07R_{dir}(1.1 - 0.1I_f) \exp\{-\cos \theta\} \quad (34)$$

$$r_{pa}^{soleil} = R_{dir} \frac{\cos \phi}{\cos \theta} + r_{pa}^{ombre}, \quad (35)$$

alors que dans tous les autres cas ces grandeurs prennent les valeurs :

$$r_{pa}^{ombre} = f_{dif} \exp\left\{-\frac{1}{2}I_f^{0.8}\right\} + 0.07f_{dir}(1.1 - 0.1I_f) \exp\{-\cos\theta\} \quad (36)$$

$$r_{pa}^{soleil} = f_{dir}^{0.8} \frac{\cos\phi}{\cos\theta} + r_{pa}^{ombre}. \quad (37)$$

Dans les expressions 34 et 36, θ est l'angle solaire zénithal comme précédemment et ϕ est un angle entre le soleil et la feuille (et vaut $\pi/3$ dans le cas d'une distribution angulaire sphérique des feuilles). En outre, f_{dif} et f_{dir} sont les flux descendants de rayonnement visible au-dessus de la canopée, pour le rayonnement diffus et direct respectivement [18, 47].

Les effets de réduction de conductance $g(T)$, $g(J)$ et $g(\mu)$ dans 29 ont les expressions suivantes [48] :

$$g(T) = \frac{T - T_{min}}{T_{opt} - T_{min}} \left[\frac{T_{max} - T}{T_{max} - T_{opt}} \right]^d \quad (38)$$

où $d = \frac{T_{max} - T_{opt}}{T_{opt} - T_{min}}$, T_{min} et T_{max} sont les températures en-dessous et au-dessus desquelles les stomates sont complètement fermés, et T_{opt} est la température à laquelle les stomates ont une ouverture maximale. Ensuite,

$$g(D) = 1 - d_{pv}D \quad (39)$$

où d_{pv} est une constante de déficit de pression de vapeur, et où $D = p_v^*(T) - p_v$ est le déficit de pression de vapeur, c'est-à-dire dans ce contexte, la différence entre la pression de vapeur de saturation à la température de l'air T , soit $p_v^*(T)$, et la pression de vapeur ambiante p_v . Enfin,

$$g(\mu) = \frac{\mu - \mu_1}{\mu_1 - \mu_2}, \quad (40)$$

où μ_1 et μ_2 sont des paramètres propres au potentiel d'eau des feuilles, et où $\mu = -0.72 - 0.0013r_s$; r_s étant l'intensité du rayonnement solaire en W/m^2 . Pour $\mu > \mu_1$, il n'y a pas de stress lié au potentiel hydrique des feuilles et $g(\mu) = 1$.

Pour terminer, touchons un mot sur la fraction de blocage stomatal F_{st} apparaissant dans 24. Celui-ci varie selon la quantité de rayonnement solaire (exprimé en W/m^2) reçu par la surface. On constate expérimentalement que F_{st} joue un rôle minime sous la plupart des conditions météorologiques humides à cause du faible rayonnement solaire qui se traduit par une grande résistance stomatique R_{st} . Néanmoins, des exceptions à cette tendance existent : la rosée du matin, ainsi que l'ensoleillement intense directement après des pluies. Ces cas de figure mèneraient alors normalement à de petites résistances stomatiques, mais les stomates pouvant être obstrués par un film d'eau, la résistance stomatique est alors plus élevée qu'initialement prévu. En résumé, on ne prend F_{st} différent de 0 uniquement lorsque le rayonnement solaire

est d'intensité suffisamment forte et lorsque l'on se trouve dans le cas de canopées humides (pluie ou rosée, basé sur un critère météorologique). L'expression de F_{st} est alors donnée pour des canopées humides, par :

$$F_{st} = 0 \text{ si } r_s \leq 200W/m^2 \quad (41)$$

$$= (r_s - 200)/800 \text{ si } 200 < r_s \leq 600W/m^2 \quad (42)$$

$$= 0.5 \text{ si } r_s > 600W/m^2. \quad (43)$$

B Paramétrisation des termes de collecte pour les aérosols

B.1 Résistance de la surface R_s

Cette résistance dépend de l'efficacité de collecte de la surface et est directement reliée aux différents processus de dépôt des aérosols, mais aussi à la taille des particules, aux propriétés de la surface ainsi qu'aux conditions météorologiques. R_s est paramétrisée ici comme [1] :

$$R_s = \frac{1}{\epsilon_0 u_* G (E_b + E_{im} + E_{in})} \quad (44)$$

où E_b , E_{im} et E_{in} sont respectivement les efficacités de collecte par diffusion brownienne, par impaction et de par interception. ϵ_0 est un facteur empirique constant et G est une correction liée à la fraction de particules qui collent à la surface, par opposition à celles qui rebondissent. En effet, dans le cadre de notre modèle, les particules de plus de $5\mu m$ peuvent rebondir après avoir heurté une surface.

En ce qui concerne la diffusion brownienne, celle-ci semble dépendre du nombre de Schmidt, et la forme suivante est adoptée pour l'efficacité de collecte [1] :

$$E_b = Sc^{-\gamma} \quad (45)$$

où Sc est le nombre de Schmidt, rapport de la viscosité cinématique ν et de la diffusivité de masse D , et où l'exposant γ dépend du type de sol et est généralement compris entre 1/2 et 2/3. Cet exposant est plus élevé pour des surfaces rugueuses (par exemple, des surfaces présentant de la végétation).

Plusieurs formes existent pour décrire l'impaction. Nous avons suivi à nouveau l'étude [1] dans laquelle l'efficacité de collecte³ est exprimée comme :

3. Une discussion sur la forme du terme d'impaction peut également se trouver dans la référence [1].

$$E_{im} = \left(\frac{St}{St + \theta} \right)^\chi. \quad (46)$$

Dans cette expression, χ est fixé à 2 et θ variera avec la classe de sol (LUC). Le paramètre gouvernant le processus d'impaction est le nombre de Stokes, St , donné par $St = V_g u_* / gr$ pour des surfaces végétales (r est le rayon caractéristique des collecteurs qui dépend donc de l'occupation du sol et de l'indice foliaire). Pour des surfaces lisses, $St = V_g u_*^2 / \nu g$. Le nombre de Stokes décrit à quel point les particules réussissent à suivre les lignes de champs du milieu porteur. Plus ce nombre est grand, moins les particules sont aptes à suivre ces lignes, et plus elles risquent de heurter les obstacles de la surface en s'en écartant.

L'interception est le phénomène de collecte décrivant le fait qu'une particule peut passer près d'un obstacle à une distance plus courte que ses dimensions propres, et entrer en collision avec la surface même si elle suit les lignes de champs du milieu porteur (par opposition à l'impaction). On peut trouver une discussion sur la forme de ce terme de collecte dans [1], et il en ressort que ce terme semble toujours dépendre de la taille des particules ainsi que du rayon caractéristique des collecteurs. Le choix des auteurs est alors d'utiliser la forme simple suivante :

$$E_{in} = \frac{1}{2} \left(\frac{d_p}{r} \right)^2 \quad (47)$$

où le rayon caractéristique r varie avec la saison et la classe de sol. Ce choix permet de faire intervenir les variables-clés sans faire intervenir de paramètres trop complexes à déterminer.

Pour terminer, il nous faut préciser la forme du facteur G de rebond dans l'équation 44, intervenant pour les particules plus grandes que $5\mu m$. On ajoute ainsi aux différents facteurs de collecte, un terme additionnel G représentant la fraction de particules qui restent "collées" à la surface [31, 33] :

$$G = \exp(-St^{1/2}), \quad (48)$$

Malheureusement, les connaissances actuelles sur le rebond des particules sont très limitées et il est difficile de décrire ce phénomène plus précisément. Notons enfin que les particules sont supposées ne pas pouvoir rebondir sur une surface humide.

Afin de considérer la croissance possible des aérosols lorsque les conditions météorologiques sont humides, un rayon renormalisé (humide) des particules est également calculé sur base de [34]. Celui-ci dépend du rayon non renormalisé (sec), de l'humidité relative de l'air ainsi que de constantes empiriques.

Bibliographie

- [1] L. Zhang, S. Gong, J. Padro, and L. Barrie. A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmospheric Environment*, 35 :549–560, 2001.
- [2] L. Zhang, J. R. Brook, and R. Vet. A revised parametrization for gaseous dry deposition in air-quality models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3 :2067–2082, 2003.
- [3] W. Ruijrok, C. I. Davidson, and K. W. Nicholson. Dry deposition of particles. *Tellus*, 47 :587–601, 1995.
- [4] M. L. Wesely and B. B. Hicks. A review on current status of knowledge on dry deposition. *Atmospheric Environment*, 34 :2261–2282, 2000.
- [5] A. Petroff, A. Mailliat, M. Amielh, and F. Anselmet. Aerosol dry deposition on vegetative canopies. Part I : Review on present knowledge. *Atmospheric Environment*, 42 :3654–3683, 2008.
- [6] UNECE Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. Manual on methodologies and criteria for mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends. <http://www.rivm.nl/en/themasites/icpmm/manual-and-downloads/manual-english/index.htmlf>, 2004.
- [7] F. Deutsch. Modelling concentrations of airborne primary and secondary PM10 and PM2.5 with the BeEUROS–model in Belgium. *Ecological Modelling*, 217 :230–239, 2008.
- [8] J. Bak. Uncertainties in large scale assessments of critical loads exceedances. *Water, Air and Soil Pollution Focus*, 1 :265–280, 2001.
- [9] R. I. Smith, D. Fowler, and K. R. Bull. Quantifying the scale dependence in estimates of wet and dry deposition and the implication for critical load exceedances. *Studies in Environmental Science*, 64 :175–186, 1995.
- [10] T. Spranger, F. Kunze, Th. Gauger, H. D. Nagel, A. Bleeker, and G. P. J. Draaijers. Critical loads exceedances in Germany and their dependence on the scale of input data. *Water, Air and Soil Pollution Focus*, 1 :335–351, 2001.
- [11] E. Goudenhoofdt and L. Delobbe. Evaluation of radar-gauge merging methods for quantitative precipitations estimates. *Hydrology and Earth System Sciences*, 13 :195–203, 2009.
- [12] O. Brasseur, C. Demuth, and C. Tricot. *Traitement et modélisation des données en matière de pollution atmosphérique. Seconde phase*. Institut Royal Météorologique de Belgique – Ministère de la Région wallonne DGRNE, 2004.

- [13] VMM. CHEMKAR PM10 'hotspots' : Chemische karakterisatie van fijn stof in Vlaanderen 2008-2009. <http://www.vmm.be/pub/rapport-chemkar-pm10/view>, 2010.
- [14] S. Janssen, G. Dumont, F. Fierens, and C. Mensink. Spatial interpolation of air pollution measurements using CORINE land cover data. *Atmospheric Environment*, 42 :4884–4903, 2008.
- [15] G. P. Cressman. An operational objective analysis system. *Monthly Weather Review*, pages 367–374, 1969.
- [16] C. Demuth. Acidité potentielle nette et niveaux critiques en Wallonie, 1995.
- [17] E. H. Isaaks and R. M. Srivastava. *Applied Geostatistics*. Oxford University Press, 1989.
- [18] L. Zhang, M. D. Moran, P. A. Makar, J. R. Brook, and S. Gong. Modelling gaseous dry deposition in AURAMS : a unified regional air-quality modelling system. *Atmospheric Environment*, 36 :537–560, 2002.
- [19] M. Ferm, F. De Santis, and C. Varotsos. Nitric acid measurements in connection with corrosion studies. *Atmospheric Environment*, 39 :6664–6672, 2005.
- [20] B.B. Hicks, D.D. Baldocchi, T.P. Meyers, T.P. Hosker, JR., and D.R. Matt. A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocities from measured quantities. *Water, Air and Soil Pollution*, 36 :311–330, 1987.
- [21] A. Petroff, A. Mailliat, M. Amielh, and F. Anselmet. Aerosol dry deposition on vegetative canopies. Part II : A new modelling approach and applications. *Atmospheric Environment*, 42 :3625–3653, 2008.
- [22] B. B. Hicks and P. S. Liss. Transfer of SO₂ and other reactive gases across the air-sea surface. *Tellus*, 348-354 :28, 1976.
- [23] M. L. Wesely and B. B. Hicks. Some factors that affect the deposition rates of sulfur dioxide and similar gases on vegetation. *Journal of Air Pollution Control Association*, 1110-1117 :27, 1977.
- [24] R. B. Stull. *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Kluwer Academic Publishers, 1988.
- [25] M. L. Wesely. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmospheric Environment*, 23 :1293–1304, 1989.
- [26] J. W. Erisman, A. Van Pul, and G. P. Wyers. Parametrization of surface resistance for the quantification of atmospheric deposition of acidifying pollutants and ozone. *Atmospheric Environment*, 28 :2595–2607, 1994.

- [27] C. R. Flechard, D. Fowler, M. A. Sutton, and J. N. Cape. A dynamic chemical model of bi-directional ammonia exchange between semi-natural vegetation and the atmosphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 125 :2611–2641, 1999.
- [28] M. A. Sutton, J. K. Burkhardt, D. Guerin, E. Nemitz, and D. Fowler. Development of resistance models to describe measurements of bi-directional ammonia surface-atmosphere exchange. *Atmospheric Environment*, 32 :473–480, 1998.
- [29] I. Trebs, L. L. Lara, L. M. M. Zeri, L. V. Gatti, P. Artaxo, R. Dlugi, J. Slalina, M. O. Andreae, and F. X. Meixner. Dry and wet deposition of inorganic nitrogen compounds to a tropical pasture site (Rondônia, Brazil). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6 :447–469, 2006.
- [30] L. Zhang, L. P. Wright, and W. A. H. Asman. Bi-directional air-surface exchange of atmospheric ammonia : A review of measurements and a development of a big-leaf model for applications in regional-scale air-quality models. *Journal of Geophysical Research*, 115 :D20310, 2010.
- [31] W.G.N. Slinn. Predictions for particle deposition to vegetative canopies. *Atmospheric Environment*, 16 :1785–1794, 1982.
- [32] E. Cunningham. On the velocity of steady fall of spherical particles through fluid medium. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, containing papers of a mathematical and physical character*, 83 :357, 1910.
- [33] F. Giorgi. Dry deposition velocities of atmospheric aerosols as inferred by applying a particle dry deposition parametrization to a general circulation model. *Tellus*, 40B :23–41, 1988.
- [34] H. E. Gerber. Relative humidity parametrization of the Navy aerosol model (NAM), NRL Rep. 8956. *National Research Laboratory, Washington DC*, 1985.
- [35] G. P. J. Draaijers, E. P. Van Leeuwen, C. Potma, W. A. J. Van Pul, and J. W. Erisman. Mapping base cation deposition in Europe on a 10x20 km grid. *Water, Air and Soil Pollution*, 85 :2389–2394, 1995.
- [36] M. A. Sutton, C. Milford, U. Dragosits, C. J. Place, R. J. Singles, R.I. Smith, C. E. R. Pitcairn, D. Fowler, J. Hill, H. M. ApSimon, C. Ross, R. Hill, S. C. Jarvis, B. F. Pain, V. C. Phillips, R. Harrison, D. Moss, J. Webb, S. E. Espenhahn, D. S. Lee, J. Hornung, M. and Ullyett, K. R. Bull, B. A. Emmett, J. Lowe, and G. P. Wyers. Dispersion, deposition and impacts of atmospheric ammonia : quantifying local budgets and spatial variability. *Environmental Pollution*, 102 :349–361, 1998.
- [37] C. R. Flechard, E. Nemitz, R. I. Smith, D. Fowler, A. T. Vermeulen, A. Bleeker, J. W. Erisman, D. Simpson, L. Zhang, Y. S. Tang, and M. A. Sutton. Dry deposition of reactive nitrogen to european ecosystems : a comparison of inferential

- models across the NitroEurope network. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11 :2703–2728, 2011.
- [38] B. K. Eder and R. L. Dennis. On the use of scavenging ratios for the inference of surface-level concentrations and subsequent dry deposition of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} and K^{+} . *Water, Air and Soil Pollution*, 52 :197–216, 1990.
- [39] L. Zhang, R. Vet, A. Wiebe, C. Mihele, B. Sukloff, E. Chan, M.D. Moran, and S. Iqbal. Characterization of the size-segregated water-soluble inorganic ions at eight canadian rural sites. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8 :7133–7151, 2008.
- [40] G. J. M. Velders, E. S. de Waal, J. A. van Jaarsveld, and J. F. de Ruiter. The RIVM-MNP contribution to the evaluation of the EMEP unified (eulerian) model. [http://http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/500037002.html](http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/500037002.html), 2003.
- [41] D. Schwede, L. Zhang, R. Vet, and G. Lear. An intercomparison of the deposition models used in the CASTNET and CAPMoN networks. *Atmospheric Environment*, 45 :1337–1346, 2011.
- [42] C. R. Flechard, E. Nemitz, R. I. Smith, D. Fowler, A. T. Vermeulen, A. Bleeker, J. W. Erisman, D. Simpson, L. Zhang, Y. S. Tang, and M. A. Sutton. Dry deposition of reactive nitrogen to European ecosystems : a comparison of inferential models across the NitroEurope network. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11 :2703–2728, 2011.
- [43] J. W. Erisman, B. G. van Elzakker, M. G. Mennen, J. Hogenkamp, E. Zwart, L. van den Beld, F. G. Römer, R. Bobbink, G. Heil, M. Raessen, J. H. Duyzer, H. Verhage, G. P. Wyers, R. P. Otjes, and J. J. Möls. The Elspeetsche Veld experiment on surface exchange of trace gases : Summary of results. *Atmospheric Environment*, 28 :487–496, 1994.
- [44] L. Zhang, J. R. Brook, and R. Vet. On ozone dry deposition - with emphasis on non-stomatal uptake and wet canopies. *Atmospheric Environment*, 36 :4787–4799, 2002.
- [45] L. Zhang, M. D. Moran, and J.R. Brook. A comparison of models to estimate in-canopy photosynthetically active radiation and their influence on canopy stomatal resistance. *Atmospheric Environment*, 35 :4463–4470, 2001.
- [46] J. M. Norman. Simulation of microclimates. In : Hatfield, J.L. Thompson, I.J. (Eds.). *Biometeorology in Integrated Pest Management*. Academic Press, New York., pages 65–99, 1982.
- [47] A. Weiss and J. M. Norman. Partitioning solar radiation into direct and diffuse visible and near infrared components. *Agricultural and Forest Meteorology*, 34 :205–214, 1985.

- [48] J. Brook, L. Zhang, D. Franco, and J. Padro. Description and evaluation of a model of deposition velocities for routine estimates of air pollutant dry deposition over North America, Part I : Model development. *Atmospheric Environment*, 33 :5037–5052, 1999.